

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 976 034**

51 Int. Cl.:

H01M 4/134	(2010.01)	H01M 4/1395	(2010.01)
H01M 4/133	(2010.01)		
H01M 4/131	(2010.01)		
H01M 4/36	(2006.01)		
H01M 4/587	(2010.01)		
H01M 4/48	(2010.01)		
H01M 4/38	(2006.01)		
H01M 4/62	(2006.01)		
H01M 4/139	(2010.01)		
H01M 10/052	(2010.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.07.2020** **PCT/KR2020/009793**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.02.2021** **WO21025349**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2020** **E 20850162 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2024** **EP 3968406**

54 Título: **Electrodo negativo, método de producción del mismo y batería secundaria que comprende el mismo**

30 Prioridad:

05.08.2019 KR 20190095020

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.07.2024

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;
KIM, JE YOUNG;
LEE, YONG JU;
YOO, JUNG WOO;
SHIN, SUN YOUNG;
KIM, YE LIN y
KIM, TAE GON

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 976 034 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

Electrodo negativo, método de producción del mismo y batería secundaria 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 10-2019-0095020, presentada el 5 de agosto de 2019.

Campo técnico

15 La presente invención se refiere a un electrodo negativo, a un método de producción del mismo y a una batería secundaria que comprende el mismo.

Antecedentes de la técnica

20 Recientemente, en respuesta a la rápida difusión de dispositivos electrónicos que usan baterías, tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles y vehículos eléctricos, está aumentando rápidamente la demanda de baterías secundarias que tengan un tamaño pequeño, un peso liviano y una capacidad relativamente alta. En particular, las baterías secundarias de litio han estado en el centro de atención como fuente de energía de accionamiento para dispositivos portátiles debido a su peso liviano y alta densidad de energía. Por consiguiente, se han realizado continuamente esfuerzos de investigación y desarrollo para mejorar el rendimiento de las baterías secundarias de litio.

30 La batería secundaria de litio generalmente comprende 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 el electrodo positivo y el electrodo negativo, puede formarse una capa de material activo que comprende un material activo de electrodo positivo o un material activo de electrodo negativo sobre un colector de corriente. En general, como materiales activos de electrodo positivo en el electrodo positivo se usan óxidos metálicos que contienen litio, tales como LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , y similares, y como materiales activos de electrodo negativo en el electrodo negativo se usan materiales activos a base de carbono, materiales activos a base de silicio, y similares.

35 Entre los materiales activos de electrodo negativo, los materiales activos a base de silicio han atraído gran atención porque su capacidad es aproximadamente 10 veces mayor que la de los materiales activos a base de carbono y tienen la ventaja de que incluso un electrodo delgado es capaz de lograr una alta densidad de energía debido a su alta capacidad. Sin embargo, los materiales activos negativos a base de silicio no se han usado habitualmente debido a que presentan el problema de que se produce una expansión volumétrica debido a la carga y descarga, las partículas de material activo se agrietan/dañan por la expansión volumétrica y, por consiguiente, se degradan las características de vida útil.

40 En particular, en el caso de los materiales activos a base de silicio, la expansión/contracción volumétrica que se produce debido a la carga y descarga conduce a la desconexión eléctrica entre los materiales activos y, por tanto, el litio puede no intercarse/desintercarse sin problemas hacia/desde los materiales activos a base de silicio, lo que provoca una rápida degradación de la vida útil de los materiales activos a base de silicio.

50 Por tanto, existe la necesidad de desarrollar una batería secundaria que tenga características de vida útil mejoradas y al mismo tiempo logre una alta capacidad y una alta densidad de energía del material activo a base de silicio.

55 La publicación de patente coreana sin examinar n.º 10-2017-0074030 se refiere a un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio, a un método de preparación del mismo y a una batería secundaria de litio que comprende el mismo y divulga un material activo de electrodo negativo que comprende un material compuesto de silicio-carbono poroso, pero existe una limitación a la hora de resolver los problemas descritos anteriormente.

60 El documento KR 2015 0121694 A describe un electrodo negativo que comprende una aleación de silicio (Si), un grafito, SWCNT, un espesante y un aglutinante (SBR).

Documentos de la técnica anterior**Bibliografía de patentes**

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

Divulgación**Problema técnico**

La presente invención se refiere a proporcionar un electrodo negativo en el que se usen tanto un material activo a base de silicio como un material activo a base de carbono, en el que se use una cantidad específica de agregados de nanotubos de carbono de pared simple y, por tanto, pueda mantenerse la conexión eléctrica entre los materiales activos incluso cuando se produce una expansión/contracción volumétrica debido a la carga y descarga del material activo y se mejoren las características de vida útil de un electrodo negativo y de una batería secundaria.

La presente invención también se refiere a proporcionar un método de producción del electrodo negativo descrito anteriormente.

La presente invención también se refiere a proporcionar una batería secundaria que comprenda el electrodo negativo descrito anteriormente.

Solución técnica

Un aspecto de la presente invención proporciona un electrodo negativo que comprende: 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 que comprende un material activo de electrodo negativo que contiene un material activo a base de silicio, que comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un óxido a base de silicio y un material compuesto de silicio-carbono, y un material activo a base de carbono, un aglutinante y agregados de nanotubos de carbono de pared simple, en el que los agregados de nanotubos de carbono de pared simple están comprendidos a de 0,05 partes en peso a 0,37 partes en peso basado en 100 partes en peso del material activo a base de silicio en la capa de material activo de electrodo negativo, tal como se define adicionalmente en las reivindicaciones.

Otro aspecto de la presente invención proporciona un método de producción de un electrodo negativo, que comprende las etapas de: añadir y mezclar un material activo de electrodo negativo que comprende un material activo a base de silicio y un material activo a base de carbono, un aglutinante, agregados de nanotubos de carbono de pared simple y primera carboximetilcelulosa que tiene un peso molecular promedio en peso de 800.000 a 1.600.000 en un primer disolvente y preparar una suspensión de electrodo negativo; y recubrir un colector de corriente de electrodo negativo con la suspensión de electrodo negativo y secar la suspensión de electrodo negativo, en el que los agregados de nanotubos de carbono de pared simple se mezclan a de 0,05 a 0,37 partes en peso basado en 100 partes en peso del material activo a base de silicio.

Todavía otro aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria que comprende: el electrodo negativo descrito anteriormente; un separador interpuesto entre el electrodo negativo y un electrodo positivo; y un electrolito.

Efectos ventajosos

Un electrodo negativo según la presente invención comprende un material activo de electrodo negativo que comprende un material activo a base de silicio y un material activo a base de carbono y comprende una cantidad específica de agregados de nanotubos de carbono de pared simple. La cantidad específica de los agregados de nanotubos de carbono de pared simple puede formar una red conductora estable en una capa de material activo de electrodo negativo debido a su larga longitud de fibra y alta conductividad y, por tanto, puede mantenerse la conexión eléctrica entre los materiales activos incluso cuando el material activo de electrodo negativo se expande/contrae volumétricamente debido a la carga y descarga, dando como resultado una mejora en las características de vida útil del electrodo negativo y de una batería secundaria.

Modos de la invención

La terminología proporcionada en el presente documento se usa simplemente con el propósito de describir realizaciones particulares y no se pretende que sea limitativa de la presente invención. Se pretende que las formas en singular “un”, “una” y “el/la” incluyan también las formas en plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Debe entenderse que los términos “incluir”, “que incluye”, “comprender”, “que comprende”, “tener” y/o “que tiene”, cuando se usan en el presente documento, especifican la presencia de características, números enteros, etapas, operaciones, elementos, componentes y/o combinaciones de los mismos indicados, pero no excluyen la presencia o adición de una o más características, números enteros, etapas, operaciones, elementos, componentes y/o combinaciones de los mismos.

En la presente invención, un diámetro de partícula promedio (D_{50}) puede definirse como un diámetro de partícula

correspondiente al 50 % del volumen acumulado en una curva de distribución del diámetro de partícula. El diámetro de partícula promedio (D_{50}) puede medirse usando, por ejemplo, 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 puede producir un resultado que tiene alta reproducibilidad y alta resolución.

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

<Electrodo negativo>

La presente invención proporciona un electrodo negativo, específicamente un electrodo negativo para una batería secundaria de litio.

El electrodo negativo según la presente invención comprende: 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 que comprende un material activo de electrodo negativo que contiene un material activo a base de silicio, que comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un óxido a base de silicio y un material compuesto de silicio-carbono, y un material activo a base de carbono, un aglutinante y agregados de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT), y los agregados de SWCNT están comprendidos a de 0,05 partes en peso a 0,37 partes en peso basado en 100 partes en peso del material activo a base de silicio en la capa de material activo de electrodo negativo.

