

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 928 150**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/38** (2006.01)  
**H01M 4/36** (2006.01)  
**H01M 4/587** (2010.01)  
**H01M 4/1393** (2010.01)  
**H01M 4/1395** (2010.01)  
**H01M 4/62** (2006.01)  
**H01M 4/02** (2006.01)  
**H01M 10/052** (2010.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.09.2018** **PCT/JP2018/034337**  
87 Fecha y número de publicación internacional: **11.04.2019** **WO19069668**  
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2018** **E 18864258 (1)**  
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2022** **EP 3694033**

54 Título: **Material de electrodo negativo para baterías secundarias de ion-litio, método para fabricar el mismo, pasta para electrodo negativo, lámina de electrodo negativo y batería secundaria de ion-litio**

30 Prioridad:

**05.10.2017 JP 2017195245**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.11.2022**

73 Titular/es:

**UMICORE (100.0%)**  
**Rue du Marais 31**  
**1000 Brussels, BE**

72 Inventor/es:

**OTSUKA YASUNARI;**  
**ISHII NOBUAKI;**  
**MARX NICOLAS y**  
**PUT STIJN**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 928 150 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 de electrodo negativo para baterías secundarias de ion-litio, método para fabricar el mismo, pasta para electrodo negativo, lámina de electrodo negativo y batería secundaria de ion-litio

**Campo técnico**

La presente invención se refiere a un material de electrodo negativo para baterías secundarias de ion-litio, a un método para fabricar el mismo, a una pasta para electrodos negativos hecha del material, a una lámina de electrodo negativo y una batería secundaria de ion-litio.

**Técnica anterior**

Una batería (batería secundaria) utilizada en equipos de TI, tales como teléfonos inteligentes y tabletas, aspiradoras, herramientas eléctricas, bicicletas eléctricas, drones y automóviles, requiere un material activo de electrodo negativo que tenga tanto una gran capacidad como un gran rendimiento. Como material activo de electrodo negativo, ha recibido atención el silicio (capacidad teórica: 4200 mAh/g), que tiene una capacidad teórica superior a la del grafito utilizado actualmente (capacidad teórica: 372 mAh/g).

Sin embargo, se sabe que el silicio (Si) provoca una expansión del volumen de hasta unas 3 a 4 veces por inserción de litio, que debe ser autodestruido o pelado de un electrodo, por lo que una batería secundaria de ion-litio en la que se emplee silicio tiene características de ciclo extremadamente pobres.

Como método para la fabricación de un material de electrodo negativo de gran capacidad y de larga duración, se describe un método que incluye la fabricación de un material compuesto de carbono y Si mediante energía mecánica a través del tratamiento mecanoquímico de carbono y Si (patente japonesa n.º 4379971; referencia bibliográfica de patentes 1), un método que incluye mezclar partículas de silicio, un material grafitico y un material carbonoso A, mezclar las partículas resultantes con un material carbonoso B que tiene una relación de carbono residual más grande que el material carbonoso A y calentar la mezcla (patente japonesa n.º 3995050; referencia bibliográfica de patentes 2), un método que incluye mezclar y calentar partículas de grafito, partículas finas de Si y carbono amorfo A, y luego mezclar la mezcla con partículas de material carbonoso seleccionadas de entre el grafito y el negro de carbón, y un carbono amorfo B, y calentar la mezcla (patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2008-277232; referencia bibliográfica de patentes 3), un método que incluye mezclar partículas de grafito, un primer precursor de carbono amorfo y un disolvente para obtener una mezcla de partículas de núcleo, obteniéndose partículas de núcleo porosas y granuladas secando la mezcla de partículas de núcleo por pulverización, mezclando las partículas de núcleo, grafito laminar y un segundo precursor de carbono amorfo para obtener partículas compuestas y tratando térmicamente las partículas compuestas (patente coreana n.º 101561274; referencia bibliográfica de patentes 4), y un método que incluye proporcionar un material activo que contiene silicio, proporcionar lignina, poner el material activo en contacto con un precursor de carbono que contiene lignina, y convertir la lignina en carbono inorgánico a una temperatura de al menos 400 grados en una atmósfera de gas inerte (patente estadounidense abierta a inspección pública n.º 2014-287315; referencia bibliográfica de patentes 5).

**Lista de citas**

Bibliografía de patentes

Referencia bibliográfica de patentes 1: patente japonesa n.º 4379971

Referencia bibliográfica de patentes 2: patente japonesa n.º 3995050

Referencia bibliográfica de patentes 3: Patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2008-277232

Referencia bibliográfica de patentes 4: Patente coreana n.º 101561274

Referencia bibliográfica de patentes 5: Patente estadounidense abierta a inspección pública n.º 2014-287315

**Resumen de la invención****Problema técnico**

Se sabe que un tratamiento mecanoquímico para aplicar una fuerza de compresión y un esfuerzo cortante a un material de carbono y a un compuesto de silicio como el de la referencia bibliográfica de patentes 1 provoca la conversión de una parte del compuesto de silicio en carburo de silicio. Entre los compuestos de silicio, el carburo de silicio solo tiene una pequeña contribución a la carga y descarga, por lo que el método de la referencia bibliográfica de patentes 1 provoca la disminución de la capacidad de un material activo de electrodo negativo.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un material de electrodo negativo que sea capaz de lograr una gran capacidad de descarga inicial de 1000 mAh/g o más, una alta eficiencia coulombica inicial y unas buenas características de ciclo, y una batería secundaria de ion-litio en la que se utilice el mismo.

## 5 Solución al problema

La presente invención incluye lo siguiente.

- 10 1. Material de electrodo negativo para baterías secundarias de ion-litio, que comprende partículas de material compuesto que contienen partículas de nanosilicio que tienen un diámetro de partícula al 50 %  $D_{n50}$  de 5 nm a 100 nm en una distribución granulométrica acumulada basada en número de partículas primarias, medido por observación con un microscopio según el método descrito en el párrafo [0012] de la presente descripción; partículas de grafito; y un material de carbono amorfo,
- 15 en donde las partículas de nanosilicio contenidas en las partículas de material compuesto están recubiertas con el material de carbono amorfo,
- 20 en donde las partículas de material compuesto contienen un 30 % en masa o más y un 60 % en masa o menos de partículas de nanosilicio, y un 30 % en masa o más y un 60 % en masa o menos de material de carbono amorfo,
- 25 en donde las partículas de material compuesto tienen un diámetro de partícula al 90 %  $D_{V90}$  en una distribución granulométrica acumulada basada en el volumen de de 10,0  $\mu\text{m}$  a 40,0  $\mu\text{m}$ , medido por difracción láser,
- en donde las partículas de material compuesto tienen un superficie específica BET de de 1,0  $\text{m}^2/\text{g}$  a 5,0  $\text{m}^2/\text{g}$ ,
- 25 en donde las partículas de material compuesto tienen una temperatura máxima exotérmica por análisis térmico diferencial (ATM) de de 830  $^{\circ}\text{C}$  a 950  $^{\circ}\text{C}$ .
- 30 2. Material de electrodo negativo para baterías secundarias de ion-litio según el punto 1 anterior, en donde las partículas de material compuesto tienen un diámetro de partícula al 50 %  $D_{V50}$  en la distribución granulométrica acumulada basada en el volumen de de 5,0  $\mu\text{m}$  a 25,0  $\mu\text{m}$ , medido por difracción láser.
- 35 3. Material de electrodo negativo para baterías secundarias de ion-litio según el punto 1 o 2 anterior, en donde las partículas de grafito tienen una superficie específica BET de de 5,0  $\text{m}^2/\text{g}$  a 50,0  $\text{m}^2/\text{g}$ .
4. Pasta para electrodos negativos, que comprende el material de electrodo negativo para baterías secundarias de ion-litio según uno cualquiera de los puntos anteriores 1 a 3.
- 40 5. Lámina de electrodo negativo que comprende el material de electrodo negativo para baterías secundarias de ion-litio según uno cualquiera de los puntos anteriores 1 a 3.
6. Batería secundaria de ion-litio que comprende la lámina de electrodo negativo según el punto 5 anterior.
- 45 7. Método para fabricar un material de electrodo negativo para baterías secundarias de ion-litio que contiene partículas de material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende las etapas de:
 

Etapa 1: mezclar partículas de nanosilicio que tienen un diámetro de partícula al 50 %  $D_{n50}$  de 5 nm a 100 nm en una distribución granulométrica acumulada basada en el número de partículas primarias, medido por observación con un microscopio según el método descrito en el párrafo [0012] de la presente descripción, y un precursor de carbono a una temperatura del punto de reblandecimiento del precursor de carbono o mayor y pulverizar la mezcla resultante para obtener partículas que contienen nanosilicio,

- 50 Etapa 2: tratar la mezcla obtenida mezclando las partículas que contienen nanosilicio y partículas de grafito, en una atmósfera de gas inerte a una temperatura de 900  $^{\circ}\text{C}$  o más y de 1200  $^{\circ}\text{C}$  o menos y, a continuación, pulverizando la mezcla procesada para obtener partículas de material compuesto, denominadas partículas de material compuesto 1, y
- 55 Etapa 3: tratar la mezcla, obtenida mezclando adicionalmente las partículas 1 de material compuesto con las partículas que contienen nanosilicio, en una atmósfera de gas inerte a una temperatura de 900  $^{\circ}\text{C}$  o más y de 1200  $^{\circ}\text{C}$  o menos y, a continuación, pulverizar la mezcla procesada para obtener partículas de material compuesto, denominadas partículas 2 de material compuesto. [8] Método para fabricar un material de electrodo negativo para baterías secundarias de ion-litio según el punto 7 anterior, en donde el precursor de carbono es una brea de petróleo o una brea de carbón.
- 60

## Efectos ventajosos de la invención

El material de electrodo negativo para baterías secundarias de ion-litio de la presente invención tiene una excelente dispersabilidad de Si alrededor del grafito incluso con un alto contenido de Si, por lo que pueden mejorarse las características de la batería (capacidad de descarga inicial, eficiencia culómbica inicial y características de ciclo).

