

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 328**

51 Int. Cl.:

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2012 E 12799865 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2722912**

54 Título: **Composición para la formación de un electrodo de batería secundaria, electrodo de batería secundaria, y batería secundaria**

30 Prioridad:

15.06.2011 JP 2011133449

07.09.2011 JP 2011194606

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

10.08.2016

73 Titular/es:

**TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD. (100.0%)
7-1, Kyobashi 3-chome Chuo-ku
Tokyo 104-8377, JP**

72 Inventor/es:

**MOROISHI, YASUYUKI y
SIGEMORI, KAZUNORI**

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 579 328 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

Composición para la formación de un electrodo de batería secundaria, electrodo de batería secundaria, y batería secundaria

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición para formar un electrodo de batería secundaria, un electrodo obtenido utilizando la composición, y una batería secundaria obtenida usando el electrodo.

10

Antecedentes de la técnica

Los dispositivos electrónicos portátiles compactos, tales como cámaras digitales y teléfonos móviles han llegado a ser ampliamente utilizados en los últimos años. Estos dispositivos electrónicos están obligados continuamente a minimizar el volumen y tener un peso ligero, y se requiere que las baterías instaladas en los mismos tengan un pequeño tamaño, un peso ligero y gran capacidad. Además, también se desean grandes baterías secundarias para la instalación en automóviles y similares, para tener grandes baterías secundarias en lugar de baterías de almacenamiento de plomo convencionales.

15

Para responder a estos requerimientos, ha habido una actividad considerable en el desarrollo de baterías secundarias, tales como baterías secundarias de iones de litio y baterías secundarias alcalinas, por ejemplo, en el desarrollo de una tinta de mezcla utilizada para formar un electrodo. Además, no ha habido interés en una composición para formar una capa inferior que se utilice para formar una capa inferior de una capa de mezcla.

20

Como características importantes que se requieren para que la tinta de mezcla usada forme un electrodo o la composición para formar una capa inferior, la uniformidad de la dispersión adecuada de un material activo o un asistente conductor está en la lista. Esto es porque el estado de dispersión del material activo o el asistente conductor en la tinta de mezcla o el estado de dispersión del asistente conductor en la composición para formar una capa inferior está asociado con el estado de dispersión del material activo o el asistente conductor en la capa de mezcla o el estado de dispersión del asistente conductor en la capa inferior, influencias de las propiedades físicas del electrodo, y eventualmente influencias en el rendimiento de la batería.

25

30

Por lo tanto, la dispersión del material activo o el asistente conductor es una cuestión importante. Materiales de carbono que tienen una conductividad superior (asistentes conductores) son difíciles de mezclar y dispersar de manera uniforme en una tinta de mezcla o una composición para formar una capa inferior, debido a su gran estructura y a su área de superficie específica, que resulta en una fuerte fuerza de cohesión. Cuando el control de la dispersibilidad y el tamaño de partículas de un material de carbono como asistente conductor es insuficiente, la resistencia interna del electrodo no se reduce debido a la falta de formación de una red conductora uniforme. Como resultado, se produce un problema para obtener un rendimiento suficiente de los materiales del electrodo.

35

40

Si la dispersión de materiales activos no sólo en el asistente conductor, sino también en la tinta de mezcla es insuficiente, se produce una cohesión parcial en una capa de mezcla formada a partir de la tinta de mezcla. A continuación, la resistencia se distribuye sobre el electrodo por la cohesión parcial. Así, se produce una concentración de corriente durante el uso como una batería, lo que resulta en la promoción de calentamiento parcial y deterioro.

45

Además, se requiere que la tinta de mezcla o la composición para formar una capa inferior tenga una fluidez apropiada para aplicarse sobre la superficie de una lámina de metal que funcione como un colector de corriente. Además, se requiere que la tinta de mezcla o la composición para formar una capa inferior tenga una viscosidad adecuada para formar una capa de mezcla y una capa inferior que tiene una superficie lo más lisa posible y un espesor uniforme.

50

Se forma la capa de mezcla formada a partir de la tinta de mezcla o la capa inferior formada a partir de la composición para formar una capa inferior. A continuación, cada una de las capas (como un sustrato de lámina de metal) se corta o perfora en una sección con un tamaño y forma deseados. A continuación, se requiere que la capa de mezcla o la capa inferior tenga una dureza para que no se dañe mediante la realización de procesamiento de corte o perforación y una suavidad para que no se rompa o despegue.

55

Los Documentos de Patente 1 a 4 divulgan que un material conductor se mezcla con un material activo, esta mezcla se amasa con una solución espesante de celulosa, se añade un aglutinante acuoso, tal como tetrafluoruro de polietileno o un sistema de látex al mismo, y además la mezcla se amasa para preparar una tinta de mezcla. Sin embargo, la tinta de mezcla está en un estado de dispersión insuficiente y con falta de flexibilidad. Como no puede producirse un electrodo deseado, no se obtiene un buen rendimiento de la batería.