Generalmente, el material activo de electrodo negativo se expande/contrae volumétricamente debido a la carga y descarga del material activo de electrodo negativo y, por consiguiente, se produce un cortocircuito eléctrico entre los materiales activos en contacto entre sí, provocando una rápida degradación de la vida útil del electrodo negativo. En el electrodo negativo según la presente invención, cuando se usa el material activo de electrodo negativo que comprende el material activo a base de silicio y el material activo a base de carbono como componente, se usa una cantidad específica de agregados de SWCNT. Los agregados de SWCNT pueden tener una longitud de fibra larga y alta conductividad y pueden formar una red conductora que permite mantener la conexión eléctrica entre los materiales activos en la capa de material activo de electrodo negativo. Por consiguiente, el electrodo negativo según la presente invención puede continuar manteniendo la conexión eléctrica entre el material activo a base de silicio y/o el material activo a base de carbono incluso cuando el material activo de electrodo negativo se expande/contrae volumétricamente debido a la red conductora formada por los agregados de SWCNT, dando como resultado una mejora significativa en las características de vida útil del electrodo negativo y de la batería secundaria.

Además, dado que el electrodo negativo según la presente invención comprende una cantidad específica de agregados de SWCNT en la capa de material activo de electrodo negativo, es posible formar de manera estable y suficiente una red conductora, mejorando de ese modo las características de vida útil del electrodo negativo, y es posible impedir la degradación de la eficiencia debido a reacciones secundarias provocadas por la adición excesiva de los agregados de SWCNT.

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, como colector de corriente de electrodo negativo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono calcinado, cobre o acero inoxidable cuya superficie se ha tratado con carbono, níquel, titanio, plata o similares, una aleación de aluminio-cadmio, o similares.

El colector de corriente de electrodo negativo normalmente puede tener un grosor de 3 a 500 μm .

El colector de corriente de electrodo negativo puede tener irregularidades finas formadas sobre una superficie del mismo para aumentar la adhesión 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 lámina, una hoja, una red, un material poroso, una espuma, un material textil no tejido, y similares.

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 comprende: un material activo de electrodo negativo que comprende un material activo a base de silicio y un material activo a base de carbono; un aglutinante de electrodo negativo; y agregados de SWCNT.

El material activo de electrodo negativo puede comprender el material activo a base de silicio y el material activo a base de carbono y puede mejorar tanto las características de capacidad como las características de ciclo del electrodo negativo hasta niveles excelentes.

El material activo a base de silicio comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un óxido a base de silicio y un material compuesto de silicio-carbono en vista de minimizar o admitir de manera apropiada la

expansión/contracción volumétrica provocada por la carga y descarga de silicio.

El óxido a base de silicio puede ser un compuesto representado por la fórmula química 1 a continuación.

5 [Fórmula química 1]



10 En la fórmula química 1, M indica al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Li, Mg y Al, y pueden satisfacerse $0 \leq x \leq 4$ y $0 \leq y \leq 2$.

15 En la fórmula química 1, SiO_2 (en el caso de $x=0$ e $y=2$ en la fórmula química 1) no reacciona con los iones de litio y, por tanto, no almacena litio. Por tanto, es preferible que y esté dentro del intervalo descrito anteriormente. Específicamente, en la fórmula química 1, y puede satisfacer $0,5 \leq y \leq 1,5$ en vista de garantizar la estabilidad estructural del material activo.

20 En la fórmula química 1, M puede estar comprendido en vista de reducir la razón de la fase irreversible del óxido a base de silicio (por ejemplo, SiO_2) y aumentar la eficiencia del material activo y puede comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Li, Mg y Al, y preferiblemente comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Li y Mg.

25 El material compuesto de silicio-carbono puede formarse aleando mecánicamente un material a base de carbono con silicio (Si). Por ejemplo, el material compuesto de silicio-carbono puede ser un material compuesto que comprende una pluralidad de partículas de silicio y un material a base de carbono dispersado entre la pluralidad de partículas de silicio, o puede comprender silicio y un material a base de carbono formado sobre una parte o la totalidad de la superficie del silicio. En un material compuesto de silicio-carbono de este tipo, puede dispersarse un material a base de carbono en el silicio que tiene baja conductividad y, por tanto, puede impartirse una alta conductividad al material compuesto.

30 El material a base de carbono puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbono amorfo y carbono cristalino. El carbono amorfo puede prepararse mediante tratamiento térmico de brea de alquitrán de hulla, brea de petróleo, diversos tipos de materiales orgánicos, y similares. El carbono cristalino puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en grafito, carbono blando, carbono duro, negro de carbono y microperlas de mesocarbono (MCMB). Preferiblemente, el material a base de carbono puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbono amorfo, grafito natural y grafito artificial.

35 El material compuesto de silicio-carbono puede comprender silicio y un material a base de carbono en una razón en peso de 20:80 a 65:35 y preferiblemente de 30:70 a 50:50. Es preferible que la razón en peso esté dentro del intervalo descrito anteriormente en vista de admitir de manera adecuada la expansión volumétrica provocada por la carga y descarga de silicio e impedir la degradación de la eficiencia inicial provocada por una cantidad excesiva del material a base de carbono.

40 El material activo a base de silicio puede tener un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de $1 \mu m$ a $15 \mu m$ y preferiblemente de $3 \mu m$ a $11 \mu m$, en vista de garantizar la estabilidad estructural del material activo durante la carga y descarga, mantener adicionalmente la conexión eléctrica cuando se usa en combinación con los agregados de SWCNT, impedir un problema de aumento del nivel de expansión/contracción volumétrica cuando el diámetro de partícula se vuelve excesivamente grande e impedir un problema de degradación de la eficiencia inicial debido a un diámetro de partícula excesivamente bajo.

45 El material activo a base de carbono puede impartir características de ciclo o un rendimiento de vida útil de la batería excelentes al electrodo negativo o a la batería secundaria según la presente invención.

50 Específicamente, el material activo a base de carbono puede comprender al menos uno seleccionado 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 comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en grafito artificial y grafito natural.

55 El material activo a base de carbono puede tener un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de $5 \mu m$ a $35 \mu m$ y preferiblemente de $15 \mu m$ a $25 \mu m$, en vista de garantizar la estabilidad estructural durante la carga y descarga y reducir las reacciones secundarias con una disolución de electrolito.

60 Específicamente, el material activo de electrodo negativo usa preferiblemente tanto el material activo a base de silicio como el material activo a base de carbono en vista de mejorar tanto las características de capacidad como las características de ciclo. Específicamente, el material activo de electrodo negativo comprende el material activo a base de silicio y el material activo a base de carbono en una razón en peso de 1:99 a 30:70 y preferiblemente de 10:90 a 20:80. Es preferible que la razón en peso esté dentro del intervalo descrito anteriormente en vista de mejorar

tanto las características de capacidad como las características de ciclo. Además, cuando la razón en peso está dentro del intervalo descrito anteriormente, los agregados de SWCNT que se describirán más adelante pueden formar un nivel apropiado de red conductora en la capa de material activo de electrodo negativo, mejorando de ese modo tanto las características de vida útil como las características de eficiencia.

El material activo de electrodo negativo puede estar comprendido a del 70 % en peso al 99 % en peso y preferiblemente del 80 % en peso al 98 % en peso en la capa de material activo de electrodo negativo.

El aglutinante se usa para mejorar el rendimiento de la batería al mejorar la adhesión entre la capa de material activo de electrodo negativo y el colector de corriente de electrodo negativo y, por ejemplo, puede comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(acrilonitrilo), poli(metacrilato de metilo), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa reciclada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polímero de propileno, poli(ácido acrílico), un monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho fluorado y materiales en los que el hidrógeno se sustituye por Li, Na, Ca o similares, o puede comprender diversos copolímeros de los mismos.

El aglutinante de electrodo negativo puede estar comprendido a del 0,5 % en peso al 10 % en peso y preferiblemente del 0,7 % en peso al 5 % en peso en la capa de material activo de electrodo negativo.

El agregado de SWCNT puede ser una estructura secundaria formada mediante la agregación de dos o más monómeros de nanotubos de carbono de pared simple (a continuación en el presente documento denominados "monómeros de SWCNT"). Específicamente, el agregado de SWCNT puede ser una estructura secundaria formada mediante la agregación de la totalidad o una parte de dos o más monómeros de SWCNT para formar un tipo haz.