Aunque no está claro el motivo de por qué el material de electrodo negativo para baterías secundarias de ion-litio de la presente invención puede obtener los efectos descritos anteriormente, puede decirse lo siguiente desde un punto de vista fenomenológico. El pico exotérmico observado en una medición por análisis térmico diferencial (ATD) del material de electrodo negativo para baterías secundarias de ion-litio de la presente invención indica la combustión de grafito y de un material de carbono amorfo. En comparación con un pico exotérmico de una mezcla obtenida simplemente mezclando un material de carbono amorfo y grafito, la temperatura máxima exotérmica de un material compuesto en el que se ha recubierto una periferia de grafito con un material de carbono amorfo mediante un tratamiento térmico, tiende a ser mayor. En otras palabras, en el caso donde la temperatura máxima exotérmica medida por ATD es alta, se supone que pueden combinarse de modo uniforme el grafito y un material de carbono amorfo que contiene Si. En un método para conseguir una gran capacidad según la referencia bibliográfica de patentes 1, 2 o 3, se lleva a cabo un tratamiento térmico en un estado con una gran relación material de carbono amorfo que contiene Si-grafito, de modo que el material de carbono amorfo que contiene Si alrededor del grafito está mal disperso y la temperatura máxima exotérmica disminuye. Como consecuencia, no pueden lograrse una gran capacidad de descarga inicial, una elevada eficiencia culómbica inicial y unas buenas características de ciclo. Aunque es difícil evaluar tal estado complejo mediante observación con MEB (microscopio electrónico de barrido) o mediante EDX (espectroscopía de rayos X de dispersión de energía), la evaluación puede hacerse fácilmente mediante medición por ATD.

## Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una gráfica que muestra un resultado de una medición por ATD de partículas de material compuesto del Ejemplo 1.

La Figura 2 es una gráfica que muestra el resultado de una medición por ATD de partículas de material compuesto del Ejemplo comparativo 1.

## Descripción de las realizaciones

A continuación se proporcionará una descripción detallada con respecto a una realización de un material de electrodo negativo para baterías secundarias de ion-litio según la presente invención, un método para fabricar el mismo, una pasta para electrodos negativos, una lámina de electrodo negativo y una batería secundaria de ion-litio que usa el mismo. Los materiales, especificaciones y demás configuraciones que se describen en las siguientes realizaciones son únicamente ilustrativos y no limitan el ámbito de la invención a los mismos.

En una realización de la presente invención, el material de electrodo negativo para baterías secundarias de ion-litio comprende partículas de material compuesto que contienen partículas de nanosilicio, partículas de grafito y un material de carbono amorfo.

### Partícula de nanosilicio

Las partículas de nanosilicio para su uso en el material de electrodo negativo de la presente invención tienen un diámetro de partícula al 50 %  $D_{n50}$  en una distribución granulométrica acumulada basada en el número de partículas primarias de 5 nm a 100 nm, preferiblemente, de 10 nm a 90 nm, más preferiblemente, de 10 nm a 75 nm. Además, el diámetro de partícula al 90 %  $D_{n90}$  en la distribución granulométrica acumulada basada en el número de partículas primarias es, preferiblemente, de 10 nm a 200 nm, más preferiblemente, de 50 nm a 180 nm y, aún más preferiblemente, de 50 nm a 150 nm. Junto con la carga/descarga, la relación expansión/contracción aumenta con un diámetro de partícula al 50 %  $D_{n50}$  en la distribución granulométrica acumulada basada en el número de las partículas principales de más de 100 nm. Con un  $D_{n50}$  inferior a 5 nm, las partículas de nanosilicio se agregan entre sí, por lo que disminuye la relación de retención de la capacidad de descarga.

El diámetro de partícula primaria puede medirse mediante observación con un microscopio como un MEB o un MET (microscopio electrónico de transmisión). Ejemplos del método de medición específico incluyen un método que incluye observar las partículas de nanosilicio con un aumento de 100.000 veces utilizando un microscopio electrónico de barrido JSM-7600 (fabricado por JEOL Ltd.) y someter a la imagen fotografiada a un procesamiento de imágenes para la medición del diámetro de partícula. Por ejemplo, la longitud máxima de cada una de las partículas (diámetro del círculo circunscrito de partícula) identificadas en una imagen fotografiada utilizando un software de procesamiento de imágenes HALCON (marca registrada; fabricado por MVTec Software GmbH) puede medirse como un diámetro de partícula, salvo en el caso de aquellas partículas que no aparezcan completamente fotografiadas en el borde de un campo de visión de observación. Tal medición se lleva a cabo en 200 partículas para obtener una distribución granulométrica acumulada basada en número, a partir de la cual puede calcularse el diámetro de partícula al 50 %  $D_{n50}$  y el diámetro de partícula al 90 %  $D_{n90}$ .

Es preferible que las partículas de nanosilicio pasen su uso en el material de electrodo negativo de la presente invención tengan una capa superficial de partículas que contenga  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ ). Cualquier otra parte distinta a la capa superficial (núcleo) puede contener silicio elemental o  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ ). Es preferible que el espesor promedio de la capa superficial que contiene  $\text{SiO}_x$  sea de 0,5 nm a 10,0 nm. La oxidación por aire o por un gas oxidante puede inhibirse con un espesor promedio de la capa superficial que contiene  $\text{SiO}_x$  de 0,5 nm o más. Con un espesor promedio de la capa superficial que contiene  $\text{SiO}_x$  de 10 nm o menos, puede inhibirse un aumento en la capacidad irreversible en un primer ciclo. El espesor promedio puede medirse mediante una fotografía MET.

Además de silicio, las partículas de nanosilicio pueden contener un elemento M seleccionado de otros elementos metálicos y elementos metaloides (p. ej., el elemento carbono y el elemento boro) en las partículas. Ejemplos del elemento M incluyen níquel, cobre, hierro, estaño, aluminio y cobalto. El contenido del elemento M no está limitado especialmente, siempre que el efecto del silicio no se vea significativamente obstaculizado, y puede ser, por ejemplo, de 1 mol o menos por 1 mol de átomos de silicio.

El método para fabricar partículas de nanosilicio no está especialmente limitado. Por ejemplo, las partículas de nanosilicio pueden fabricarse mediante un método descrito en la publicación internacional n.º WO 2012/000858.

El contenido de las partículas de nanosilicio para su uso en la presente invención en las partículas de material compuesto es de 30 % en masa o más, preferiblemente, de 32 % en masa o más y, más preferiblemente, de 35 % en masa o más. Resulta difícil obtener una capacidad de descarga de 1000 mAh/g o más con un contenido de partículas de nanosilicio en las partículas de material compuesto inferior a 30 % en masa. Además, el contenido de partículas de nanosilicio para su uso en la presente invención en las partículas de material compuesto es 60 % en masa o menos, preferiblemente, 55 % en masa o menos y, más preferiblemente, 50 % en masa o menos. Resulta difícil obtener buenas características de ciclo con un contenido de partículas de nanosilicio en las partículas de material compuesto de más de un 60 % en masa.

El contenido de partículas de nanosilicio en las partículas de material compuesto puede medirse por espectroscopía de emisión ICP (plasma acoplado inductivamente).

Material de carbono amorfo

El material de carbono amorfo pasa su uso en el material de electrodo negativo de la presente invención puede fabricarse a partir de un precursor de carbono. El precursor de carbono puede incluir partículas de nanosilicio, y entre los ejemplos del mismo se incluye un material que se une a partículas de grafito mediante un tratamiento térmico y se convierte en carbono a una temperatura alta de 900 °C o más. El precursor de carbono no está especialmente limitado y, preferiblemente, es una sustancia derivada del petróleo, tal como una resina termoendurecible, una resina termoplástica, un aceite pesado térmico, un aceite de descomposición térmica, un asfalto de destilación directa, un asfalto soplado y un alquitrán o una brea de petróleo que sea producto secundario de la producción de etileno, y un material derivado del carbón, tal como un alquitrán de carbón producido en la destilación en seco del carbón, un componente pesado de alquitrán de carbón con componentes con un bajo punto de ebullición eliminados por destilación, y una brea de alquitrán de carbón (brea de carbón); y, especialmente preferible, una brea de petróleo y una brea de carbón. La brea es una mezcla de una pluralidad de compuestos aromáticos policíclicos. El uso de la brea permite fabricar un material carbonoso con menos impurezas con una relación alta de carbonización. Como la brea tiene un bajo contenido de oxígeno, las partículas de nanosilicio apenas se oxidan cuando están dispersas en un precursor de carbono.

El punto de reblandecimiento de la brea es preferiblemente de 80 °C a 300 °C. Con un punto de reblandecimiento de 80 °C o más, el peso molecular promedio de los compuestos aromáticos policíclicos incluidos en la brea es grande, y el contenido volátil es bajo, por lo que la relación de carbonización tiende a aumentar. Además, con un punto de reblandecimiento de 80 °C o más, tiende a obtenerse un material carbonoso que tiene un número pequeño de poros con una superficie específica relativamente pequeña, que se prefiere. Con un punto de reblandecimiento de la brea de 300 °C o menos, disminuye la viscosidad cuando está fundida, por lo que se consigue fácilmente una mezcla uniforme con las partículas de nanosilicio, que se prefiere. El punto de reblandecimiento de la brea puede medirse según el método Mettler descrito en la norma ASTM-D3104-77.

Como precursor de carbono, la brea tiene una relación de carbonización de, preferiblemente 20 % en masa a 80 % en masa, más preferiblemente, de 25 % en masa a 75 % en masa. Con el uso de una brea que tiene una relación de carbonización de un 20 % en masa o más, tiende a obtenerse un material carbonoso que tiene una superficie específica pequeña. Por otro lado, una brea que tiene una relación de carbonización de un 80 % en masa o menos tiene una baja viscosidad cuando se funde, por lo que resulta fácil dispersar de modo uniforme las partículas de nanosilicio.