60

Para resolver estos problemas, se ha desarrollado un método de uso de un dispersante además de los materiales convencionales en el momento de la producción de la tinta de mezcla (véase el Documento de Patente 5). Sin

65

embargo, un buen estado de dispersión de la tinta de mezcla es insuficiente en el uso del dispersante. Los electrodos y las baterías secundarias deseadas no se obtienen en muchos casos. En particular, hay una necesidad de una tinta de mezcla en la que la dispersabilidad del asistente conductor es más uniforme.

- 5 Composiciones similares para formar electrodos de batería secundaria conocidos de la técnica anterior se describen en los documentos de patente 7 y 8.

Lista de citas

10 Documentos de patente

- Documento de Patente 1: JP 2-158055 A
 Documento de Patente 2: JP 9-082364 A
 Documento de Patente 3: JP 2003-142102 A
 15 Documento de Patente 4: JP 2010-165493 A
 Documento de Patente 5: JP 2006-516795 A
 Documento de Patente 6: JP 2011-076910 A
 Documento de Patente 7: US 6756153 B1
 Documento de Patente 8: JP 2010-021059 A

20 Divulgación de la invención

Problema técnico

- 25 Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición para la formación de un electrodo para formar una batería secundaria que tiene unas excelentes características del ciclo de carga-descarga, en la que la composición es excelente en dispersabilidad de un material activo o un asistente conductor.

Solución al problema

- 30 En la presente invención, la dispersabilidad de un material de electrodo activo (A) o un material de carbono (B) como asistente conductor se puede mejorar mediante el uso de un dispersante antófero de tipo resina (C).

- 35 Es decir, la presente invención se refiere a una composición para formar un electrodo de batería secundaria que contiene al menos uno del material de electrodo activo (A) y el material de carbono (B) como asistente conductor; el dispersante antófero de tipo resina (C) preparado mediante la neutralización de al menos algunos grupos carboxilo en un copolímero obtenido por copolimerización de los siguientes monómeros con un compuesto básico; y un medio líquido acuoso (D):

- 40 monómero etilénicamente insaturado que tiene un anillo aromático (c1): 5 a 70% en peso;
 monómero etilénicamente insaturado que tiene un grupo carboxilo (c2): 15 a 60% en peso;
 monómero etilénicamente insaturado que tiene un grupo amino (c3): 1 a 80% en peso; y
 otros monómeros (c4), excepto los monómeros (c1) a (C3): 0 a 79% en peso (en el que el total de los monómeros (c1) a (c4) son del 100% en peso).

- 45 La presente invención se refiere a un electrodo para baterías secundarias que comprenden un colector de corriente y al menos una de una capa de mezcla y una capa inferior de electrodo formada a partir de la composición para formar un electrodo de batería secundaria.

- 50 Además, la presente invención se refiere a una batería secundaria que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito, en la que al menos uno del electrodo positivo y el electrodo negativo es el electrodo para baterías secundarias.

Efectos ventajosos de la invención

- 55 El uso del dispersante de tipo resina de anfótero permite la dispersabilidad del material activo y el material de carbono como asistente conductor a mejorar. Podría obtenerse la composición para la formación de un electrodo de la presente invención. La composición para la formación de un electrodo de la presente invención puede formar una capa de mezcla o una capa inferior que son excelentes en flexibilidad y adherencia al colector de corriente y puede proporcionar una batería secundaria que tiene excelentes características de ciclo de carga-descarga.

60 Mejor modo para realizar la invención

El electrodo para baterías secundarias se puede obtener mediante varios métodos.

- 65 Por ejemplo, se forma una capa de mezcla en la superficie de un colector de corriente, tal como una lámina de metal usando (1) una composición a modo de tinta que contiene un material activo y un medio líquido (en lo sucesivo,

"tinta de mezcla"), (2) una tinta de mezcla que contiene un material activo, un asistente conductor, y un medio líquido, (3) una tinta de mezcla que contiene un material activo, un aglutinante, y un medio líquido o (4) una tinta de mezcla que contiene un material activo, un asistente conductor, un aglutinante, y un medio líquido para obtener un electrodo.

5 Alternativamente, una capa inferior está formada sobre la superficie de un colector de corriente de lámina de metal utilizando una composición para formar una capa inferior que contiene un asistente conductor y un medio líquido y una capa de mezcla está formada sobre la capa inferior usando las tintas de mezcla (1) a (4) u otras tintas de mezcla, de manera que se puede obtener un electrodo.