El monómero de SWCNT es un tipo de nanotubo de carbono que tiene una pared cilíndrica simple y tiene forma de fibra. El monómero de SWCNT puede tener una lámina de grafito en forma de un cilindro que tiene un diámetro de tamaño nanométrico y puede tener una estructura de enlace sp^2 . El monómero de SWCNT puede tener una longitud de fibra larga porque no se produce la rotura cuando se hace crecer un tubo y puede tener un grado de grafitización y una conductividad elevados en comparación con un nanotubo de carbono de pared múltiple (MWCNT). Sin embargo, cuando el monómero de SWCNT está comprendido en la capa de material activo de electrodo negativo de forma independiente, existe un problema porque, incluso cuando se forma una red conductora que ayuda a la conexión eléctrica entre los materiales activos de electrodo negativo en el electrodo negativo, la red conductora puede desconectarse fácilmente mediante el procedimiento de laminación del electrodo para la producción del electrodo o la red conductora no puede mantenerse sin problemas debido a la expansión volumétrica provocada por la carga y descarga del material activo a base de silicio.

Por consiguiente, el electrodo negativo según la presente invención comprende agregados de SWCNT que tienen una longitud de fibra larga y excelente conductividad en la capa de material activo de electrodo negativo, formando de ese modo una red conductora estable entre los materiales activos de electrodo negativo en la capa de material activo de electrodo negativo. Por tanto, incluso cuando el material activo de electrodo negativo, en particular, el material activo a base de silicio, se expande/contrae volumétricamente durante la carga y descarga, los agregados de SWCNT pueden mantener la red conductora entre los materiales activos de electrodo negativo y, por tanto, puede impedirse el cortocircuito eléctrico provocado por la carga y descarga, puede mantenerse sin problemas la intercalación/desintercalación de litio y pueden mejorarse las características de vida útil del electrodo negativo o de la batería secundaria hasta un nivel significativamente alto. Además, en la presente invención, se usa un agregado de SWCNT, en el que se agregan monómeros de SWCNT, y es preferible que pueda formarse una red conductora estable en el electrodo negativo en comparación con el caso de usar el monómero de SWCNT de forma independiente.

Los agregados de SWCNT están comprendidos a de 0,05 partes en peso a 0,37 partes en peso basado en 100 partes en peso del material activo a base de silicio en la capa de material activo de electrodo negativo.

Cuando los agregados de SWCNT están comprendidos a menos de 0,05 partes en peso basado en 100 partes en peso del material activo a base de silicio en la capa de material activo de electrodo negativo, no es posible impedir suficientemente el cortocircuito eléctrico que se produce debido a la expansión/contracción volumétrica durante la carga y descarga del material activo a base de silicio y puede no formarse suficientemente una red conductora, de modo que pueden degradarse las características de vida útil del electrodo negativo. Cuando los agregados de SWCNT están comprendidos a más de 0,37 partes en peso basado en 100 partes en peso del material activo a base de silicio en la capa de material activo de electrodo negativo, la agregación que se produce debido a la adición excesiva de agregados de SWCNT y la intensificación de reacciones secundarias con la disolución de electrolito debido a un aumento de los sitios activos pueden dar como resultado la degradación de la eficiencia y la degradación del rendimiento de vida útil.

Preferiblemente, los agregados de SWCNT pueden estar comprendidos a de 0,12 a 0,25 partes en peso basado en 100 partes en peso del material activo a base de silicio en la capa de material activo de electrodo negativo. Es

preferible que el contenido esté dentro del intervalo descrito anteriormente en vista de formar suficientemente y sin problemas la red conductora entre los materiales activos de electrodo negativo e impedir la degradación de la eficiencia y la degradación del rendimiento de vida útil debido a las reacciones secundarias con la disolución de electrolito.

Los agregados de SWCNT pueden tener un diámetro promedio de 3 nm a 20 nm, preferiblemente de 5 nm a 10 nm y más preferiblemente de 7,5 nm a 9,5 nm. Es preferible que el diámetro promedio esté dentro del intervalo descrito anteriormente en vista de formar de manera estable la red conductora en el electrodo negativo mediante los agregados de SWCNT en los que se agregan de manera apropiada los monómeros de SWCNT. Además, en vista del contenido descrito anteriormente de los agregados de SWCNT, cuando los agregados de SWCNT tienen un diámetro promedio dentro del intervalo descrito anteriormente, puede estar presente una cantidad suficiente de agregados de SWCNT en el electrodo negativo y, por tanto, puede formarse una red conductora uniforme y suficiente en el electrodo negativo.

En esta memoria descriptiva, el diámetro promedio de los agregados de SWCNT se mide de la siguiente manera. Se diluye 1.000x en agua una disolución (que comprende un contenido de sólidos del 1 % en peso basado en el peso total de la disolución) obtenida mediante la adición de agregados de SWCNT y carboximetilcelulosa (CMC) en una razón en peso de 40:60 a agua. Se deja caer 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 mediante el equipo de TEM (H-7650 fabricado por Hitachi High-Tech Corporation) y se mide el diámetro promedio de los agregados de SWCNT.

Los agregados de SWCNT pueden tener una longitud promedio de 3 μm a 20 μm , preferiblemente de 5 μm a 15 μm y más preferiblemente de 7,8 μm a 8,8 μm . Es preferible que la longitud promedio de los agregados de SWCNT esté dentro del intervalo descrito anteriormente en vista de mejorar la conexión eléctrica entre los materiales activos debido a la longitud de fibra larga del agregado de SWCNT. Además, en vista del contenido descrito anteriormente de los agregados de SWCNT, cuando los agregados de SWCNT tienen un diámetro promedio dentro del intervalo descrito anteriormente, puede estar presente una cantidad suficiente de agregados de SWCNT en el electrodo negativo y, por tanto, puede formarse una red conductora uniforme y suficiente en el electrodo negativo.

En esta memoria descriptiva, la longitud promedio de los agregados de SWCNT se mide de la siguiente manera. Se diluye 1.000x en agua una disolución (que comprende un contenido de sólidos del 1 % en peso basado en el peso total de la disolución) obtenida mediante la adición de agregados de SWCNT y carboximetilcelulosa (CMC) en una razón en peso de 40:60 a agua. Después de eso, se filtran 20 ml de la disolución diluida a través de un filtro y se seca el filtro a través del cual se filtran los agregados de SWCNT. Se toman cien imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) del filtro seco, se mide la longitud de los agregados de SWCNT usando un programa ImageJ y se define un valor promedio de la longitud medida como longitud promedio de los agregados de SWCNT.

Los agregados de SWCNT pueden tener una relación de aspecto promedio de 300 a 1.500, preferiblemente de 700 a 1.200 y más preferiblemente de 900 a 1.020. Es preferible que la relación de aspecto promedio de los agregados de SWCNT esté dentro del intervalo descrito anteriormente en vista de mantener de manera estable la red conductora mediante los agregados de SWCNT sin que se dañe por la laminación del electrodo o la expansión volumétrica del material activo de electrodo negativo. Además, en vista del contenido descrito anteriormente de los agregados de SWCNT, cuando los agregados de SWCNT tienen una relación de aspecto promedio dentro del intervalo descrito anteriormente, puede estar presente una cantidad suficiente de agregados de SWCNT en el electrodo negativo y, por tanto, puede formarse una red conductora uniforme y suficiente en el electrodo negativo. La relación de aspecto promedio de los agregados de SWCNT puede definirse como "longitud promedio de los agregados de SWCNT/diámetro promedio de los agregados de SWCNT".

Los agregados de SWCNT pueden prepararse mediante la agregación o aglomeración de dos o más monómeros de SWCNT. Específicamente, los agregados de SWCNT pueden prepararse añadiendo y mezclando dos o más monómeros de SWCNT en una disolución de material conductor que comprende un espesante y un disolvente (por ejemplo, agua destilada). En particular, cuando se usa carboximetilcelulosa que tiene un peso molecular promedio en peso de 350.000 a 750.000 y preferiblemente de 450.000 a 600.000 como espesante, es más preferible obtener agregados de SWCNT que satisfagan el efecto descrito anteriormente. La disolución de material conductor que comprende los agregados de SWCNT puede añadirse a una suspensión de electrodo negativo usada en la producción de la capa de material activo de electrodo negativo.

Los agregados de SWCNT pueden estar comprendidos a del 0,008 % en peso al 0,055 % en peso y preferiblemente del 0,015 % en peso al 0,035 % en peso en la capa de material activo de electrodo negativo. Es preferible que el contenido esté dentro del intervalo descrito anteriormente en vista de formar una red conductora estable mediante la dispersión uniforme de los agregados de SWCNT en el electrodo negativo e impedir el cortocircuito eléctrico entre los materiales activos de electrodo negativo.