La relación de carbonización se determina mediante el siguiente método. Una brea sólida se pulveriza en un mortero o similar, y el producto pulverizado se somete a un análisis termogravimétrico bajo una corriente de gas nitrógeno. En la presente memoria descriptiva, la relación de carbonización se define como la relación de masa a 1100 °C

respecto a la masa cargada. La relación de carbonización corresponde a la cantidad de carbono fijado medido a una temperatura de carbonización de 1100 °C según la norma JIS K2425.

La brea tiene un contenido IQ (insoluble en quinolina) preferiblemente de 0 % en masa a 10 % en masa, más preferiblemente, de 0 % en masa a 5 % en masa, aún más preferiblemente, de 0 % en masa a 2 % en masa. El contenido IQ de la brea es un valor correspondiente a la cantidad de carbono libre. En un proceso emergente de esferas de mesofase en un tratamiento térmico de una brea que contiene una gran cantidad de carbono libre, el carbono libre se adhiere a la superficie de la esfera para formar una red tridimensional, que dificulta el crecimiento de la esfera, por lo que tiende a formarse una textura de mosaico. Por otra parte, en un tratamiento térmico de una brea que contiene una pequeña cantidad de carbono libre, las esferas de mesofase tienden a hacerse grandes para formar un coque de agujas. Con un contenido IQ en el intervalo indicado anteriormente, las características del electrodo mejoran adicionalmente.

La brea tiene un contenido IT (insoluble en tolueno) de preferiblemente 10 % en masa a 80 % en masa, más preferiblemente, de 30 % en masa a 70 % en masa, aún más preferiblemente, de 50 % en masa a 70 % en masa. Con un contenido IT de 10 % en masa o más, el peso molecular promedio de los compuestos aromáticos policíclicos incluidos en la brea es grande y el contenido volátil es bajo, por lo que la relación de carbonización tiende a aumentar. Como consecuencia de ello, tiende a obtenerse un material carbonoso que tiene un número pequeño de poros con una superficie específica pequeña. Con un contenido IT de un 80 % en masa o menos, el peso molecular promedio de los compuestos aromáticos policíclicos incluidos en la brea es bajo, por lo que disminuye la relación de carbonización. Sin embargo, la viscosidad de la brea disminuye, por lo que se consigue fácilmente una mezcla uniforme con partículas de nanosilicio. Con un contenido IT en el intervalo descrito anteriormente, la brea y otros componentes pueden mezclarse de modo uniforme, y puede obtenerse un material compuesto que tiene unas características adecuadas para un material activo de electrodo.

El contenido IQ y el contenido IT de la brea pueden medirse según la norma JIS K2425.

Partícula que contiene nanosilicio y método para fabricar la misma

Las partículas de un precursor de carbono en donde hay dispersas partículas de nanosilicio se denominan partículas que contienen nanosilicio. Como método para fabricar las mismas se prefiere un método que incluye mezclar de modo uniforme (amasando) el precursor de carbono y las partículas de nanosilicio mediante una extrusora de doble husillo. Cuando se amasan el precursor de carbono y las partículas de nanosilicio, es preferible poner la temperatura de calentamiento en el punto de reblandecimiento del precursor de carbono o a una temperatura superior, y se hace que circule gas nitrógeno en el sistema para evitar la oxidación de las partículas de nanosilicio y del precursor de carbono.

Ejemplos del método de alimentación de materia prima incluyen un método de alimentación de partículas de nanosilicio mezcladas secas y el precursor de carbono desde una tolva y un método de alimentación del precursor de carbono desde una tolva y de alimentación de las partículas de nanosilicio desde un lado.

Es preferible que el precursor de carbono con partículas de nanosilicio uniformemente dispersas por amasado con una extrusora de doble husillo se pulverice finamente para obtener un diámetro de partícula al 50 %  $D_{V50}$  en una distribución granulométrica acumulada basada en volumen de 3  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$ . El diámetro  $D_{V50}$  es, más preferiblemente, de 3  $\mu\text{m}$  a 15  $\mu\text{m}$ , aún más preferiblemente, de 5  $\mu\text{m}$  a 13  $\mu\text{m}$ .

Con un  $D_{V50}$  de partículas que contienen nanosilicio de 3  $\mu\text{m}$  o más, no es necesario reducir significativamente la cantidad de materia prima suministrada durante la pulverización fina, por lo que no se produce una reducción de la productividad. Con un  $D_{V50}$  de partículas que contienen nanosilicio de 20  $\mu\text{m}$  o menos, el tamaño de las partículas compuestas no se hace demasiado grande, y se convierte en apropiado cuando se mezcla con un relleno conductor y se trata térmicamente, por lo que no tiene lugar ninguna reducción del número de partículas que contienen nanosilicio por masa de partículas compuestas. Por lo tanto, puede lograrse compuestos eficaces con muchos rellenos conductores.

El contenido de partículas de nanosilicio en una partícula que contiene nanosilicio que comprende las partículas de nanosilicio y un precursor de carbono es preferiblemente, de 30 % en masa a 60 % en masa, más preferiblemente, de 30 % en masa a 55 % en masa, aún más preferiblemente, de 35 % en masa a 55 % en masa. Con un contenido de partículas de nanosilicio de 30 % en masa o más, la proporción de precursor de carbono no es demasiado grande y la fuerza de unión obtenida por tratamiento térmico no es demasiado intensa, por lo que no es necesario aumentar la fuerza de pulverización para obtener un material de electrodo negativo de partículas finas y no se dañan excesivamente las partículas. Con un contenido de partículas de nanosilicio de 60 % en masa o menos, las partículas de nanosilicio se dispersan fácilmente de modo uniforme en el precursor de carbono, por lo que las partículas de nanosilicio pueden recubrirse fácilmente con el precursor de carbono. Además, la composición con un relleno conductor puede realizarse fácilmente durante el tratamiento térmico.

La cantidad de material de carbono amorfo pasa su uso en la presente invención contenida en las partículas de material compuesto es 30 % en masa o más, preferiblemente, 32 % en masa o más, más preferiblemente, 35 % en masa o más. Además, la cantidad de material de carbono amorfo para su uso en la presente invención en las partículas de material compuesto es 60 % en masa o menos, preferiblemente, 55 % en masa, más preferiblemente, 50 % en masa. Con una cantidad de material de carbono amorfo en las partículas de material compuesto inferior a 30 % en masa, las partículas de nanosilicio no pueden recubrirse suficientemente con material de carbono amorfo, por lo que disminuye la relación de retención de la capacidad de descarga. Con una cantidad de material de carbono amorfo de más de 60 % en masa, disminuye la eficiencia culómbica inicial.

#### Partícula de grafito

Las partículas de grafito para su uso en el material de electrodo negativo de la presente invención tienen una distancia interplanar promedio  $d_{002}$  entre (002) planos calculados por análisis de un patrón de difracción por rayos X por línea CuK $\alpha$  preferiblemente de 0,3370 nm o menos. Cuanto menor sea la  $d_{002}$ , mayor será la cantidad de inserción y de desinserción de iones de litio por masa, lo que contribuirá a mejorar la densidad de masa-energía. Obsérvese que con una  $d_{002}$  de 0,3370 nm o menos, la mayoría de las texturas ópticas observadas mediante un microscopio de polarización son texturas ópticas anisotrópicas.

Las partículas de grafito tienen un espesor  $L_C$  en la dirección del eje C de una cristallita calculado por análisis de un patrón de difracción por rayos X por línea CuK $\alpha$  preferiblemente de 50 nm a 1000 nm. Con un  $L_C$  grande, la densidad de energía por volumen de la batería es grande, lo que resulta ventajoso. Desde el punto de vista del aumento de la densidad de energía por volumen,  $L_C$  es, más preferiblemente, de 80 nm a 300 nm, aún más preferiblemente, de 100 nm a 200 nm. Con un  $L_C$  pequeño, se conservan las características de ciclo de la batería, lo que resulta ventajoso. Desde el punto de vista de conservación de las características de ciclo de la batería,  $L_C$  es de, más preferiblemente, de 50 nm a 200 nm, aún más preferiblemente, de 50 nm a 100 nm.

Obsérvese que la  $d_{002}$  y el  $L_C$  pueden medirse mediante el método de difracción por rayos X de muestras en polvo (XRD) [véase Iwashita y col.: Carbon, vol. 42 (2004), págs. 701-714].

Las partículas de grafito tienen un diámetro de partícula al 50 %  $D_{V50}$  en una distribución granulométrica acumulada basada en el volumen preferiblemente de 1,0  $\mu\text{m}$  a 15,0  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente, de 3,0  $\mu\text{m}$  a 12,0  $\mu\text{m}$ , aún más preferiblemente, de 4,0  $\mu\text{m}$  a 10,0  $\mu\text{m}$ . Con un  $D_{V50}$  de 1,0  $\mu\text{m}$  o mayor, apenas se producen reacciones secundarias durante la carga y la descarga, y con un  $D_{V50}$  de 15,0  $\mu\text{m}$  o menor, la difusión de ion-litio en el material de electrodo negativo es rápida y la velocidad de carga y descarga tiende a mejorar.

El  $D_{V50}$  puede medirse con un granulómetro de tipo difracción por láser tal como un Mastersizer (marca registrada) fabricado por Malvern Instruments.

Las partículas de grafito tienen una superficie específica BET preferiblemente de 5,0  $\text{m}^2/\text{g}$  a 50,0  $\text{m}^2/\text{g}$ , más preferiblemente, de 5,0  $\text{m}^2/\text{g}$  a 30,0  $\text{m}^2/\text{g}$ , aún más preferiblemente, de 7,0  $\text{m}^2/\text{g}$  a 20,0  $\text{m}^2/\text{g}$ . Con una superficie específica BET en el intervalo, puede garantizarse un área en contacto con la solución electrolítica grande sin utilizar una cantidad excesiva de aglutinante, por lo que los iones de litio pueden insertarse y desinsertarse sin problemas y puede reducirse la resistencia de reacción de la batería. La superficie específica BET se calcula a partir de la cantidad de gas nitrógeno adsorbida. Ejemplos de aparato de medición incluyen el NOVA-1200 fabricado por Yuasa Ionics Co., Ltd.