10 En cualquiera de estos casos, el hecho de que el estado de dispersión del material activo o el asistente conductor está influenciado por el rendimiento de la batería se describe en detalle en el apartado de "Antecedentes de la técnica".

15 El dispersante anfótero de tipo resina (C) relaja la agregación del material activo o funciona como un dispersante en relación con el material de carbono como asistente conductor.

20 Por lo tanto, la composición para la formación de un electrodo de batería secundaria de la presente invención se puede usar como una tinta de mezcla que contiene esencialmente un material activo o una composición para formar una capa inferior que no contiene esencialmente un material activo.

25 En primer lugar, se describirá el dispersante anfótero de tipo resina (C) en la presente invención. El dispersante anfótero de tipo resina (C) en la presente invención se obtiene mediante la neutralización de al menos algunos grupos carboxilo en un copolímero que contiene el monómero etilénicamente insaturado (c1) que tiene un anillo aromático, teniendo el monómero etilénicamente insaturado (c2) un grupo carboxilo, y teniendo el monómero etilénicamente insaturado (c3) un grupo amino como componentes esenciales con un compuesto básico.

30 En primer lugar, se describirá el monómero etilénicamente insaturado que tiene un anillo aromático (c1). Ejemplos del monómero insaturado etilénico (c1) que tiene un anillo aromático que se utiliza en la presente invención incluyen estireno, α -metilestireno, y bencilo (met)acrilato.

35 A continuación, se describirá el compuesto etilénicamente insaturado que tiene un grupo carboxilo (c2). Como para el monómero (c2) que se utiliza en la presente invención, ejemplos de compuestos insaturados que contienen un grupo carboxilo incluyen ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, o alquilos o alqueno monoésteres de los mismos, ácido ftálico β -(met)acriloxietil monoéster, ácido isoftálico β -(met)acriloxietil monoéster, ácido tereftálico β -(met)acriloxietil monoéster, ácido succínico β -(met)acriloxietil monoéster, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, y ácido cinámico. Particularmente, se prefieren ácido metacrílico y ácido acrílico.

40 A continuación, se describirá el monómero etilénicamente insaturado (c3) que tiene un grupo amino. Ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados (c3) que tienen un grupo amino a utilizar en la presente invención incluyen dimetilaminoetil (met)acrilato de aminoetil dietílico (met)acrilato, metiletilaminoetil (met)acrilato, dimetilamino estireno, y dietilamino estireno.

45 A continuación, se describirán otros monómeros (c4), excepto los monómeros anteriores (c1) a (c3). Ejemplos de compuestos de (met)acrilado incluyen (met)acrilato de alquilo y (met)acrilato de alquilenglicol.

50 Ejemplos más específicos de (met)acrilato incluyen (met)acrilato de alquilo que tiene 1 a 22 átomos de carbono, tal como metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, propil(met)acrilato y butil(met)acrilato. Cuando la polaridad está destinada a ajustarse, sus ejemplos incluyen un grupo alquilo que contiene acrilato que tiene un grupo alquilo que tiene preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono 2 a 10, más preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono o los metacrilatos correspondientes.

55 Los ejemplos de alqueno glicol(met)acrilato incluyen monoacrilato que tiene un grupo hidroxilo y una cadena de polioxialqueno en el extremo o los monometacrilatos correspondientes, tales como dietilenglicol mono(met)acrilato y polietilenglicol mono(met)acrilato; monoacrilato que tiene un grupo alcoxi y una cadena de polioxialqueno en el extremo o los monometacrilatos correspondientes, tales como glicol de etileno metoxi (met)acrilato y glicol de metoxi dietilenglicol (met)acrilato; y acrilato de polioxialqueno que tiene un grupo fenoxi o ariloxi en el extremo o los correspondientes metacrilatos, tales como glicol fenoxietileno (met)acrilato.

60 Ejemplos de los compuestos insaturados que contienen un grupo hidroxilo excepto los ejemplos anteriores incluyen 2-hidroxietil (met)acrilato acrilato, 2-hidroxipropil (met)acrilato, butil 4-hidroxi (met)acrilado, glicerol mono(met)acrilato, y vinilbenceno 4-hidroxi.

65 Ejemplos de compuestos que contienen nitrógeno insaturado incluyen compuestos insaturados de acrilamida, tales como (met)acrilamida, N-metilol (met)acrilamida, N-metoximetil (met)acrilamida; N, N-di (metilol)acrilamida, N-metilol-N-metoximetil (met)acrilamida, N, N-di-(metoximetil) acrilamida, y dialquilol (met)acrilamida.