La capa de material activo de electrodo negativo puede comprender además un espesante.

Como espesante, puede usarse carboximetilcelulosa o similar, y específicamente pueden usarse dos o más tipos de carboximetilcelulosa que tienen pesos moleculares promedio en peso diferentes. Por ejemplo, el espesante puede comprender al menos una de entre primera carboximetilcelulosa que tiene un peso molecular promedio en peso de 800.000 a 1.600.000 y segunda carboximetilcelulosa que tiene un peso molecular promedio en peso de 350.000 a 750.000.

El espesante puede comprender primera carboximetilcelulosa que tiene un peso molecular promedio en peso de 800.000 a 1.600.000 y segunda carboximetilcelulosa que tiene un peso molecular promedio en peso de 350.000 a 750.000. Dado que se usan la primera carboximetilcelulosa y la segunda carboximetilcelulosa que tienen pesos moleculares diferentes, puede mejorarse la dispersibilidad del material activo de electrodo negativo, del aglutinante, de los agregados de SWCNT y similares en el electrodo negativo hasta un nivel alto. Específicamente, la segunda carboximetilcelulosa puede permitir que los agregados de SWCNT en los que se agregan los monómeros de SWCNT se formen a un nivel apropiado y permitir que los agregados de SWCNT se dispersen uniformemente en el electrodo negativo y, por tanto, puede formarse una red conductora estable. Además, la primera carboximetilcelulosa puede permitir que otros componentes, tales como el material activo de electrodo negativo, el aglutinante y similares, además de los agregados de SWCNT, se dispersen sin problemas en el electrodo negativo.

La primera carboximetilcelulosa puede tener un peso molecular promedio en peso de 800.000 a 1.600.000, preferiblemente de 900.000 a 1.500.000 y más preferiblemente de 1.000.000 a 1.200.000. Cuando el peso molecular promedio en peso de la primera carboximetilcelulosa está dentro del intervalo descrito anteriormente, pueden mejorarse la dispersibilidad y las propiedades de recubrimiento de los componentes en la capa de material activo de electrodo negativo hasta un nivel excelente. Además, la primera carboximetilcelulosa que tiene el peso molecular promedio en peso dentro del intervalo descrito anteriormente puede permitir que la suspensión de electrodo negativo para formar la capa de material activo negativo tenga un nivel apropiado de viscosidad y, por tanto, es ventajosa en vista de mejorar la procesabilidad.

La segunda carboximetilcelulosa puede tener un peso molecular promedio en peso de 350.000 a 750.000 y preferiblemente de 450.000 a 600.000. Es preferible que el peso molecular promedio en peso de la segunda carboximetilcelulosa esté dentro del intervalo descrito anteriormente en vista de permitir la formación de los agregados de SWCNT que son ventajosos para formar la red conductora al agregarse los monómeros de SWCNT a un nivel apropiado, dispersar uniformemente los agregados de SWCNT en la capa de material activo de electrodo negativo y mejorar la conductividad y las características de vida útil del material activo de electrodo negativo.

La primera carboximetilcelulosa y la segunda carboximetilcelulosa pueden estar comprendidas en una razón en peso de 12:1 a 100:1 y preferiblemente de 20:1 a 50:1 en la capa de material activo de electrodo negativo. El material activo de electrodo negativo, el aglutinante y los agregados de SWCNT en la capa de material activo de electrodo negativo pueden dispersarse a un nivel alto y los agregados de SWCNT pueden formarse para que tengan un grado de agregación apropiado, formando de ese modo una red conductora estable y suficiente.

El espesante puede estar comprendido a del 0,5 % en peso al 5 % en peso y preferiblemente del 1,5 % en peso al 3,5 % en peso en la capa de material activo de electrodo negativo. Es preferible que el contenido esté dentro del intervalo descrito anteriormente en vista de dispersar uniformemente los componentes en la capa de material activo de electrodo negativo.

<Método de producción del electrodo negativo>

Además, la presente invención proporciona un método de producción de un electrodo negativo, específicamente, un método de producción de un electrodo negativo para una batería secundaria de litio. El método de producción del electrodo negativo puede ser el método de producción del electrodo negativo descrito anteriormente.

Específicamente, el método de producción del electrodo negativo según la presente invención comprende las etapas de: añadir y mezclar un material activo de electrodo negativo que comprende un material activo a base de silicio y un material activo a base de carbono, un aglutinante, agregados de SWCNT y primera carboximetilcelulosa que tiene un peso molecular promedio en peso de 800.000 a 1.600.000 en un primer disolvente y preparar una suspensión de electrodo negativo; y recubrir un colector de corriente de electrodo negativo con la suspensión de electrodo negativo y secar la suspensión de electrodo negativo, en el que los agregados de SWCNT se mezclan a de 0,05 a 0,37 partes en peso basado en 100 partes en peso del material activo a base de silicio.

En el método de producción del electrodo negativo según la presente invención, el material activo de electrodo negativo que comprende el material activo a base de silicio y el material activo a base de carbono se usa junto con una cantidad específica de agregados de SWCNT, y se forma una red conductora que mantiene la conexión eléctrica incluso cuando los agregados de SWCNT se expanden/contraen volumétricamente debido a la carga y descarga del material activo de electrodo negativo y, por tanto, pueden mejorarse las características de vida útil del electrodo negativo.

El método de producción del electrodo negativo según la presente invención comprende añadir y mezclar un

material activo de electrodo negativo que comprende un material activo a base de silicio y un material activo a base de carbono, un aglutinante de electrodo negativo, agregados de SWCNT y primera carboximetilcelulosa que tiene un peso molecular promedio en peso de 800.000 a 1.600.000 en un primer disolvente y preparar una suspensión de electrodo negativo.

El material activo de electrodo negativo comprende el material activo a base de silicio y el material activo a base de carbono. Específicamente, en vista de mejorar tanto las características de capacidad como las características de ciclo, el material activo de electrodo negativo puede comprender el material activo a base de silicio y el material activo a base de carbono en una razón en peso de 1:99 a 30:70 y preferiblemente de 10:90 a 20:80.

El material activo de electrodo negativo puede estar comprendido a del 70 % en peso al 99 % en peso y preferiblemente del 80 % en peso al 98 % en peso basado en el peso total del contenido de sólidos de la suspensión de electrodo negativo.

Otras características del material activo de electrodo negativo pueden ser las mismas que las del material activo de electrodo negativo comprendido en el electrodo negativo descrito anteriormente.

El aglutinante puede estar comprendido a del 0,5 % en peso al 10 % en peso y preferiblemente del 0,7 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total del contenido de sólidos de la suspensión de electrodo negativo.

Otras características del aglutinante pueden ser las mismas que las del aglutinante comprendido en el electrodo negativo descrito anteriormente.

El agregado de SWCNT puede ser una estructura secundaria formada mediante la agregación de dos o más monómeros de SWCNT (a continuación en el presente documento denominados "monómeros de SWCNT").

Los agregados de SWCNT se añaden y mezclan en el primer disolvente a de 0,05 a 0,37 partes en peso y preferiblemente de 0,12 a 0,25 partes en peso basado en 100 partes en peso del material activo a base de silicio. Es preferible que el contenido de los agregados de SWCNT esté dentro del intervalo descrito anteriormente en vista de formar suficientemente y sin problemas la red conductora entre los materiales activos de electrodo negativo mediante los agregados de SWCNT e impedir la degradación de la eficiencia y la degradación del rendimiento de vida útil debido a las reacciones secundarias con la disolución de electrolito.

Los agregados de SWCNT pueden prepararse en forma de agregados mediante la agregación previa y la dispersión de los monómeros de SWCNT en la disolución de material conductor y luego la adición al primer disolvente. Específicamente, los agregados de SWCNT pueden prepararse mezclando los monómeros de SWCNT con una disolución de material conductor que comprende segunda carboximetilcelulosa que tiene un peso molecular promedio en peso de 350.000 a 750.000 y un segundo disolvente, y la disolución de material conductor puede añadirse al primer disolvente. Los monómeros de SWCNT pueden agregarse a un nivel apropiado en la disolución de material conductor para formar agregados de SWCNT y, al mismo tiempo, dispersarse en la disolución de material conductor. Cuando los agregados de SWCNT se añaden al primer disolvente en forma de la disolución de material conductor, pueden formarse agregados de SWCNT que tienen un grado de agregación y una longitud deseados y, por tanto, puede formarse la red conductora que ayuda a la conexión eléctrica entre los materiales activos a un nivel suficiente y estable.