El método para fabricar partículas de grafito no está limitado especialmente. Por ejemplo, la fabricación puede hacerse mediante un método descrito en la publicación internacional n.º WO 2014/003135 (US 2015/162600 A1).

#### Material de electrodo negativo (partícula de material compuesto)

La partícula de material compuesto para su uso en el material de electrodo negativo de la presente invención comprende partículas de nanosilicio, partículas de grafito y un material de carbono amorfo, de los que al menos una parte se combina entre sí. La composición es, por ejemplo, un estado en el que las partículas de nanosilicio y las partículas de grafito están fijadas y unidas a través del material de carbono amorfo o un estado en el que al menos una de las partículas de nanosilicio y las partículas de grafito está recubierta con material de carbono amorfo.

En la presente invención, es preferible que las partículas de nanosilicio queden completamente cubiertas con material de carbono amorfo, con la superficie de las partículas de nanosilicio no expuesta, y, en particular, se prefiere un estado en el que las partículas de nanosilicio y las partículas de grafito estén unidas a través del material de carbono amorfo y la totalidad esté cubierta con material de carbono amorfo, y un estado en el que las partículas de nanosilicio y las partículas de grafito estén en contacto directo y la totalidad esté cubierta con material de carbono amorfo. Cuando se utilizan como material de electrodo negativo en una batería, las partículas de nanosilicio con una superficie no expuesta inhiben la reacción de descomposición de la solución electrolítica, por lo que la eficiencia culómbica puede mantenerse alta. Las partículas de nanosilicio y las partículas de grafito están unidas a través del material de carbono amorfo, por lo

que puede mejorarse la conductividad entre los mismos. Las partículas de nanosilicio están cubiertas con material de carbono amorfo, por lo que puede reducirse el cambio de volumen, junto con la expansión y contracción de los mismos.

Las partículas de material compuesto para su uso en la presente invención tienen un diámetro de partícula al 10 %  $D_{V10}$  en la distribución granulométrica acumulada basada en el volumen del material de electrodo negativo medido mediante un método de difracción láser preferiblemente de 3,5  $\mu\text{m}$  a 9,0  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente, de 5,0  $\mu\text{m}$  a 8,0  $\mu\text{m}$ . Con un  $D_{V10}$  de 3,5  $\mu\text{m}$  o más, puede obtenerse una fuerza de unión suficiente entre el material de electrodo negativo y un colector de corriente para que el material de electrodo negativo no se desprenda durante la carga y descarga. Con un  $D_{V10}$  de 9,0  $\mu\text{m}$  o menos, las partículas finas están contenidas apropiadamente, por lo que puede aumentarse la densidad del electrodo durante la fabricación del electrodo.

Las partículas de material compuesto para su uso en la presente invención tienen un diámetro de partícula al 50 %  $D_{V50}$  en la distribución granulométrica acumulada basada en el volumen del material de electrodo negativo medido mediante un método de difracción láser, preferiblemente, de 5,0  $\mu\text{m}$  a 25,0  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente, de 8,0  $\mu\text{m}$  a 20,0  $\mu\text{m}$ . Con un  $D_{V50}$  de 5,0  $\mu\text{m}$  o más, puede obtenerse una densidad en masa apropiada del material de electrodo negativo, por lo que puede aumentarse la densidad del electrodo. Con un  $D_{V50}$  de 25,0  $\mu\text{m}$  o menos, la densidad del electrodo puede aumentarse durante la fabricación del electrodo.

Las partículas de material compuesto para su uso en la presente invención tienen un diámetro de partícula al 90 %  $D_{V90}$  en la distribución granulométrica acumulada basada en el volumen del material de electrodo negativo medido mediante un método de difracción láser de 10,0  $\mu\text{m}$  a 40,0  $\mu\text{m}$ , preferiblemente, de 13,0  $\mu\text{m}$  a 30,0  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente, de 15,0  $\mu\text{m}$  a 25,0  $\mu\text{m}$ . Con un  $D_{V90}$  inferior a 10,0  $\mu\text{m}$ , la eficiencia de clasificación y la productividad tienden a disminuir significativamente. Con un  $D_{V90}$  de más de 40,0  $\mu\text{m}$ , cuando el litio se inserta en, o se desinserta del, material activo grueso, se produce localmente una expansión y una contracción, lo que da lugar a un origen de destrucción de la estructura de electrodo.

Las partículas de material compuesto para su uso en la presente invención tienen una superficie específica BET de 1,0  $\text{m}^2/\text{g}$  a 5,0  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferiblemente, de 1,5  $\text{m}^2/\text{g}$  a 4,0  $\text{m}^2/\text{g}$ , más preferiblemente, de 2,0  $\text{m}^2/\text{g}$  a 3,5  $\text{m}^2/\text{g}$ . Con una superficie específica BET de más de 5,0  $\text{m}^2/\text{g}$ , la capacidad irreversible aumenta debido a la descomposición de la solución electrolítica, por lo que disminuye la eficiencia coulombica inicial. Con una superficie específica BET inferior a 1,0  $\text{m}^2/\text{g}$ , las características de salida se degradan.

Las partículas de material compuesto para su uso en la presente invención tienen una temperatura máxima exotérmica de 830  $^{\circ}\text{C}$  a 950  $^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente, de 850  $^{\circ}\text{C}$  a 950  $^{\circ}\text{C}$ , en la medición por ATD (análisis térmico diferencial). Se asume que el valor indica si el material de carbono amorfo que contiene Si está o no combinado alrededor del grafito de modo uniforme. Con una temperatura máxima exotérmica inferior a 830  $^{\circ}\text{C}$ , se supone que la dispersabilidad del material de carbono amorfo que contiene Si alrededor del grafito es mala, por lo que aumenta la expansión y la contracción locales, dando lugar a un origen de destrucción de la estructura de electrodo. Además, una temperatura máxima exotérmica de más de 950  $^{\circ}\text{C}$  corresponde a un estado en el que la cantidad de carbono amorfo en las partículas de material compuesto es insuficiente, por lo que las partículas de nanosilicio no pueden quedar lo suficientemente recubiertas con carbono amorfo, dando lugar a una disminución en la relación de retención de la capacidad de descarga.

Mezcla de partícula que contiene nanosilicio y de partícula de grafito

Como mecanismo para mezclar las partículas que contienen nanosilicio y las partículas de grafito puede utilizarse una mezcla por transferencia general, una mezcla por difusión y una mezcla por cizallamiento.

Ejemplos del aparato de mezcla incluyen un aparato de agitación y mezcla con un recipiente en el que gira una pala de agitación, un aparato de mezcla de flujo en el que se hacen fluir materias primas con una corriente de aire y un aparato de mezcla que hace uso de la gravedad, en el que gira un recipiente mismo, tal como un mezclador de tipo V.

Como aparato para mezclar las partículas que contienen nanosilicio y el grafito, se prefiere un aparato de agitación y mezcla, y puede utilizarse un mezclador Henschel (fabricado por Japan Coke and Engineering Co., Ltd.), un mezclador Nauta (fabricado por Hosokawa Micron Corporation), un Vitomix (fabricada por Hosokawa Micron Corporation), un Cyclomix (marca registrada; fabricado por Hosokawa Micron Corporation) o un aparato similar.

Sin embargo, el uso de un aparato mecanoquímico, tal como un molino de bolas, que transmite una fuerza de compresión y un esfuerzo cortante al mismo tiempo, provoca una reacción entre las partículas de nanosilicio y el carbono o la formación de un producto intermedio, incluso a bajas temperaturas, por lo que se produce fácilmente carburo de silicio por tratamiento térmico.

El tratamiento térmico de la mezcla de partículas que contienen nanosilicio y grafito se lleva a cabo a, preferiblemente, de 900  $^{\circ}\text{C}$  a 1200  $^{\circ}\text{C}$ , más preferiblemente, de 1000  $^{\circ}\text{C}$  a 1100  $^{\circ}\text{C}$ . Mediante este tratamiento térmico, el precursor de carbono incluido en las partículas que contienen nanosilicio se funde para unirse al



grafito, que puede carbonizarse aún más para formar un compuesto. Con una temperatura de tratamiento térmico de 900 °C o más, la carbonización del precursor de carbono es suficiente, por lo que el hidrógeno y el oxígeno no permanecen en el material de electrodo negativo. Por otra parte, con una temperatura de tratamiento térmico de 1200 °C o menos, las partículas de nanosilicio no se transforman en carburo de silicio.

5 Es preferible que el tratamiento térmico se lleve a cabo en una atmósfera de gas inerte. Ejemplos de la atmósfera de gas inerte incluyen una atmósfera de un gas inerte como gas argón o gas nitrógeno al que se ha hecho circular en un sistema de tratamiento térmico.

10 Es preferible que el tratamiento térmico descrito anteriormente se realice después de la adición de un 35 % en masa o menos de precursor de carbono a la masa total de una mezcla de las partículas que contienen nanosilicio, partículas que contienen partículas de nanosilicio y el precursor de carbono. La adición del precursor de carbono en una cantidad de 35 % en masa o menos para el tratamiento térmico inhibe que el precursor de carbono se aglomere cuando se funde, de modo que pueda obtenerse una buena dispersabilidad de partículas de nanosilicio. El  
15 tratamiento térmico puede llevarse a cabo en dos etapas para mejorar aún más la dispersabilidad.

#### Pasta para electrodo negativo

20 La pasta para electrodos negativos para su uso en la presente invención comprende el material de electrodo negativo descrito anteriormente, un aglutinante, un disolvente y un medio auxiliar conductor o un medio similar según proceda. La pasta para electrodos negativos se obtiene, por ejemplo, amasando el material de electrodo negativo, el aglutinante, el disolvente y el medio auxiliar conductor o un medio similar según sea necesario. La pasta para electrodos negativos puede conformarse en una lámina, una pastilla o similar.