- Además, otros ejemplos de compuestos insaturados incluyen perfluoroalquilalquil (met)acrilatos que tienen un grupo perfluoroalquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, tales como perfluorometilmetil (met)acrilato, perfluoroetilmetil (met)acrilato, 2-perfluorobutiletil (met)acrilato, y 2-perfluorohexiletil (met)acrilato; grupo perfluoroalquilo que contiene monómeros de vinilo, por ejemplo, perfluoroalquilalquilenos tales como etileno perfluoro butilo, hexiletileno perfluoro, octiletileno perfluoro, deciletileno perfluoro; grupo silanol que contiene compuestos de vinilo tales como triclorosilan vinilo, viniltris (β -metoxietoxi) silano, viniltrietoxisilano, γ -(met)acriloxipropiltrimetoxisilano, y derivados de los mismos. Una pluralidad de estos grupos se puede utilizar.
- 5
- 10 Ejemplos de compuestos de vinilo de ácidos grasos incluyen acetato de vinilo, butirato de vinilo, propionato de vinilo, hexanoato de vinilo, caprilato de vinilo, laurato de vinilo, palmitato de vinilo y estearato de vinilo.
- Ejemplos de compuestos de éter de vinilo alquilo incluyen butilo vinil éter y etil vinil éter.
- 15 Ejemplos de compuestos de α -olefina incluyen 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetra deceno, y 1-hexa deceno.
- Ejemplos de compuestos de vinilo incluyen compuestos de alilo, tales como acetato de alilo, alcohol alilo, alilbenceno, y nitrilo vinilacetato; cianuro de vinilo, vinilciclohexano, vinil metil cetona, estireno, α -metilestireno, 2-metilestireno, y cloro estireno.
- 20
- Ejemplos de compuestos incluyen etinilo acetileno, etinilbenceno, etiniltoluene, y 1-etinil-1-ciclohexanol. Estos compuestos se pueden usar solos o en combinación con dos o más tipos de los mismos.
- 25 En cuanto a la relación entre el monómero de formación de un copolímero en el que el dispersante anfótero de tipo resina (C) usado en la presente invención, cuando el total de los monómeros (c1) a (c4) es del 100% en peso, el monómero etilénicamente insaturado que tiene un anillo aromático (c1) es del 5 al 70% en peso, el monómero etilénicamente insaturado que tiene un grupo carboxilo (c2) es del 15 al 60% en peso, el monómero etilénicamente insaturado que tiene un grupo amino (c3) es del 1 al 80% en peso, y otros monómeros (c4), excepto los monómeros (c1) a (c3) es del 0 al 79% en peso. Preferiblemente, el (c1) es del 20 al 70% en peso, el (c2) es del 15 al 45% en peso, el (c3) es del 1 al 70% en peso, y el (c4) es del 0 al 50% en peso. Más preferiblemente, el (c1) es del 30 al 70% en peso, el (c2) es del 15 al 35% en peso, el (c3) es del 1 al 40% en peso, y el (c4) es del 0 al 40% en peso.
- 30
- 35 El anillo aromático derivado del monómero etilénicamente insaturado (c1) que tiene un anillo aromático y el grupo amino derivado del monómero etilénicamente insaturado (c3) que tiene un grupo amino son la adherencia principal del material activo (A) que se describirá a continuación o un asistente conductor (B).
- El monómero etilénicamente insaturado (c2) que tiene un grupo carboxilo tiene una función de disolver o dispersar una sustancia neutralizada de copolímero en el medio líquido acuoso. Entonces, se considera que debido al hecho de que el copolímero es adsorbido en el material activo (A) y el ayudante conductor (B) a través de un anillo aromático o un grupo amino y neutralizado, y luego el estado de dispersión del material activo (A) del asistente de conductor (B) en el medio líquido acuoso puede mantenerse de forma estable por la repulsión de las cargas de los grupos carboxilo ionizados.
- 40
- 45 El peso molecular del copolímero formado por copolimerización de los monómeros (c1) a (c4) no está particularmente limitado. La viscosidad de una solución con contenido de sólidos del 20% del dispersante anfótero de tipo resina (C) es preferiblemente de 5 a 100.000 mPa·s, más preferiblemente, de 10 a 50.000 mPa·s. Cuando la viscosidad es inferior a un intervalo predeterminado y el peso molecular del dispersante anfótero de tipo resina (C) es demasiado bajo, o cuando la viscosidad es mayor que un intervalo predeterminado y el peso molecular del dispersante anfótero de tipo resina (C) es demasiado alto, puede provocarse una mala dispersión del material del electrodo activo (A) o del material de carbono (B) como asistente conductor. En este sentido, la viscosidad en la presente invención es un valor medido a 25 °C utilizando el viscosímetro Brookfield.
- 50
- 55 El copolímero está formado por copolimerización del monómero insaturado (c2) que tiene un grupo carboxilo. Si la relación de componente de un monómero que tiene un grupo funcional aniónico en el copolímero está representada por un índice de acidez, es preferentemente como sigue. Es decir, el índice de acidez del copolímero a utilizar es preferentemente de 50 a 400 mg de KOH/g, más preferiblemente de 80 a 300 mg de KOH/g. Si el índice de acidez del copolímero utilizado en la presente invención es menor que el intervalo anterior, la estabilidad de dispersión de la dispersión disminuye y la viscosidad tiende a aumentar. Además, si el índice de acidez del copolímero utilizado en la presente invención es mayor que el intervalo anterior, la fuerza de adherencia del copolímero a la superficie del pigmento disminuye y la estabilidad de almacenamiento de la dispersión tiende a disminuir. El índice de acidez del copolímero en la presente invención es un valor obtenido mediante el cálculo del índice de acidez (mg de KOH/g), medido por titulación potenciométrica, de acuerdo con JIS K 0070 en términos del contenido de sólidos.
- 60
- 65 El dispersante anfótero de tipo resina (C) se puede obtener mediante varios métodos de producción. Por ejemplo, los monómeros anteriores (c1) a (c4) se polimerizan en un disolvente orgánico que puede ser azeotrópico con agua.