La segunda carboximetilcelulosa puede tener un peso molecular promedio en peso de 350.000 a 750.000 y preferiblemente de 450.000 a 600.000. La segunda carboximetilcelulosa que tiene el peso molecular promedio en peso en el intervalo descrito anteriormente puede permitir la agregación del monómero de SWCNT a un nivel apropiado y permitir que los agregados de SWCNT formados se dispersen sin problemas en la disolución. Los agregados de SWCNT formados de la manera anterior pueden formar una red conductora que tiene un nivel alto de efecto de mejora de la vida útil en la capa de material activo de electrodo negativo.

El mezclado del monómero de SWCNT y la disolución de material conductor puede realizarse, por ejemplo, mediante tratamiento ultrasónico. El tratamiento ultrasónico descrito anteriormente puede realizarse durante de 6 a 18 horas para la formación sin problemas de los agregados de SWCNT y la dispersión en la disolución.

Los monómeros de SWCNT y la segunda carboximetilcelulosa pueden mezclarse en una razón en peso de 20:80 a 60:40 y preferiblemente de 30:70 a 50:50. Es preferible que la razón en peso esté dentro del intervalo descrito anteriormente en vista de agregar los monómeros de SWCNT a un nivel apropiado y dispersar sin problemas los agregados de SWCNT formados a partir de los mismos en la disolución de material conductor.

Los monómeros de SWCNT pueden añadirse a del 0,2 % en peso al 1 % en peso y preferiblemente del 0,3 % en peso al 0,6 % en peso basado en el peso total del contenido de sólidos de la disolución de material conductor. Es preferible que el contenido esté dentro del intervalo descrito anteriormente en vista de dispersar uniformemente los agregados de SWCNT formados a partir de los monómeros de SWCNT en la disolución de material conductor y mezclar los agregados de SWCNT y los materiales activos de electrodo negativo a un nivel constante cuando se

prepara la suspensión de electrodo negativo.

En la disolución de material conductor, el segundo disolvente puede comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en agua destilada, etanol, metanol y alcohol isopropílico, y preferiblemente comprende agua destilada.

La disolución de material conductor puede añadirse al primer disolvente. Es decir, la disolución de material conductor puede usarse como disolución previa a la dispersión para preparar los agregados de SWCNT, y la disolución de material conductor puede añadirse como tal en la suspensión de electrodo negativo para convertirse en un componente de la suspensión de electrodo negativo.

El contenido de sólidos de la disolución de material conductor puede ser del 0,5 % en peso al 2 % en peso y preferiblemente del 0,6 % en peso al 1,5 % en peso basado en el peso total de la disolución. Es preferible que el contenido esté dentro del intervalo descrito anteriormente en vista de lograr una viscosidad adecuada para formar una capa de material activo incluso cuando la disolución de material conductor se añade a la suspensión de electrodo negativo.

Los agregados de SWCNT pueden estar comprendidos a del 0,008 % en peso al 0,055 % en peso y preferiblemente del 0,015 % en peso al 0,035 % en peso basado en el peso total del contenido de sólidos de la suspensión de electrodo negativo. Es preferible que el contenido esté dentro del intervalo descrito anteriormente en vista de formar la red conductora mediante los agregados de SWCNT a un nivel constante en el electrodo negativo cuando se produce el electrodo negativo mediante la dispersión uniforme de los agregados de SWCNT en la suspensión de electrodo negativo e impedir el cortocircuito eléctrico entre los materiales activos hasta un nivel alto.

El diámetro promedio, la longitud promedio, la relación de aspecto promedio y otras características de los agregados de SWCNT pueden ser los mismos que los de los agregados de SWCNT descritos anteriormente.

La primera carboximetilcelulosa puede tener un peso molecular promedio en peso de 800.000 a 1.600.000, preferiblemente de 900.000 a 1.500.000 y más preferiblemente de 1.000.000 a 1.200.000. La primera carboximetilcelulosa que tiene el intervalo de peso molecular promedio en peso puede añadirse al primer disolvente y, por tanto, puede prepararse una suspensión de electrodo negativo que tiene un nivel apropiado de viscosidad y propiedad de recubrimiento y puede mejorarse la dispersibilidad del material activo de electrodo negativo, del aglutinante y similares.

La primera carboximetilcelulosa puede estar comprendida a del 0,2 % en peso al 5 % en peso y preferiblemente del 0,5 % en peso al 2 % en peso basado en el peso total del contenido de sólidos de la suspensión de electrodo negativo. Es preferible que el contenido esté dentro del intervalo descrito anteriormente en vista de mejorar adicionalmente la propiedad de recubrimiento de la suspensión de electrodo negativo.

Cuando los agregados de SWCNT están comprendidos en la disolución de material conductor y se añaden al primer disolvente, la primera carboximetilcelulosa y la segunda carboximetilcelulosa pueden mezclarse en una razón en peso de 12:1 a 100:1 y preferiblemente de 20:1 a 50:1 en la suspensión de electrodo negativo. Cuando la primera carboximetilcelulosa y la segunda carboximetilcelulosa se usan en la razón en peso dentro del intervalo descrito anteriormente, es preferible porque pueden lograrse sin problemas la formación y la dispersión de los agregados de SWCNT mediante la segunda carboximetilcelulosa y, al mismo tiempo, la primera carboximetilcelulosa puede permitir que los componentes en la suspensión de electrodo negativo se dispersen a un nivel constante. Además, cuando la primera carboximetilcelulosa y la segunda carboximetilcelulosa se usan en la razón en peso en el intervalo descrito anteriormente, pueden mejorarse adicionalmente la propiedad de recubrimiento y la procesabilidad de la suspensión de electrodo negativo.

El primer disolvente puede comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en agua destilada, etanol, metanol y alcohol isopropílico, y preferiblemente comprende agua destilada.

El contenido de sólidos de la suspensión de electrodo negativo puede oscilar desde el 40 % en peso hasta el 60 % en peso y preferiblemente desde el 45 % en peso hasta el 55 % en peso. Es preferible que el contenido esté dentro del intervalo descrito anteriormente en vista de mejorar la propiedad de recubrimiento y la procesabilidad de la suspensión de electrodo negativo.

El método de producción del electrodo negativo según la presente invención comprende recubrir el colector de corriente de electrodo negativo con la suspensión de electrodo negativo y secar la suspensión de electrodo negativo.

Como colector de corriente de electrodo negativo, puede usarse sin limitación cualquier colector de corriente de electrodo negativo habitualmente usado en el campo de las baterías secundarias de litio y puede ser, por ejemplo, el mismo que el colector de corriente de electrodo negativo descrito anteriormente.

Para el recubrimiento y el secado de la suspensión de electrodo negativo, puede usarse sin limitación cualquier

método habitualmente usado en el campo de las baterías secundarias de litio.

<Batería secundaria>

- 5 La presente invención proporciona una batería secundaria, específicamente una batería secundaria de litio, que comprende el electrodo negativo descrito anteriormente.

10 Específicamente, la batería secundaria según la presente invención comprende: el electrodo negativo descrito anteriormente; un electrodo positivo dispuesto para estar orientado hacia el electrodo negativo; un separador interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo; y un electrolito.

El electrodo positivo puede comprender 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.

- 15 El colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que no provoque ningún cambio químico en la batería y tenga alta conductividad. Específicamente, como colector de corriente de electrodo positivo pueden usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono calcinado, cobre o acero inoxidable cuya superficie se ha tratado con carbono, níquel, titanio, plata o similares, una aleación de aluminio-cadmio, o similares.

20 El colector de corriente de electrodo positivo normalmente puede tener un grosor de 3 a 500 μm .

25 El colector de corriente de electrodo positivo puede tener irregularidades finas formadas sobre una superficie del mismo para aumentar la adhesión de un 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 lámina, una hoja, una red, un material poroso, una espuma, un material textil no tejido, y similares.

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

- 30 El material activo de electrodo positivo puede comprender un compuesto que permite la intercalación y la desintercalación reversibles de litio, específicamente un óxido compuesto de litio-metal de transición que comprende litio y al menos un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobalto, manganeso y aluminio, y preferiblemente un óxido compuesto de litio-metal de transición que comprende litio y metales de transición que comprenden níquel, cobalto y manganeso.