25 Ejemplos de aglutinante incluyen polietileno, polipropileno, terpolímero de etilenpropileno, caucho de butadieno, caucho estireno-butadieno, caucho butílico, caucho acrílico y un compuesto polimérico que tenga una gran conductividad iónica. Ejemplos de compuesto polimérico que tenga una gran conductividad iónica incluyen fluoruro de polivinilideno, óxido de polietileno, poliepiclorhidrina, polifosfaceno y poliácilonitrilo. La cantidad del aglutinante para su uso en la pasta es preferiblemente de 0,5 partes a 100 partes en masa en relación con 100 partes en masa del material de electrodo  
30 negativo.

El medio auxiliar conductor no está limitado especialmente, siempre que desempeñe el papel de transmitir conductividad y estabilidad de electrodo (efecto de tamponamiento contra a un cambio de volumen en la inserción y la desinserción de iones de litio) al electrodo. Ejemplos del mismo incluyen un nanotubo de carbono, una nanofibra de carbono, una fibra de carbono hecha crecer en fase vapor [p. ej., “VGCF (marca registrada)”, fabricada por Showa Denko K.K.), un negro de carbono conductor [p. ej., “Denka Black (marca registrada)”, fabricado por Denka Company Limited]; “Super C65”, fabricado por Imerys Graphite & Carbon; “Super C45”, fabricado por Imerys Graphite & Carbon) y un grafito conductor (p. ej., “KS6L”, fabricado por Imerys Graphite & Carbon, y “SFG6L”, fabricado por Imerys Graphite & Carbon). Además, pueden utilizarse dos o más tipos de  
35 medios auxiliares conductores. La cantidad de medio auxiliar conductor a utilizar en la pasta es preferiblemente de 5 partes a 100 partes en masa en relación con 100 partes en masa del material de electrodo negativo.

El disolvente no está limitado especialmente, y ejemplos de los mismos incluyen N-metil-2-pirrolidona, dimetilformamida, isopropanol y agua. Cuando se usa agua como disolvente, es preferible que se utilice combinada con un espesante. La cantidad de disolvente se determina apropiadamente para obtener una viscosidad de la pasta para una fácil aplicación a un colector de corriente.  
45

#### Lámina de electrodo negativo

50 La lámina de electrodo negativo para su uso en la presente invención tiene un colector de corriente y una capa de electrodo para cubrir el colector de corriente. Ejemplos de colector de corriente incluyen una lámina de níquel, una lámina de cobre, una malla de níquel y una malla de cobre. La capa de electrodo contiene un aglutinante y el material de electrodo negativo descrito anteriormente. La capa de electrodo puede obtenerse, por ejemplo, aplicando la pasta de electrodo negativo descrita anteriormente a un colector de corriente y secando la pasta. El método de aplicación de la pasta no está especialmente limitado. El espesor de la capa de electrodo normalmente es de 50 µm a 200 µm. Con un espesor de la capa de electrodo de 200 µm o menos, la lámina de electrodo negativo puede alojarse en un recipiente de batería estandarizado. El espesor de la capa de electrodo puede ajustarse mediante la cantidad de pasta aplicada. El espesor de la capa de electrodo también puede ajustarse presionando después de secar la pasta. Ejemplos del método de prensado incluyen un método tal como prensado con un rodillo y prensado con una plancha. La presión en el prensado es preferiblemente de 100 MPa a 500 MPa (1 t/cm<sup>2</sup> a 5 t/cm<sup>2</sup>). La densidad de electrodo de una lámina de electrodo negativo puede calcularse de la siguiente forma. Después del prensado, la lámina de electrodo negativo (colector de corriente + capa de electrodo) se troquela para darle una forma circular que tiene un diámetro de 16 mm, y se miden la masa y el espesor de la misma. De los valores medidos, se restan la masa y el espesor del colector de corriente (una forma circular que tiene un diámetro de 16 mm), que se miden por separado, para obtener la masa y el espesor de la capa de electrodo. La densidad del electrodo se calcula basándose en estos valores.  
65

## Batería secundaria de ion-litio

La batería secundaria de ion-litio de la presente invención comprende al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en una solución electrolítica no acuosa y un electrolito polimérico no acuoso, una lámina de electrodo positivo y la lámina de electrodo negativo descrita anteriormente.

Como lámina de electrodo positivo puede utilizarse una lámina utilizada convencionalmente en baterías secundarias de ion-litio, específicamente, una lámina que comprenda un material activo de electrodo positivo. En el electrodo positivo de una batería secundaria de ion-litio normalmente se utiliza un óxido de metal de transición que contiene litio como material activo de electrodo positivo. Preferiblemente se utiliza un óxido que contiene principalmente al menos un elemento metal de transición seleccionado de Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo y W y litio, que es un compuesto que tiene una relación molar de litio-elemento metal de transición (litio-elemento metal de transición) de 0,3 a 2,2. Más preferiblemente, se utiliza un óxido que contiene principalmente al menos un elemento metal de transición seleccionado de V, Cr, Mn, Fe, Co y Ni y litio, que es un compuesto que tiene una relación molar litio-elemento metal de transición de 0,3 a 2,2. Por otra parte, puede haber Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Si, P, B y elementos similares contenidos en un intervalo de 30 moles % o menos en relación con el elemento metal de transición. Entre los materiales activos de electrodo positivo descritos anteriormente, es preferible que al menos uno de los materiales que tienen una estructura de espinela, representada por una fórmula general  $\text{Li}_y\text{MO}_2$  (M es al menos uno de Co, Ni, Fe y Mn;  $y = 0 - 1,2$ ) o  $\text{Li}_z\text{N}_2\text{O}_4$  (N incluye al menos Mn;  $z = 0 - 2$ ).

La solución electrolítica no acuosa y el electrolito polimérico no acuoso pasa su uso en la batería secundaria de ion-litio no están especialmente limitadas. Ejemplos de los mismos incluyen una solución electrolítica orgánica que comprende una sal de litio, tal como  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$  y  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ , disuelta en un disolvente no acuoso tal como carbonato de etileno, carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo, carbonato de metilo y etilo, carbonato de propileno, carbonato de butileno, acetonitrilo, propionitrilo, dimetoxietano, tetrahidrofurano y  $\gamma$ -butirolactona; un electrolito polimérico en gel que contiene óxido de polietileno, poliacrilonitrilo, fluoruro de polivinilideno, polimetilmetacrilato o similares; y un electrolito polimérico sólido que contiene un polímero o similar que tiene enlaces de óxido de etileno.

Además, puede añadirse a la solución electrolítica una pequeña cantidad de sustancia que provoque una reacción de descomposición a una carga inicial de una batería secundaria de ion-litio. Ejemplos de la sustancia incluyen carbonato de vinileno (VC), bifenilo, sulfona de propano (PS), carbonato de fluoroetileno (FEC) y sulfuro de etileno (ES). La cantidad añadida es, preferiblemente, 0,01 % en masa a 50 % en masa.

Puede proporcionarse un separador entre la lámina de electrodo positivo y la lámina de electrodo negativo de una batería secundaria de ion-litio. Ejemplos de separador incluyen una tela sin tejer, un paño, una película microporosa y una combinación de los mismos, que contengan principalmente una poliolefina como polietileno y polipropileno.

Puede utilizarse una batería secundaria de ion-litio como fuente de alimentación para dispositivos electrónicos tales como teléfonos inteligentes, tabletas y terminales de información portátil; como fuente de alimentación para motores de herramientas eléctricas, aspiradoras, bicicletas eléctricas, drones y vehículos eléctricos; y como almacenamiento de energía obtenida por pilas de combustible, generación de energía solar y generación de energía eólica.

**Ejemplos**

La presente invención se describirá específicamente con referencia a Ejemplos y Ejemplos comparativos como sigue, aunque el ámbito de la presente invención no está limitada a los Ejemplos. En los Ejemplos y en los Ejemplos comparativos, la distancia interplanar promedio ( $D_{002}$ ), el espesor ( $L_c$ ) de cristalitas en la dirección del eje C en la difracción de rayos X, los diámetros de partícula  $D_{n50}$ ,  $D_{V10}$ ,  $D_{V50}$  y  $D_{V90}$  y la superficie específica según el método BET se miden mediante el método descrito en la "Descripción de realizaciones" de la presente memoria descriptiva. Además, la medición de otras propiedades físicas y la evaluación de las baterías se realizaron del siguiente modo.

**Medición por ATD**

El análisis térmico diferencial (ATD) es un método para medir la diferencia de temperatura entre una muestra y una sustancia de referencia como una función de la temperatura mientras cambia la temperatura de la muestra y de la sustancia de referencia según un programa fijo (JIS K 0129 "General rules for thermal analysis"). La medición para obtener la temperatura máxima exotérmica se realizó en las siguientes condiciones.

Como aparato para la medición por ATD se utiliza mucho un analizador térmico diferencial termogravimétrico (ATD-TG) capaz de realizar una medición termogravimétrica (TG) en paralelo, que se empleó en la medición.

Aparato de medición: TG-DTA 2000SA (fabricado por NETZSCH Japan K.K.)

Temperatura de medición: temperatura ambiente a 1000 °C

Velocidad de calentamiento: 20 °C/min

Atmósfera de medición: atmósfera de aire

La muestra puesta sobre una bandeja de aluminio (diámetro: 5,2; altura: 5,1) se midió después de someterla a un golpeteo suficiente.

Fabricación de electrodo positivo

Mientras se añadía de forma adecuada N-metil-pirrolidona a 90 g de  $\text{LiCoO}_2$ , 5 g de negro de carbono (SUPER C 45; fabricado por Imerys Graphite & Carbon) como medio auxiliar conductor y 5 g de fluoruro de polivinilideno (PVdF) como aglutinante, la mezcla se agitó y mezcló para obtener una pasta para electrodo positivo en forma de suspensión.