A continuación, un medio líquido acuoso representado por agua y un (compuesto básico) neutralizador se añade para neutralizar al menos algunos grupos carboxilo. El disolvente que puede ser azeotrópico se separa por destilación y se puede obtener una solución o dispersión acuosa del dispersante anfótero de tipo resina (C). Se puede usar como disolvente orgánico en el momento de la polimerización, uno que puede ser azeotrópico con agua, y se prefiere uno que tiene una alta solubilidad para un copolímero. Se prefieren etanol, 1-propanol, 2-propanol, y 1-butanol, y 1-butanol es más preferido.

Alternativamente, los monómeros se copolimerizan en un disolvente orgánico hidrófilo, seguido por la adición de agua y amina para neutralizar y hacer que sea acuosa. Como se describió anteriormente, el disolvente orgánico hidrófilo no se separa por destilación, de modo que se puede obtener una solución en la que se disuelve o dispersa el dispersante anfótero de tipo resina (C) en el medio líquido acuoso que contiene el disolvente orgánico hidrófilo y agua. En este caso, como el disolvente orgánico hidrófilo a utilizar, se prefiere uno que tenga una alta solubilidad al copolímero. Se prefieren éter glicólico y diol. Se prefieren además (poli)alquileno glicol éter de monoalquilo y alcanodiol que tiene de 3 a 6 átomos de carbono.

Ejemplos de neutralizadores (compuesto básico) utilizados para neutralizar el copolímero incluyen los siguientes. Por ejemplo, diversas aminas orgánicas, tales como amoníaco acuoso, dimetilaminoetanol, dietanolamina, y trietanolamina; y agentes alcalinos inorgánicos tales como hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de litio, e hidróxido de potasio. El copolímero anterior se dispersa o disuelve en un medio líquido acuoso.

<Tinta de mezcla>

Como se ha descrito anteriormente, la composición para la formación de un electrodo de batería secundaria de la presente invención se puede usar como una tinta de mezcla o una composición para formar una capa inferior. A continuación, se describirá la tinta de mezcla que contiene esencialmente un material activo que es una realización preferida de la composición para formar un electrodo de batería secundaria de la presente invención. Como la tinta de mezcla hay una tinta de mezcla de electrodo positivo o una tinta de mezcla de electrodo negativo. Como ya se ha descrito, hay diversas formas como se ejemplifica como las siguientes tintas (1) a (4):

- (1) una tinta de mezcla que contiene el material activo (A), y el dispersante anfótero de tipo resina (C), y el medio líquido acuoso (D);
- (2) una tinta de mezcla que contiene también el asistente conductor (B), además de la anterior (1);
- (3) una tinta de mezcla que contiene también el aglutinante, además de la anterior (1); y
- (4) una tinta de mezcla que contiene también el asistente conductor (B) y el aglomerante, además de la anterior (1).

Un material activo de electrodo positivo para baterías secundarias de iones de litio no está particularmente limitado. Se pueden utilizar compuestos de metal que se pueden dopar o intercalar iones de litio, tales como óxidos de metal y sulfuros de metal; y polímeros conductores y similares. Ejemplos de los mismos incluyen óxidos de metales de transición, tales como Fe, Co, Ni, y Mn; óxidos complejos con litio; y compuestos inorgánicos tales como sulfuros de metales de transición. Ejemplos específicos de los mismos incluyen polvos de óxidos metálicos de transición, tal como MnO, V₂O₅, V₆O₁₃ o TiO₂, polvos de óxido de complejos de litio y un metal de transición tal como el óxido de níquel de litio, óxido de cobalto de litio u óxido de manganeso y litio que tiene una estructura estratificada u óxido de manganeso de litio que tiene una estructura de espinela, compuestos de ácido fosfórico que tienen una estructura de olivino, en forma de fosfato de hierro de litio, y polvos de sulfuro de metales de transición tales como TiS₂ o FeS. Además, polímeros conductores, tales como polianilina, poliacetileno, polipirrol, y politiofeno pueden ser utilizados. Los compuestos inorgánicos y los compuestos orgánicos se pueden mezclar para su uso.