35 Más específicamente, el óxido compuesto de litio-metal de transición puede ser un óxido a base de litio-manganeso (por ejemplo, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , etc.), un óxido a base de litio-cobalto (por ejemplo, LiCoO_2 , etc.), un óxido a base de litio-níquel (por ejemplo, LiNiO_2 , etc.), un óxido a base de litio-níquel-manganeso (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (donde $0 < Y < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ (donde $0 < Z < 2$), etc.), un óxido a base de litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Co}_{Y1}\text{O}_2$ (donde $0 < Y1 < 1$), etc.), un óxido a base de litio-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{LiCo}_{1-Y2}\text{Mn}_{Y2}\text{O}_2$ (donde $0 < Y2 < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Co}_{Z1}\text{O}_4$ (donde $0 < Z1 < 2$), etc.), un óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$ (donde $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r1 < 1$, $p+q+r1=1$), $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$ (donde $0 < p1 < 2$, $0 < q1 < 2$, $0 < r2 < 2$, $p1+q1+r2=2$), etc.) o un óxido de litio-níquel-cobalto-metal de transición (M) (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{Ms}_2)\text{O}_2$ (donde M se selecciona del grupo que consiste en Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg y Mo, y $p2$, $q2$, $r3$ y $s2$ son las fracciones atómicas respectivas de los elementos que son independientes entre sí, y $0 < p2 < 1$, $0 < q2 < 1$, $0 < r3 < 1$, $0 < s2 < 1$, $p2+q2+r3+s2=1$), etc.), que pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos. Entre los enumerados anteriormente, en vista de aumentar las características de capacidad y la estabilidad de la batería, el óxido compuesto de litio-metal de transición puede ser LiCoO_2 , LiMnO_2 , 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.) o 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.). Además, teniendo en cuenta que los tipos y la razón de contenido de los elementos que constituyen el óxido compuesto de litio-metal de transición se controlan para conseguir un efecto de mejora notable, 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, que pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos.

55 El material activo de electrodo positivo puede estar comprendido a 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 teniendo en cuenta que se muestre suficientemente la capacidad del material activo de electrodo positivo.

- 60 La capa de material activo de electrodo positivo puede comprender además un aglutinante y/o un material conductor además del material activo de electrodo positivo descrito anteriormente.

65 El aglutinante sirve para ayudar en la unión entre un material activo y un material conductor y en la unión a un colector de corriente. Específicamente, el aglutinante puede comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un

terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno y caucho fluorado, y preferiblemente comprende poli(fluoruro de vinilideno).

5 El aglutinante puede estar comprendido a 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 vista de garantizar suficientemente la unión del material activo de electrodo positivo a los demás componentes.

10 El material conductor puede usarse para impartir conductividad a una batería secundaria y mejorar la conductividad de la misma, y no está particularmente limitado siempre que no provoque ningún cambio químico y tenga conductividad. Específicamente, el material conductor puede comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en grafito tal como grafito natural, grafito artificial, o similares; un material a base de negro de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico, o similares; una fibra conductora tal como fibras de carbono, fibras metálicas, o similares; un tubo conductor tal como nanotubos de carbono o similares; fluorocarbono; un polvo metálico tal como polvo de aluminio, 15 polvo de níquel, o similares; una fibra corta monocristalina conductora que consiste en óxido de zinc, titanato de potasio, o similares; un óxido metálico conductor tal como óxido de titanio o similares; y un derivado de polifenileno, y preferiblemente comprende negro de carbono en vista de mejorar la conductividad.

20 El material conductor puede estar comprendido a 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 vista de garantizar suficientemente la conductividad eléctrica.

25 La capa de material activo de electrodo positivo puede tener un grosor de 30 μm a 400 μm y preferiblemente de 50 μm a 110 μm .

El electrodo positivo puede producirse aplicando una suspensión de electrodo positivo que comprende un material activo de electrodo positivo y, opcionalmente, el aglutinante, el material conductor y un disolvente para formar una suspensión de electrodo positivo sobre el colector de corriente de electrodo positivo, seguido de secado y prensado con rodillo.

30 El disolvente para formar una suspensión de electrodo positivo puede comprender un disolvente orgánico tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP) o similar y puede usarse en una cantidad adecuada para lograr la viscosidad preferible cuando están comprendidos el material activo de electrodo positivo y, opcionalmente, el aglutinante y el material conductor. Por ejemplo, el disolvente para formar una suspensión de electrodo positivo puede estar comprendido en 35 la suspensión de electrodo positivo de modo que la cantidad del contenido de sólidos que comprende el material activo de electrodo positivo y, opcionalmente, el aglutinante y el material conductor oscile desde el 50 % en peso hasta el 95 % en peso y preferiblemente desde el 70 % en peso hasta el 90 % en peso.

40 El separador sirve para separar el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporcionar un paso para la migración de iones de litio, y puede usarse sin limitación cualquier separador usado como separador en una batería secundaria de litio típica. En particular, se prefiere un separador que muestre baja resistencia a la migración de iones de un electrolito y tenga una excelente capacidad de impregnación por el electrolito. Específicamente, como separador, puede usarse una película polimérica porosa, por ejemplo, una película polimérica porosa fabricada de un polímero a base de poliolefina tal como un polímero de etileno, un polímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un 45 copolímero de etileno/hexeno, un copolímero de etileno/metacrilato, o similares, o una estructura apilada que tiene dos o más capas de los mismos. Además, como separador, puede usarse un material textil no tejido poroso habitual, por ejemplo, un material textil no tejido fabricado de fibra de vidrio, fibra de poli(tereftalato de etileno) o similar de alto punto de fusión. Adicionalmente, con el fin de garantizar la resistencia al calor o la resistencia mecánica, como separador puede usarse un separador recubierto que comprende un componente cerámico o un material polimérico 50 y opcionalmente tiene una estructura de una sola capa o de múltiples capas.

Los ejemplos del electrolito usado en la presente invención comprenden 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 masa fundida, y similares, que pueden usarse en la producción de una 55 batería secundaria, pero la presente invención no se limita a los mismos.

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

60 Como disolvente orgánico, puede usarse sin particular limitación cualquier disolvente orgánico siempre que pueda servir como medio a través del cual puedan migrar los iones implicados en una reacción electroquímica de la batería. Específicamente, el disolvente orgánico puede ser: un disolvente a base de éster tal como acetato de metilo, acetato de etilo, γ -butirolactona, ϵ -caprolactona, o similares; un disolvente a base de éter tal como dibutil éter, tetrahidrofurano, o similares; un disolvente a base de cetona tal como ciclohexanona o similar; un disolvente a base de hidrocarburo aromático tal como benceno, fluorobenceno, o similares; un disolvente a base de carbonato tal como carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de metiletilo (MEC), carbonato de 65 etilmetilo (EMC), carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), o similares; un disolvente a base de

alcohol tal como alcohol etílico, alcohol isopropílico, o similares; un nitrilo tal como R-CN (R es un grupo hidrocarburo C2-C20 con una estructura lineal, ramificada o cíclica y puede comprender un doble enlace, un anillo aromático o un enlace éter) o similar; una amida tal como dimetilformamida o similar; dioxolano tal como 1,3-dioxolano o similar; o sulfolano. Entre los enumerados anteriormente, se prefiere el disolvente a base de carbonato, y se prefiere más una mezcla de un compuesto a base de carbonato cíclico con alta conductividad iónica y alta permitividad (por ejemplo, EC, PC, etc.) y un compuesto a base de carbonato lineal con baja viscosidad (por ejemplo, EMC, DMC, DEC, etc.), que puede aumentar el rendimiento de carga/descarga de la batería. En este caso, cuando se usa una mezcla obtenida mezclando el compuesto a base de carbonato cíclico y el compuesto a base de carbonato lineal en una razón en volumen de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:9, puede mostrarse un excelente rendimiento de la disolución de electrolito.

Como sal de litio, puede usarse sin particular limitación cualquier compuesto siempre que proporcione los iones de litio usados en la batería secundaria de litio. Específicamente, la sal de litio puede ser LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, o similares. La sal de litio se usa preferiblemente a una concentración de 0,1 a 2,0 M. Cuando la concentración de la sal de litio está dentro del intervalo descrito anteriormente, el electrolito tiene niveles apropiados de conductividad y viscosidad y, por tanto, puede mostrarse un excelente rendimiento del electrolito y los iones de litio pueden migrar eficazmente.

La batería secundaria puede producirse mediante un método de producción convencional de una batería secundaria, es decir, interponiendo un separador entre el electrodo negativo descrito anteriormente y el electrodo positivo e inyectando una disolución de electrolito.

La batería secundaria según la presente invención es útil en el campo de los dispositivos portátiles tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles, cámaras digitales y similares y vehículos eléctricos tales como vehículos híbridos eléctricos (VHE) y similares y, en particular, se usa preferiblemente como batería que constituye 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 comprende la batería secundaria descrita anteriormente como celda unitaria.