La pasta de electrodo positivo descrita anteriormente se aplicó sobre una lámina de aluminio con un espesor de 20  $\mu\text{m}$  con una máquina de recubrimiento con rodillos y se secó para obtener una lámina de electrodo positivo. El electrodo seco se prensó con rodillos hasta tener una densidad de 3,6  $\text{g/cm}^3$ , de modo que se obtuvo una lámina de electrodo positivo para la evaluación de una batería.

Fabricación de lámina de electrodo negativo

Se utilizaron caucho de estireno-butadieno (SBR) y carboximetilcelulosa (CMC) como aglutinantes. Específicamente, se obtuvo una solución acuosa de SBR disperso con un contenido sólido de 40 % en masa y una solución acuosa de polvo de CMC disuelto con un contenido sólido de 2 % en masa.

Se prepararon un negro de carbono (SUPER C 45; fabricado por Imerys Graphite & Carbon) y una fibra de carbono de crecimiento en vapor [VGCF (marca registrada)-H; fabricado por Showa Denko K.K.] como medios auxiliares conductores, ambos se mezclaron en una proporción 3:2 (relación en masa) para obtener un medio auxiliar conductor mixto.

Se obtuvo una pasta para el electrodo negativo mezclando 90 partes en masa del material de electrodo negativo fabricado en los Ejemplos y en los Ejemplos comparativos descritos a continuación, 5 partes en masa del medio auxiliar conductor mixto, una solución acuosa de CMC (2,5 partes en masa en términos de extracto seco) y una solución acuosa de SBR (2,5 partes en masa en términos de extracto seco), añadiendo una cantidad apropiada de agua a la misma para el ajuste de la viscosidad y amasando la mezcla con un mezclador centrífugo planetario.

La pasta para el electrodo negativo se aplicó uniformemente sobre una lámina de cobre que tenía un espesor de 20  $\mu\text{m}$  con una cuchilla raspadora hasta alcanzar un espesor de 150  $\mu\text{m}$ , se secó con una placa calefactora y luego se secó al vacío para obtener una lámina de electrodo negativo. El electrodo seco se presionó con una prensa uniaxial a una presión de 300 MPa (3  $\text{t/cm}^2$ ) para obtener una lámina de electrodo negativo para la evaluación de una batería.

Ajuste fino de la relación de capacidad entre electrodos positivos y negativos

En la fabricación de una batería secundaria de ion-litio con una lámina de electrodo positivo y una lámina de electrodo negativo opuestas entre sí, es necesario considerar un equilibrio de capacidad entre ambas. Es decir, si la capacidad del electrodo negativo fuese demasiado pequeña en el lado de recepción del ion litio, el exceso de depósitos de Li en el lado del electrodo negativo provocaría la degradación de las características de ciclo. A la inversa, con una capacidad del electrodo negativo demasiado grande, las características de ciclo mejoran, pero la densidad de energía disminuye debido a la carga y descarga en un estado con una carga pequeña. Para evitar esto, la capacidad de la lámina de electrodo positivo se mantuvo constante y se midió una cantidad de descarga por masa del material activo en una semicelda frente a un contraelectrodo de Li. Se hizo un ajuste fino de la capacidad de la lámina de electrodo negativo para tener una relación constante entre la capacidad de la lámina de electrodo negativo ( $Q_A$ ) y la capacidad de la lámina de electrodo positivo ( $Q_C$ ) para la lámina de electrodo negativo de 1.2.

Fabricación de células para la evaluación

Se fabricó una celda de dos electrodos y una celda de litio de contraelectrodo como sigue, en una caja de guantes con una atmósfera seca de gas argón con un punto de rocío de -80 °C o menos mantenido en la misma.

Célula de dos electrodos:

La lámina de electrodo negativo y la lámina de electrodo positivo se troquelaron para obtener una pieza de electrodo negativo y una pieza de electrodo positivo que tenían un área de 20  $\text{cm}^2$ . Se pegó una lengüeta de Al a la lámina de Al de la pieza de electrodo positivo y se pegó una pestaña de Ni a la lámina de Cu de la pieza de electrodo negativo,

respectivamente. Entre la pieza de electrodo negativo y la pieza de electrodo positivo se insertó una película microporosa de polipropileno [HIPORE (marca registrada) NB630B; fabricada por Asahi Kasei Corporation], que se puso en ese estado en un material de envasado de laminado de aluminio en forma de bolsa, y se vertió una solución electrolítica en la misma. Luego se selló la abertura de la misma por termofusión para fabricar una batería para su evaluación. La solución electrolítica es un líquido preparado mezclando un disolvente mixto de carbonato de etileno, carbonato de metilo y etilo y carbonato de dietilo en una proporción volumétrica de 3:5:2 con carbonato de vinileno (VC) a un 1 % en masa y carbonato de fluoroetileno (FEC) a un 10 % en masa y disolviendo adicionalmente  $\text{LiPF}_6$  electrolito en la mezcla a una concentración de 1 mol/l.

#### 10 Célula de litio de contraelectrodo:

En una celda con una tapa de tipo atornillada de polipropileno (diámetro interno: unos 22 mm), la lámina de electrodo negativa troquelada a un diámetro de 20 mm y una lámina de litio metálico troquelada a un diámetro de 16 mm se laminaron a través de un separador [película microporosa de polipropileno; HIPORE (marca registrada) NB630B; fabricado por Asahi Kasei Corporation], y se añadió una solución electrolítica a la misma para producir una celda de ensayo. La solución electrolítica es un líquido preparado mezclando un disolvente mixto de carbonato de etileno, etilmetil carbonato y dietil carbonato en una proporción volumétrica de 3:5:2 con carbonato de vinileno (VC) a 1 % en masa y carbonato de fluoroetileno (FEC) a 10 % en masa y disolviendo posteriormente un electrolito de  $\text{LiPF}_6$  en la mezcla hasta alcanzarse una concentración de 1 mol/l.

#### 20 Medición de la capacidad de descarga inicial y de la eficiencia culómbica inicial

La capacidad de descarga inicial y la eficiencia culómbica inicial se midieron utilizando una celda de litio de contraelectrodo. Partiendo de un potencial de reposo a 0,005 V, se llevó a cabo una carga a C.C. (corriente constante) a un valor de corriente de 0,1 C. A continuación, después de pasar a una carga a T.C. (tensión constante) a 0,005 V, se llevó a cabo una carga con un valor de corriente de corte de 0,005 C. La descarga se llevó a cabo a un valor de corriente de 0,1 C en modo C.C. con una tensión límite superior de 1,5 V. La carga y descarga se hizo en un termostato puesto a 25 °C. En la presente memoria, la capacidad de la descarga por primera vez se definió como la capacidad de descarga inicial. Además, la relación entre la cantidad de electricidad durante la carga y la cantidad de electricidad durante la descarga la primera vez, es decir, el valor de la cantidad de electricidad descargada dividida por la cantidad de electricidad cargada expresado como porcentaje, se definió como eficiencia culómbica inicial.

#### 35 Medición de las características de ciclo de carga y de descarga

La medición se realizó utilizando una celda de dos electrodos. Después del envejecimiento provocado por la carga y descarga repetida cinco veces a un valor de corriente de 0,2 C, la medición de las características de ciclo de carga y descarga se llevó a cabo mediante el siguiente método. La carga se realizó en modo C.C. (corriente constante) con un valor de corriente de 1 C y una tensión límite superior de 4,2 V, y en un modo T.C. (tensión constante) con una corriente de corte de 0,05 C. La descarga se realizó en modo C.C. con un valor de corriente de 1 C y una tensión límite inferior de 2,8 V. La operación de carga y descarga que constituye un ciclo se repitió hasta 50 ciclos para calcular la relación de retención de la capacidad de descarga después de 50 ciclos definida por la siguiente ecuación.

45 Relación de retención de la capacidad de descarga después de 50 ciclos (%) = (capacidad de descarga en el 50° ciclo/capacidad de descarga inicial) x 100

A continuación se muestran las materias primas (partículas que contienen nanosilicio y partículas de grafito) del material de electrodo negativo (partículas de material compuesto) y un método de preparación del mismo.

#### 50 Partículas que contienen nanosilicio

En un recipiente de plástico de 10 l se pusieron 45 partes en masa de partículas de nanosilicio (diámetro de partícula al 50 % en una distribución granulométrica acumulada basada en número: 90 nm; diámetro de partícula al 90 % en una distribución granulométrica acumulada basada en número: 150 nm) y 55 partes en masa de brea de petróleo (punto de reblandecimiento): 214 °C; relación de carbonización: 72 % en masa: contenido IQ: 0,1 % en masa; contenido IT: 47,8 % en masa) para mezclarse en seco. La mezcla en polvo de partículas de nanosilicio y brea de petróleo mezclada en seco se introdujo en una tolva de material de una extrusora de doble husillo TEM-18SS (fabricada por Toshiba Machine Co., Ltd.). Las condiciones de amasado en la extrusora de doble husillo incluyen una temperatura de 250 °C, una velocidad de rotación de husillo de 700 rpm y una velocidad de alimentación de polvo mezclado de 2 Kg/h. Durante el amasado, se hizo circular gas nitrógeno a una velocidad de 1,5 l/min.

El producto amasado con una extrusora de doble husillo se machacó en trozos con un martillo y luego se pulverizó finamente con un molino de chorro STJ-200 (fabricado por Seislin Enterprise Co., Ltd.) para obtener unas partículas 1 que contienen nanosilicio. El contenido de partículas de nanosilicio en las partículas 1 que contienen nanosilicio

medido por espectrometría de emisión ICP (plasma acoplado inductivamente) fue de 36 % en masa, y el diámetro de partícula al 50 % ( $D_{V50}$ ) en la distribución granulométrica acumulada basada en volumen fue 10  $\mu\text{m}$ .