Un material activo del electrodo negativo para baterías secundarias iones de litio no está particularmente limitado siempre que se puede dopar o intercalar iones de litio. Ejemplos de los mismos incluyen: sistemas de aleación tales como litio metal, o un sistema de aleación tal como aleación de estaño, aleación de silicio y aleación de plomo, que son aleaciones de los mismos; sistemas de óxido metálico tal como Li_xFe₂O₃, Li_xFe₃O₄, Li_xWO₂, titanato de litio, vanadato de litio, y silicato de litio; sistemas de polímeros conductores, tales como poliacetileno y poli-p-fenileno; materiales carbonosos amorfos tales como carbono suave y duro de carbono; grafito artificial como material de carbono altamente grafitado o polvos carbonosos tales como grafito de origen natural; y materiales basados en carbono tales como negro de carbón, negro de carbón mesofase, materiales de carbono al horno con resina, fibras de carbono de crecimiento de vapor, y las fibras de carbono. Estos materiales activos de electrodo negativo se pueden utilizar en combinación con uno o múltiples tipos de los mismos.

Como los materiales activos de electrodos positivos y negativos para baterías secundarias alcalinas, es posible seleccionar apropiadamente materiales convencionalmente conocidos.

El tamaño de estos materiales activos (A) es preferiblemente de 0,05 a 100 mM, más preferiblemente de 0,1 a 50 μm. El diámetro de partícula dispersa del material activo (A) en la tinta de mezcla es preferiblemente de 0,5 a 20 μm. El diámetro de partícula dispersa que se refiere aquí indica el diámetro de partícula que produce un valor del 50% cuando se calcula como la relación de volumen de las partículas iniciales con los que tienen un diámetro de partícula

pequeño dentro de la distribución del tamaño de partícula volumétrico de la misma (D50) y se mide con un analizador general de distribución de tamaño de partícula, tal como un analizador de distribución de tamaño de partícula de tipo de dispersión de luz dinámica (tal como el "MicroTrack UPA").

5 A continuación, se describirá el material de carbono (B) como asistente conductor. El material de carbono (B) como asistente conductor en la presente invención no está particularmente limitado mientras sea un material de carbono que tenga conductividad. Grafito, negro de carbón, fibras conductoras de carbono (nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, y fibras de carbono), y fullereno se pueden usar solos o en combinación con dos o más tipos de los mismos. Desde el punto de vista de conductividad, fácil disponibilidad y coste, es preferible utilizar negro de carbón.

10 Los ejemplos de negro de carbón incluyen diversos tipos de los mismos, tales como negro de horno, producido por descomposición térmica continua de una materia prima de gas o líquido en un horno de reacción, negro Ketjen que usa aceite combustible de etileno para la materia prima, en particular, negro de canal precipitado por la quema un gas de materia prima y enfriamiento rápido de la llama mediante el contacto con la parte inferior de acero del canal, negro térmico obtenido repitiendo periódicamente la combustión y la descomposición térmica del gas para la materia prima, o negro de acetileno usando gas de acetileno para la materia prima en particular. Se pueden utilizar solos o en combinación con dos o más tipos de los mismos. Además, también se puede usar el negro de carbón a tratamiento de oxidación ordinaria o de carbono hueco y similares.

20 El tratamiento de oxidación de carbono se lleva a cabo generalmente para mejorar la dispersabilidad de carbono, por ejemplo, mediante el tratamiento de carbono a una temperatura alta en el aire, en segundo lugar, el tratamiento con ácido nítrico, dióxido de nitrógeno u ozono y similares, o el tratamiento mediante la introducción directa (unión covalente) sobre la superficie de carbono un grupo funcional polar que contiene oxígeno tal como un grupo fenol, grupo quinona, grupo carboxilo o grupo carbonilo. Sin embargo, ya que la conductividad de carbono generalmente disminuye cuanto mayor es el número de grupos funcionales introducidos, es preferible el uso de carbono no sometido a tratamiento de oxidación.