Un módulo de batería de tamaño mediano a grande de este tipo se aplica preferiblemente como fuente de alimentación para un dispositivo que requiere alto rendimiento y alta capacidad, tal como vehículos eléctricos, vehículos híbridos eléctricos, un sistema para almacenar energía eléctrica, y similares.

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá en detalle con referencia a los ejemplos de modo que los expertos en la técnica puedan llevar a cabo fácilmente la presente invención. Sin embargo, la presente invención puede realizarse de varias formas diferentes y, por tanto, no se limita a los ejemplos descritos en el presente documento.

Ejemplos

Ejemplo 1: Producción de electrodo negativo

<Preparación de disolución de material conductor>

Se añadió segunda carboximetilcelulosa (peso molecular promedio en peso (M_w): 500.000) a agua y luego se añadieron monómeros de SWCNT a la segunda carboximetilcelulosa de manera que la razón en peso de los monómeros de SWCNT y la segunda carboximetilcelulosa era de 40:60 para preparar una disolución de material conductor. Se dispersó la disolución de material conductor y se agitó durante 12 horas usando un dispersor ultrasónico para preparar un agregado de SWCNT, que es una estructura secundaria en la que se aglomeraron o agregaron los monómeros de SWCNT.

Los agregados de SWCNT y la segunda carboximetilcelulosa estaban comprendidos en la disolución de material conductor preparada anteriormente, y los agregados de SWCNT estaban comprendidos al 0,4 % en peso y la segunda carboximetilcelulosa estaba comprendida al 0,6 % en peso, basado en el peso total del contenido de sólidos de la disolución de material conductor. El contenido de sólidos de la disolución de material conductor era del 1 % en peso basado en el peso total de la disolución.

<Producción de electrodo negativo>

Se preparó una mezcla de un material activo a base de silicio (por ejemplo, SiO , un diámetro de partícula promedio (D_{50}): 5 μm) y un material activo a base de carbono (por ejemplo, grafito natural, un diámetro de partícula promedio (D_{50}): 20 μm) en una razón en peso de 15:85 como material activo de electrodo negativo.

Se añadieron el material activo de electrodo negativo, caucho de estireno-butadieno (SBR) que sirve como aglutinante, la disolución de material conductor preparada anteriormente y la primera carboximetilcelulosa (peso molecular promedio en peso (M_w): 1.100.000) a agua que sirve como primer disolvente para preparar una

suspensión de electrodo negativo.

El material activo de electrodo negativo, los agregados de SWCNT en la disolución de material conductor, el aglutinante de electrodo negativo, la primera carboximetilcelulosa y la segunda carboximetilcelulosa en la disolución de material conductor estaban comprendidos en una razón en peso de 97,95:0,02:1:1:0,03 en la suspensión de electrodo negativo (contenido de sólidos: 50 % en peso). Los agregados de SWCNT estaban comprendidos en una razón en peso de 0,14 partes en peso basado en 100 partes en peso del material activo a base de silicio en la suspensión de electrodo negativo.

Se aplicó la suspensión de electrodo negativo en una cantidad de carga de 3 mAh/cm² sobre una superficie de un colector de corriente de cobre (grosor: 15 µm) como colector de corriente de electrodo negativo, se prensó con rodillo y 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 (grosor: 57 µm, área: 1,4875 cm² y forma circular) según el ejemplo 1.

Ejemplos 2 a 7 y ejemplos comparativos 1 a 4: Producción de electrodos negativos

Se produjeron los electrodos negativos según los ejemplos 2 a 6 y los ejemplos comparativos 2 a 4 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque una suspensión de electrodo negativo o una composición en el electrodo negativo se ajustó tal como se muestra en la tabla 1 a continuación.

Se produjo un electrodo negativo en el ejemplo 7 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó un material compuesto de silicio-carbono (material compuesto de Si-C) (diámetro de partícula promedio (D₅₀): 10 µm) en lugar del material activo a base de silicio (SiO) en el ejemplo 1. El material compuesto de silicio-carbono es un material compuesto en el que se dispersa un material a base de carbono entre el silicio (Si). El material a base de carbono comprende grafito y carbono amorfo en una razón en peso de 2:1. El material compuesto de silicio-carbono comprende silicio y el material a base de carbono en una razón en peso de 40:60.

Se produjo un electrodo negativo en el ejemplo comparativo 1 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron monómeros de MWCNT en lugar de los monómeros de SWCNT a una disolución de material conductor.

[Tabla 1]

	Material activo de electrodo negativo		Agregado de CNT			Aglutinante		Primera carboximetil-celulosa		Segunda carboximetil-celulosa	
	Razón en peso de material activo a base de carbono y material activo a base de silicio	Cantidad (% en peso)	Tipo	Cantidad (% en peso)	Cantidad basada en 100 partes en peso de material activo a base de silicio (partes en peso)	Tipo	Cantidad (% en peso)	Peso molecular promedio en peso (M _w)	Cantidad (% en peso)	Peso molecular promedio en peso (M _w)	Cantidad (% en peso)
Ejemplo 1	85:15	97,95	Agregado de SWCNT	0,02	0,14	SBR	1	1.100.000	1	500.000	0,03
Ejemplo 2	85:15	97,875	Agregado de SWCNT	0,05	0,34	SBR	1	1.100.000	1	500.000	0,075
Ejemplo 3	85:15	97,975	Agregado de SWCNT	0,01	0,07	SBR	1	1.100.000	1	500.000	0,015
Ejemplo 4	85:15	97,95	Agregado de SWCNT	0,02	0,14	SBR	1	1.100.000	1	400.000	0,03
Ejemplo 5	85:15	97,95	Agregado de SWCNT	0,02	0,14	SBR	1	1.100.000	1	700.000	0,03

Ejemplo 6	85:15	97,95	Agregado de SWCNT	0,02	0,14	SBR	1	1.100.000	1	1.100.000	0,03
Ejemplo 7	85:15	97,95	Agregado de SWCNT	0,02	0,14	SBR	1	1.100.000	1	500.000	0,03
Ejemplo comparativo 1	85:15	97,95	Agregado de MWCNT	0,02	0,14	SBR	1	1.100.000	1	500.000	0,03
Ejemplo comparativo 2	85:15	97,9875	Agregado de SWCNT	0,005	0,03	SBR	1	1.100.000	1	500.000	0,0075
Ejemplo comparativo 3	85:15	97,85	Agregado de SWCNT	0,06	0,41	SBR	1	1,100.000	1	500.000	0,09
Ejemplo comparativo 4	0:100	97,95	Agregado de SWCNT	0,02	0,02	SBR	1	1.100.000	1	500.000	0,03

Ejemplo experimental 1: Medición del diámetro promedio, la longitud promedio y la relación de aspecto promedio de los agregados de CNT

- 5 Se midieron el diámetro promedio, la longitud promedio y la relación de aspecto promedio de los agregados de CNT (agregados de SWCNT o agregados de MWCNT).

Se midieron el diámetro promedio, la longitud promedio y la relación de aspecto promedio de los agregados de CNT con los siguientes métodos, y los resultados de la medición se muestran en la tabla 2 a continuación.

10 1) Diámetro promedio

Se midió el diámetro promedio de los agregados de CNT con el siguiente método. Se diluyeron 1.000x en agua cada una de las disoluciones de material conductor preparadas en los ejemplos 1 a 7 y los ejemplos comparativos 1 a 4. Se dejó caer 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 mediante el equipo de TEM (H7650 fabricado por Hitachi High-Tech Corporation) y se midió el diámetro promedio de los agregados de CNT.

20 2) Longitud promedio

Se midió la longitud promedio de los agregados de CNT con el siguiente método. Se diluyeron 1.000x en agua cada una de las disoluciones de material conductor preparadas en los ejemplos 1 a 7 y los ejemplos comparativos 1 a 4. Después de eso, se filtraron 20 ml de la disolución diluida a través de un filtro y se secó el filtro a través del cual se filtraron los agregados de SWCNT. Se tomaron cien imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) del filtro seco, se midió la longitud de los agregados de SWCNT usando un programa ImageJ y se definió el valor promedio de la longitud medida como longitud promedio de los agregados de SWCNT.

30 3) Relación de aspecto promedio

Se definió la relación de aspecto promedio de los agregados de CNT como "longitud promedio de los agregados de SWCNT/diámetro promedio de los agregados de SWCNT".