#### Partícula de grafito

El coque basado en petróleo se machacó en trozos con un martillo y se pulverizó con un molino Bantam (fabricado por Hosokawa Micron Corporation; malla: 1,5 mm). El producto resultante se pulverizó con un molino de chorro STJ-200 (fabricado por Seislin Enterprise Co., Ltd.) en las condiciones de una presión de pulverización de 0,6 MPa y una presión de empujador de 0,7 MPa. El material pulverizado se trató térmicamente a 3000 °C en un horno Acheson para obtener partículas de grafito ( $D_{002} = 0,3357 \text{ nm}$ ;  $L_c = 200 \text{ nm}$ ; superficie específica BET = 11,0  $\text{m}^2/\text{g}$ ;  $D_{V50} = 4,4 \mu\text{m}$ ).

#### Ejemplo 1:

Se pesaron partículas 1 que contienen nanosilicio en una cantidad de 4,4 Kg y partículas de grafito en una cantidad de 3,8 Kg, y se introdujeron en una Cyclomix CLX-50 (fabricada por Hosokawa Micron Corporation) para mezclarlas a una velocidad periférica de 24 m/s durante 10 minutos.

Se llenó un crisol de alúmina con el polvo mezclado que había que calentar hasta 1050 °C a 150 °C/h con circulación de gas nitrógeno, se mantuvo durante 1 hora y después se enfrió a temperatura ambiente a 150 °C/h. Se extrajo el producto tratado térmicamente del crisol de alúmina y luego se pulverizó con un molino Bantam (fabricado por Hosokawa Micron Corporation; malla: 0,5 mm) para obtener un material compuesto A.

A continuación, se pesaron 2,4 Kg del material compuesto A y 5,0 Kg de las partículas 1 que contienen nanosilicio, se introdujeron en una Cyclomix CLX-50 (fabricada por Hosokawa Micron Corporation) y se mezclaron a una velocidad periférica de 24 m/s durante 10 minutos para obtener un polvo mezclado.

Se llenó un crisol de alúmina con el polvo mezclado, se calentó hasta 1050 °C a 150 °C/h con circulación de gas nitrógeno, se mantuvo durante 1 hora y después se enfrió a temperatura ambiente a 150 °C/h. Se extrajo el producto tratado térmicamente del crisol de alúmina y luego se pulverizó con un molino Bantam (fabricado por Hosokawa Micron Corporation; malla: 0,5 mm). Se eliminaron las partículas gruesas del material pulverizado utilizando un tamiz de acero inoxidable con aberturas de 45  $\mu\text{m}$  para obtener partículas A de material compuesto. Se midieron el  $D_{V50}$ , el  $D_{V90}$ , la superficie específica y la temperatura máxima exotérmica mediante una medición por ATD de las partículas A de material compuesto. Estos resultados se muestran en la Tabla 1 y en la Figura 1.

Se fabricó una celda de litio de contraelectrodo y una celda de dos electrodos utilizando las partículas A de material compuesto como material de electrodo negativo, y se realizó la evaluación de las características de batería (capacidad de descarga inicial, eficiencia coulombica inicial y relación de retención de la capacidad de descarga después de 50 ciclos). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

#### Ejemplo 2:

Se pesaron partículas 1 que contienen nanosilicio en una cantidad de 22,2 g y partículas de grafito en una cantidad de 19,0 g y se introdujeron en un molino de cizallas circulares para agitarlas y mezclarlas a una gran velocidad de 25000 rpm (velocidad periférica: 150 m/s) durante 1 minuto al tiempo que se mantenía una atmósfera inerte con gas nitrógeno circulando.

Se llenó un crisol de alúmina con el polvo mezclado a calentar hasta 1050 °C a 150 °C/h con circulación de gas nitrógeno, se mantuvo durante 1 hora y después se enfrió a temperatura ambiente a 150 °C/h. Se extrajo el producto tratado térmicamente de el crisol de alúmina y luego se pulverizó con un molino Bantam (fabricado por Hosokawa Micron Corporation; malla: 0,5 mm) para obtener un material compuesto B.

A continuación, se pesaron 11,9 g del material B compuesto y 25,0 g de las partículas 1 que contienen nanosilicio y se introdujeron en molino de cizallas circulares para agitarlos y mezclarlos a una velocidad elevada de 25000 rpm (velocidad periférica: 150 m/s) al tiempo que se mantenía una atmósfera inerte con gas nitrógeno circulando.

Se llenó un crisol de alúmina con el polvo mezclado, se calentó hasta 1050 °C a 150 °C/h con circulación de gas nitrógeno, se mantuvo durante 1 hora y después se enfrió a temperatura ambiente a 150 °C/h. Se extrajo el producto tratado térmicamente del crisol de alúmina y luego se pulverizó con un molino Bantam (fabricado por Hosokawa Micron Corporation; malla: 0,5 mm). Se eliminaron las partículas gruesas del material pulverizado, utilizando un tamiz de acero inoxidable con aberturas de 45  $\mu\text{m}$  para obtener partículas B de material compuesto.

Posteriormente, se midieron las propiedades físicas materiales de las partículas B de material compuesto de la misma forma que en el Ejemplo 1 para evaluar las características de batería utilizando las partículas B de material compuesto como material de electrodo negativo. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1:

Se pesaron partículas 1 que contienen nanosilicio en una cantidad de 7,1 Kg y partículas de grafito en una cantidad de 1,3 Kg y se introdujeron en una Cyclomix CLX-50 (fabricada por Hosokawa Micron Corporation) para mezclarlas a una velocidad periférica de 24 m/s durante 10 minutos.

Se llenó un crisol de alúmina con el polvo mezclado a calentar hasta 1050 °C a 150 °C/h con circulación de gas nitrógeno, se mantuvo durante 1 hora y después se enfrió a temperatura ambiente a 150 °C/h. Se extrajo el producto tratado térmicamente del crisol de alúmina y luego se pulverizó con un molino Bantam (fabricado por Hosokawa Micron Corporation; malla: 0,5 mm). Se retiraron las partículas gruesas del material pulverizado utilizando un tamiz de acero inoxidable con aberturas de 45 µm para obtener partículas C de material compuesto.

Posteriormente, se midieron las propiedades físicas materiales y la temperatura máxima exotérmica en una medición por ATD de las partículas C de material compuesto de la misma forma que en el Ejemplo 1 para evaluar las características de batería utilizando las partículas C de material compuesto como material de electrodo negativo. Estos resultados se muestran en la Tabla 1 y en la Figura 2.

Ejemplo comparativo 2:

Se pesaron partículas 1 que contienen nanosilicio en una cantidad de 6,4 Kg y partículas de grafito en una cantidad de 1,3 Kg y se introdujeron en una Cyclomix CLX-50 (fabricada por Hosokawa Micron Corporation) para mezclarlas a una velocidad periférica de 24 m/s durante 10 minutos.

Se llenó un crisol de alúmina con el polvo mezclado a calentar hasta 1050 °C a 150 °C/h con circulación de gas nitrógeno, se mantuvo durante 1 hora y después se enfrió a temperatura ambiente a 150 °C/h. Se extrajo el producto tratado térmicamente del crisol de alúmina y luego se pulverizó con un molino Bantam (fabricado por Hosokawa Micron Corporation; malla: 0,5 mm) para obtener un material compuesto C.

A continuación, se pesaron 7,0 Kg del material compuesto C y 0,7 Kg de brea de petróleo (punto de reblandecimiento: 214 °C; relación de carbonización: 72 % en masa; contenido IQ: 0,1 % en masa; contenido IT: 47,8 % en masa), se alimentaron en una Cyclomix CLX-50 (fabricada por Hosokawa Micron Corporation) y se mezclaron a una velocidad periférica de 24 m/s durante 10 minutos.

Se llenó un crisol de alúmina con el polvo mezclado, se calentó hasta 1050 °C a 150 °C/h con circulación de gas nitrógeno, se mantuvo durante 1 hora y después se enfrió a temperatura ambiente a 150 °C/h. Se extrajo el producto tratado térmicamente del crisol de alúmina y luego se pulverizó con un molino Bantam (fabricado por Hosokawa Micron Corporation; malla: 0,5 mm). Se eliminaron las partículas gruesas del material pulverizado, utilizando un tamiz de acero inoxidable con aberturas de 45 µm para obtener partículas D de material compuesto.

Posteriormente, se midieron las propiedades físicas materiales de las partículas D de material compuesto de la misma forma que en el Ejemplo 1 para evaluar las características de batería usando las partículas D de material compuesto como material de electrodo negativo. Estos resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 3:

Se llenó un crisol de alúmina con partículas 1 que contienen nanosilicio, se calentó hasta 1050 °C a 150 °C/h con circulación de gas nitrógeno, se mantuvo durante 1 hora y después se enfrió a temperatura ambiente a 150 °C/h. Se extrajo el producto tratado térmicamente de el crisol de alúmina y luego se pulverizó con un molino Bantam (fabricado por Hosokawa Micron Corporation; malla: 0,5 mm) para obtener un material compuesto E.

Se pesó el material compuesto E en una cantidad de 6,7 Kg y partículas de grafito en una cantidad de 1,3 Kg y se introdujeron en una Cyclomix CLX-50 (fabricada por Hosokawa Micron Corporation) para mezclarlas a una velocidad periférica de 24 m/s durante 10 minutos.

Se llenó un crisol de alúmina con el polvo mezclado, se calentó hasta 1050 °C a 150 °C/h con circulación de gas nitrógeno, se mantuvo durante 1 hora y después se enfrió a temperatura ambiente a 150 °C/h. Se extrajo el producto tratado térmicamente de el crisol de alúmina y luego se pulverizó con un molino Bantam (fabricado por Hosokawa Micron Corporation; malla: 0,5 mm). Se eliminaron las partículas gruesas del material pulverizado, utilizando un tamiz de acero inoxidable con aberturas de 45 µm para obtener partículas E de material compuesto.

Posteriormente, se midieron las propiedades físicas materiales de las partículas E de material compuesto de la misma forma que en el Ejemplo 1 para evaluar las características de batería utilizando las partículas E de material compuesto como material de electrodo negativo. Estos resultados se muestran en la Tabla 1.

## Ejemplo comparativo 4:

Se obtuvieron partículas F de material compuesto de la misma forma que en el Ejemplo 1, salvo que se utilizaron partículas de grafito ( $d_{002} = 0,3355 \text{ nm}$ ;  $L_c = 109 \text{ nm}$ ; superficie específica BET =  $1,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ;  $D_{V50} = 16,8 \text{ }\mu\text{m}$ ).