30 Cuando mayor sea el valor de la superficie específica del negro de carbón utilizado, mejor, y para aumentar los puntos de contacto entre las partículas de negro de carbón, es ventajoso reducir la resistencia interna de los electrodos. En concreto, el área de superficie específica (BET) del negro de carbón utilizado como determinada a partir de la cantidad de nitrógeno adsorbido es de 20 a 1500 m²/g, preferiblemente de 50 a 1500 m²/g, más preferiblemente de 100 a 1500 m²/g. Si se utiliza negro de carbón que tiene una superficie específica de menos de 20 m²/g, puede ser difícil obtener suficiente conductividad, mientras que, si se utiliza negro de carbón que tiene un área de superficie específica mayor que 1500 m²/g, puede ser difícil adquirir materiales comercialmente disponibles.

40 Además, el diámetro de partículas del negro de carbón utilizado en términos del diámetro de partícula primaria de las mismas es preferiblemente 0,005 a 1 µm, en particular preferiblemente de 0,01 a 0,2 µm. Sin embargo, el diámetro de partícula primaria al que se hace referencia aquí es el promedio del diámetro de partícula tal como se mide con un microscopio electrónico y similares.

45 El diámetro de partícula dispersa en la tinta de mezcla del material de carbono (B) como asistente conductor se reduce preferiblemente a un diámetro de partícula de 0,03 a 5 µm. El diámetro de partícula dispersado del material de carbono como asistente de conductor es menor de 0,03 µm, puede ser difícil producir una composición del mismo. Además, si el diámetro de las partículas dispersadas del material de carbono como asistente conductor es superior a 2 µm, se pueden producir problemas tales como fluctuaciones en la distribución de la resistencia en los electrodos y la distribución de materiales en la película de recubrimiento de mezcla. El diámetro de partícula dispersa que se refiere aquí indica el diámetro de partícula que produce un valor del 50% cuando se calcula como la relación de volumen de las partículas iniciales con los que tienen un diámetro de partícula pequeño dentro de la distribución del tamaño de partícula volumétrico de la misma (D50) y se mide con un analizador general de distribución de tamaño de partícula, tal como un analizador de distribución de tamaño de partícula de tipo de dispersión de luz dinámica (tal como el "MicroTrack UPA").

55 Los ejemplos de negro de carbón comercialmente disponibles incluyen, pero no se limitan a, TOKABLACK #4300, #4400, #4500 o # 5500 (negro de horno, fabricado por Tokai Carbon Co., Ltd.), Printex L (negro de horno, fabricado por Degussa), Raven 7000, 5750, 5250, 5000ULTRAI o 5000ULTRA, Conductex SC ULTRA o Conductex 975 ULTRA, PUER BLACK 100, 115, 205 (negro de horno, fabricado por Columbian Chemicals Company), #2350, #2400B, #2600B, #300503, #3030B, #3230B, #3350B, #3400B o #5400B (negro de horno, fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation), MONARCH 1400, 1300, 900, Vulcan XC-72R o Black Pearls 2000 (negro de horno, fabricado por Cabot Corporation), Ensaco250G, Ensaco260G, Ensaco350G, Superp-Li (fabricado por TIMCAL GRAPHITE & CARBON), Ketjen Black EC-300J o EC-600JD (fabricado por Akzo Nobel), y Denka Black, Denka Black HS-100 o FX 35 (negro de acetileno, fabricado por Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha). Ejemplos de grafito incluyen, pero no se limitan a, grafito artificial y grafito de origen natural, tal como grafito escamoso, grafito bulto, grafito terroso. Se pueden usar en combinación con dos o más tipos de los mismos.

65 Como la fibra de carbono conductora, se prefiere una obtenida por la cocción de una materia prima derivada del

petróleo. También se puede utilizar una obtenido por cocción de una materia prima de origen vegetal. Por ejemplo, puede enumerarse VGCF (fabricado por Showa Denko KK), que se produce a partir de una materia prima derivada del petróleo.

5 A continuación, se describirá el medio líquido acuoso (D). Como el medio líquido acuoso (D) a utilizar en la presente invención, es preferible usar agua. Si es necesario, por ejemplo, un medio líquido que es compatible con el agua puede ser utilizado para mejorar las propiedades de recubrimiento sobre el colector de corriente. Ejemplos del medio líquido que es compatible con el agua incluyen alcoholes, glicoles cellosolves, aminoalcoholes, aminas, cetonas, amidas de ácidos carboxílicos, amidas de ácido fosfórico, sulfóxidos, ésteres de ácidos carboxílicos, ésteres de ácido fosfórico, éteres, y nitrilos. Se pueden utilizar en un rango que es compatible con el agua.

Además, la tinta de mezcla puede contener un aglutinante. El aglutinante en la presente invención se utiliza para unir el asistente o partículas conductoras, tales como otros materiales activos. El efecto de la dispersión de estas partículas en disolventes es pequeño.