[Tabla 2]

	Agregado de CNT			
	Tipo	Diámetro promedio (nm)	Longitud promedio (μm)	Relación de aspecto promedio
Ejemplo 1	Agregado de SWCNT	8,1	8,2	1012
Ejemplo 2	Agregado de SWCNT	8,5	8,1	953
Ejemplo 3	Agregado de SWCNT	8,3	8,6	1036

Ejemplo 4	Agregado de SWCNT	7,3	7,6	1041
Ejemplo 5	Agregado de SWCNT	10,5	9,1	867
Ejemplo 6	Agregado de SWCNT	13,1	12,6	962
Ejemplo 7	Agregado de SWCNT	8,1	8,2	1012
Ejemplo comparativo 1	Agregado de MWCNT	20,1	2,4	119
Ejemplo comparativo 2	Agregado de SWCNT	7,9	8,1	1025
Ejemplo comparativo 3	Agregado de SWCNT	8	8,4	1050
Ejemplo comparativo 4	Agregado de SWCNT	8,1	8,2	1012

Haciendo referencia a la tabla 2, puede observarse que los agregados de SWCNT usados en los ejemplos 1 a 3 y 7 tienen un nivel deseable de diámetro promedio y longitud promedio y, por consiguiente, puede formarse una red conductora en el electrodo negativo.

En el caso del ejemplo 4, puede observarse que el peso molecular de la segunda carboximetilcelulosa usada en la disolución de material conductor era ligeramente bajo, de modo que el grado de agregación de los monómeros de SWCNT fue ligeramente más bajo que en el ejemplo 1. En el caso del ejemplo 5 y el ejemplo 6, puede observarse que el peso molecular de la segunda carboximetilcelulosa usada en la disolución de material conductor era ligeramente alto, de modo que el grado de agregación de los monómeros de SWCNT fue ligeramente más alto que en el ejemplo 1.

En el caso del ejemplo comparativo 1, dado que se usaron agregados de MWCNT, la longitud promedio fue mucho más corta que la de los agregados de SWCNT en los demás ejemplos. Por tanto, puede predecirse que los agregados de MWCNT en el electrodo negativo según el ejemplo comparativo 1 no serán capaces de formar sin problemas una red conductora que ayude a la conexión eléctrica entre los materiales activos de electrodo negativo.

En el caso de los ejemplos comparativos 2 y 3, puede observarse que, aunque se usaron agregados de SWCNT a un nivel similar a los agregados de SWCNT en los ejemplos, el contenido de los agregados de SWCNT era insuficiente o excesivo tal como se describe a continuación, dando como resultado la degradación de las características de vida útil.

En el caso del ejemplo comparativo 4, puede observarse que, aunque se usaron agregados de SWCNT a un nivel similar a los agregados de SWCNT en los ejemplos, dado que sólo se usó el material activo a base de silicio como material activo de electrodo negativo, no puede impedirse suficientemente la degradación de la vida útil del material activo a base de silicio.

Ejemplo experimental 2: Evaluación de las características de vida útil

<Producción de batería secundaria>

Como electrodo positivo, se usó una película delgada de metal de litio circular que tenía un área de 1,7671 cm².

Se interpuso un separador de polietileno poroso entre el electrodo negativo producido en el ejemplo 1 y el electrodo positivo y se inyectó una disolución de electrolito para producir una batería secundaria de semicelda de tipo botón.

Se preparó el electrolito disolviendo el 0,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC) en una disolución en la que se mezclaron carbonato de etilmetilo (EMC) y carbonato de etileno (EC) en una razón en volumen de 30:70 y disolviendo LiPF₆ a una concentración de 1 M.

Se produjo una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1 usando cada uno de los electrodos negativos producidos en los ejemplos 2 a 7 y los ejemplos comparativos 1 a 4.

<Evaluación de la tasa de retención de capacidad>

Se evaluaron las tasas de retención de capacidad por ciclo de las baterías secundarias según los ejemplos 1 a 7 y

los ejemplos comparativos 1 a 4 usando un dispositivo electroquímico de carga/descarga.

Se midieron las tasas de retención de capacidad por ciclo cargando y descargando las baterías secundarias en condiciones de carga/descarga a 0,1 C en los ciclos primero y segundo y a 0,5 C desde el tercer ciclo (condiciones de carga: CC/CV, corte de 5 mV/0,005 C, y condiciones de descarga: CC, corte de 1,0 V).

Se calculó la tasa de retención de capacidad de la siguiente manera.

Tasa de retención de capacidad (%) = {(capacidad de descarga en el N^{ésimo} ciclo)/(capacidad de descarga en el 1^{er} ciclo)} x 100

(En la ecuación 2, N es un número entero superior o igual a 1)

Las tasas de retención de capacidad en el 100º ciclo (%) se muestran en la tabla 3.

[Tabla 3]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Tasa de retención de capacidad en el 100º ciclo (%)	85,2	82,1	81,6	81,8	82,1	75,6	85,0	62,7	65,1	73,1	50,9

Haciendo referencia a la tabla 3, puede observarse que las baterías secundarias según los ejemplos en las que están comprendidos los agregados de SWCNT en un contenido preferido tienen una excelente tasa de retención de capacidad en comparación con las baterías secundarias según los ejemplos comparativos.

REIVINDICACIONES

1. Electrodo negativo que comprende:
 - 5 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 que comprende un material activo de electrodo negativo que contiene un material activo a base de silicio y un material activo a base de carbono, un aglutinante y agregados de nanotubos de carbono de pared simple,
 - 10 en el que el material activo a base de silicio comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un óxido a base de silicio y un material compuesto de silicio-carbono,
 - 15 en el que los agregados de nanotubos de carbono de pared simple están comprendidos a de 0,05 partes en peso a 0,37 partes en peso basado en 100 partes en peso del material activo a base de silicio en la capa de material activo de electrodo negativo.
2. Electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que el agregado de nanotubos de carbono de pared simple es una estructura secundaria formada mediante la agregación de dos o más monómeros de nanotubos de carbono de pared simple.
3. Electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que el material activo a base de carbono es al menos uno seleccionado 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.
4. Electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que los agregados de nanotubos de carbono de pared simple están comprendidos a del 0,008 % en peso al 0,055 % en peso en la capa de material activo de electrodo negativo.
5. Electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que el material activo de electrodo negativo comprende el material activo a base de silicio y el material activo a base de carbono en una razón en peso de 1:99 a 30:70.
6. Electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que el material activo de electrodo negativo está comprendido a del 70 al 99 % en peso en la capa de material activo de electrodo negativo.
7. Electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que los agregados de nanotubos de carbono de pared simple tienen una longitud promedio de 3 μm a 20 μm .
8. Electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que los agregados de nanotubos de carbono de pared simple tienen un diámetro promedio de 3 nm a 20 nm.
9. Electrodo negativo según la reivindicación 1, en el que la capa de material activo de electrodo negativo comprende además un espesante,
 - 45 en el que el espesante comprende primera carboximetilcelulosa que tiene un peso molecular promedio en peso de 800.000 a 1.600.000 y segunda carboximetilcelulosa que tiene un peso molecular promedio en peso de 350.000 a 750.000.
10. Electrodo negativo según la reivindicación 9, en el que la primera carboximetilcelulosa y la segunda carboximetilcelulosa están comprendidas en una razón en peso de 12:1 a 100:1 en la capa de material activo de electrodo negativo.
11. Electrodo negativo según la reivindicación 9, en el que el espesante está comprendido a del 0,5 al 5 % en peso en la capa de material activo de electrodo negativo.
12. Método de producción de un electrodo negativo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo el método las etapas de:
 - 60 añadir y mezclar un material activo de electrodo negativo que comprende un material activo a base de silicio y un material activo a base de carbono, un aglutinante, agregados de nanotubos de carbono de pared simple y primera carboximetilcelulosa que tiene un peso molecular promedio en peso de 800.000 a 1.600.000 en un primer disolvente y preparar una suspensión de electrodo negativo; y
 - 65 recubrir un colector de corriente de electrodo negativo con la suspensión de electrodo negativo y secar la

suspensión de electrodo negativo,

5 en el que los agregados de nanotubos de carbono de pared simple se mezclan a de 0,05 a 0,37 partes en peso basado en 100 partes en peso del material activo a base de silicio, y en el que el material activo a base de silicio comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un óxido a base de silicio y un material compuesto de silicio-carbono.

10 13. Método según la reivindicación 12, en el que los agregados de nanotubos de carbono de pared simple se preparan mezclando monómeros de nanotubos de carbono de pared simple con una disolución de material conductor que comprende segunda carboximetilcelulosa que tiene un peso molecular promedio en peso de 350.000 a 750.000 y un segundo disolvente,

en el que la disolución de material conductor se añade al primer disolvente.

15 14. Batería secundaria que comprende:

el electrodo negativo según la reivindicación 1;

20 un electrodo positivo dispuesto para estar orientado hacia el electrodo negativo;

un separador interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo; y

un electrolito.