- 5 Posteriormente, se midieron las propiedades físicas materiales de las partículas F de material compuesto de la misma forma que en el Ejemplo 1 para evaluar las características de batería utilizando las partículas F de material compuesto como material de electrodo negativo. Estos resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

|                       | Partícula de material compuesto                                                       |                                                                                        |                                                              |                |                |                                           | Características de batería            |                                          |                                                                            |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------|----------------|-------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
|                       | Cantidad de partículas de nanosilicio en partículas de material compuesto [% en masa] | Cantidad de material de carbono amorfo en partículas de material compuesto [% en masa] | Temperatura máxima exotérmica en la medición por ATD-TG [°C] | $D_{V50}$ [μm] | $D_{V90}$ [μm] | Superficie específica [m <sup>2</sup> /g] | Capacidad de descarga inicial [mAh/g] | Rendimiento en amperios/hora inicial [%] | Relación de retención de la capacidad de descarga después de 50 ciclos [%] |
| Ejemplo 1             | 36                                                                                    | 46                                                                                     | 857                                                          | 17,0           | 37,8           | 2,7                                       | 1133                                  | 86,8                                     | 54,1                                                                       |
| Ejemplo 2             | 36                                                                                    | 46                                                                                     | 890                                                          | 13,3           | 25,8           | 3,1                                       | 1147                                  | 87,0                                     | 48,6                                                                       |
| Ejemplo comparativo 1 | 36                                                                                    | 46                                                                                     | 815                                                          | 18,5           | 43,4           | 3,2                                       | 1200                                  | 87,9                                     | 37,2                                                                       |
| Ejemplo comparativo 2 | 33                                                                                    | 49                                                                                     | 780                                                          | 18,2           | 41,3           | 2,3                                       | 1104                                  | 86,3                                     | 34,2                                                                       |
| Ejemplo comparativo 3 | 37                                                                                    | 47                                                                                     | 691                                                          | 13,8           | 21,3           | 6,8                                       | 1167                                  | 85,7                                     | 10,8                                                                       |
| Ejemplo comparativo 4 | 36                                                                                    | 46                                                                                     | 710                                                          | 24,3           | 50,1           | 2,6                                       | 1095                                  | 86,0                                     | 15,8                                                                       |

- 10 En la Tabla 1 se muestra que en los Ejemplos 1 y 2, donde se utilizaron como material activo de electrodo negativo las partículas de material compuesto que tienen una temperatura máxima exotérmica en la medición por ATD en un intervalo de 830 a 950 °C, puede obtenerse una batería secundaria de ion-litio que es excelente en cuanto a la capacidad de descarga inicial, a la eficiencia coulombica inicial y a la relación de retención de la capacidad de descarga después de 50 ciclos en comparación con los Ejemplos comparativos 1 a 4, donde la temperatura máxima está fuera del intervalo.

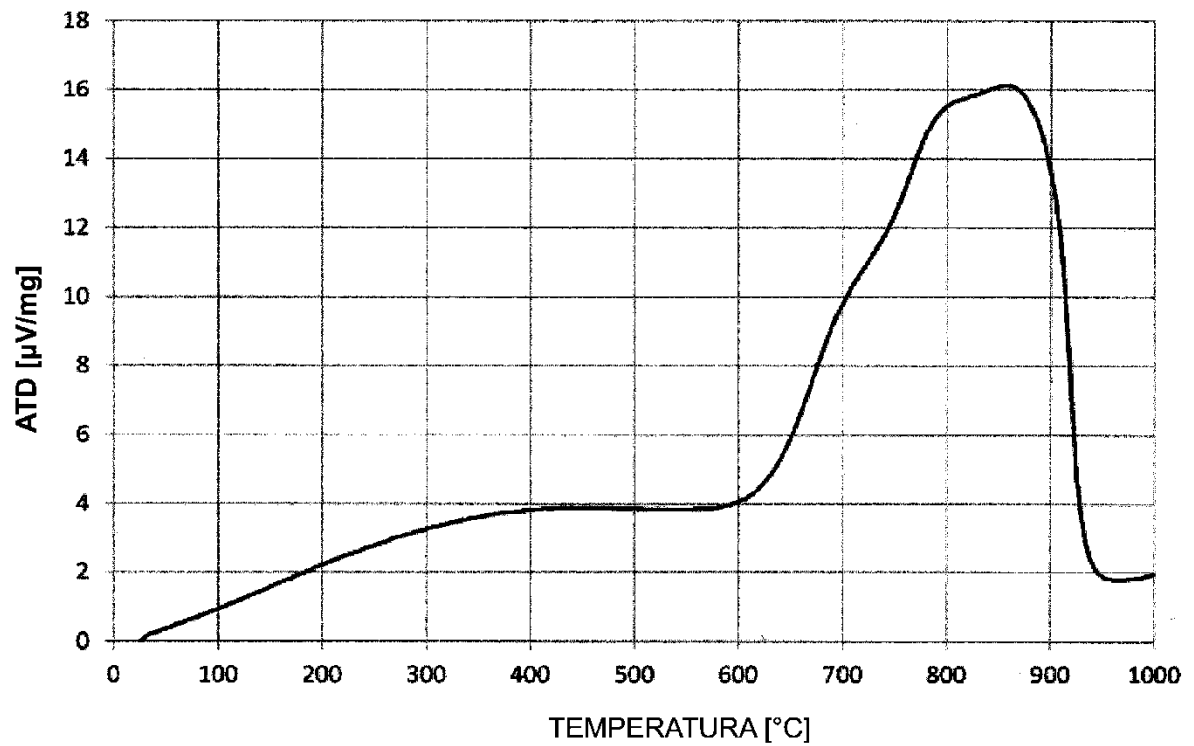
- 15 Los resultados muestran que, con el uso del material de electrodo negativo de la presente invención, puede proporcionarse una batería secundaria de ion-litio que es excelente en cuanto a la capacidad de descarga inicial, a la eficiencia coulombica inicial y a las características de ciclo.
- 20

## REIVINDICACIONES

1. Material de electrodo negativo para baterías secundarias de iones de litio, que comprende partículas de material compuesto que contienen cada una partículas de nanosilicio que tienen un diámetro de partícula al 50 %  $D_{n50}$  de 5 nm a 100 nm en una distribución granulométrica acumulada basada en número de partículas primarias, medido por observación con un microscopio según el método descrito en el párrafo 12 de la descripción; partículas de grafito; y un material de carbono amorfo,  
 en donde las partículas de nanosilicio contenidas en las partículas de material compuesto están recubiertas con el material de carbono amorfo,  
 en donde las partículas de material compuesto contienen un 30 % en masa o más y un 60 % en masa o menos de partículas de nanosilicio, y un 30 % en masa o más y un 60 % en masa o menos de material de carbono amorfo,  
 en donde las partículas de material compuesto tienen un diámetro de partícula al 90 %  $D_{V90}$  en una distribución granulométrica acumulada basada en volumen de 10,0  $\mu\text{m}$  a 40,0  $\mu\text{m}$ , medido por difracción láser,  
 en donde las partículas de material compuesto tienen una superficie específica BET de 1,0  $\text{m}^2/\text{g}$  a 5,0  $\text{m}^2/\text{g}$ ,  
 en donde las partículas de material compuesto tienen una temperatura máxima exotérmica por análisis térmico diferencial (ATD) de 830 °C a 950 °C.
2. Material de electrodo negativo para baterías secundarias de iones de litio según la reivindicación 1, en donde las partículas de material compuesto tienen un diámetro de partícula al 50 %  $D_{V50}$  en la distribución granulométrica acumulada basada en el volumen de 5,0  $\mu\text{m}$  a 25,0  $\mu\text{m}$ , medido por difracción láser.
3. Material de electrodo negativo para baterías secundarias de ion-litio según la reivindicación 1 o 2, en donde las partículas de grafito tienen una superficie específica BET de 5,0  $\text{m}^2/\text{g}$  a 50,0  $\text{m}^2/\text{g}$ .
4. Pasta para electrodos negativos, que comprende el material de electrodo negativo para baterías secundarias de ion-litio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
5. Lámina de electrodo negativo que comprende el material de electrodo negativo para baterías secundarias de ion-litio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
6. Batería secundaria de ion-litio que comprende la lámina de electrodo negativo según la reivindicación 5.
7. Método para fabricar un material de electrodo negativo para baterías secundarias de ion-litio que contiene partículas de material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende las etapas de:  
 Etapa 1: mezclar partículas de nanosilicio que tienen un diámetro de partícula al 50 %  $D_{n50}$  de 5 nm a 100 nm en una distribución granulométrica acumulada basada en número de partículas primarias, medido por observación con un microscopio según el método descrito en el párrafo [0012] de la descripción, y un precursor de carbono a una temperatura del punto de reblandecimiento del precursor de carbono o mayor y pulverizar la mezcla resultante para obtener partículas que contienen nanosilicio,  
 Etapa 2: tratar la mezcla obtenida mezclando las partículas que contienen nanosilicio y partículas de grafito, en una atmósfera de gas inerte a una temperatura de 900 °C o más y de 1200 °C o menos y, a continuación, pulverizar la mezcla procesada para obtener partículas de material compuesto, denominadas partículas 1 de material compuesto, y  
 Etapa 3: tratar la mezcla, obtenida mezclando adicionalmente las partículas de material compuesto 1 con las partículas que contienen nanosilicio, en una atmósfera de gas inerte a una temperatura de 900 °C o más y de 1200 °C o menos y, a continuación, pulverizar la mezcla procesada para obtener partículas de material compuesto, denominadas partículas 2 de material compuesto.
8. Método para fabricar un material de electrodo negativo para baterías secundarias de ion-litio según la reivindicación 7, en el que el precursor de carbono es una brea de petróleo o una brea de carbón.



[Figura 1]



[Figura 2]