15 Los ejemplos del aglutinante incluyen resina acrílica, resina de poliuretano, resina de poliéster, resina de fenol, resina epoxi, resina fenoxi, resina de urea, resina de melamina, resina alquídica, resina de formaldehído, resina de silicona, resina de flúor; resinas celulósicas tales como carboximetilcelulosa; cauchos sintéticos tales como caucho de estireno-butadieno y caucho fluorado; resinas de conductores, tales como polianilina y poliacetileno; y compuestos poliméricos que contienen un átomo de flúor, tales como fluoruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilo, y tetrafluoroetileno. Además, formas, mezclas y copolímeros modificados de estas resinas también se pueden usar. Estos aglutinantes se pueden utilizar en combinación con uno o múltiples tipos de los mismos.

Además, si es necesario, un asistente de formación de película, un antiespumante, un agente de nivelación, un antiséptico, un ajustador de pH, un modificador de la viscosidad o similares se pueden añadir a la tinta de mezcla.

A pesar de que la viscosidad varía dependiendo del método de recubrimiento, la viscosidad de la tinta de mezcla es preferiblemente de 100 a 30.000 mPa·s en base a un contenido de sólidos del 30 al 90% en peso. Es preferible que la cantidad del material activo (A) sea tan grande como sea posible dentro de un intervalo de viscosidad revestible. Por ejemplo, la proporción del material activo (A) en el contenido de sólidos en la tinta de mezcla es preferiblemente del 80 al 99% en peso. La proporción del dispersante anfótero de tipo resina (C) respecto al contenido de sólidos en la tinta de mezcla es preferiblemente del 0,1 al 15% en peso. Cuando se incluye el asistente conductor (B), la relación del asistente conductor (B) respecto al contenido de sólidos en la tinta mezcla es preferiblemente del 0,1 al 15% en peso. Cuando se incluye el aglutinante, la relación del aglutinante respecto al contenido de sólidos en la tinta de mezcla es preferiblemente del 0,1 al 15% en peso.

La tinta de mezcla se puede obtener mediante varios métodos. Se describirán tomando el caso de la tinta de mezcla (4) que contiene el material activo (A), el asistente conductor (B), el dispersante anfótero de tipo resina (C), el aglutinante, y el medio líquido acuoso (D). Por ejemplo:

(4-1) Se prepara una dispersión acuosa de un material activo que contiene el material activo (A), el dispersante anfótero de tipo resina (C), y el medio líquido acuoso (D), el asistente conductor (B) y el aglutinante se añaden a la dispersión acuosa, de modo que se puede preparar una tinta de mezcla. El asistente conductor (B) y el aglutinante se pueden añadir simultáneamente, o el aglutinante puede añadirse después de la adición del asistente conductor (B). Alternativamente, el asistente conductor (B) se puede añadir después de la adición del aglutinante.

(4-2) Se prepara una dispersión acuosa de un asistente conductor que contiene el asistente conductor (B), el dispersante anfótero de tipo resina (C), y el medio líquido acuoso (D), y el material activo (A) y el aglutinante se añaden a la dispersión acuosa, de modo que se puede preparar una tinta de mezcla. El material activo (A) y el aglutinante se pueden añadir simultáneamente, o el aglutinante puede añadirse después de la adición del material activo (A). Alternativamente, el material activo (A) se puede añadir después de la adición del aglutinante.

(4-3) Se prepara una dispersión acuosa de un material activo que contiene el material activo (A), el dispersante anfótero de tipo resina (C), el aglomerante, y el medio líquido acuoso (D), el asistente conductor (B) se añaden a la dispersión acuosa, de modo que se puede preparar una tinta de mezcla.

(4-4) Se prepara una dispersión acuosa de un asistente conductor que contiene el asistente conductor (B), el dispersante anfótero de tipo resina (C), el aglomerante, y el medio líquido acuoso (D), y el material activo (A) se añade a la dispersión acuosa, de modo que se puede preparar una tinta de mezcla.

(4-5) El material activo (A), el asistente conductor (B), el dispersante anfótero de tipo resina (C), el aglutinante, y el medio líquido acuoso (D) se mezclan casi simultáneamente, de modo que se puede preparar una tinta de mezcla.

(Dispensor y mezclador)

Como un dispositivo que se utiliza en la obtención de una tinta de mezcla, se puede usar un dispersador o un

mezclador usualmente usado para dispersar pigmento y similares. Ejemplos de los mismos incluyen, pero no se limitan a, mezcladores tales como un mezclador dispersador, homomezclador o mezclador planetario; homogeneizadores (tal como "Clearmix" de M Technique Co., Ltd. o "Filmix" fabricado por Primix Corporation); dispersores de tipo de medio tal como un acondicionador de pintura (Red Devil Inc.), molino de bolas, molino de arena (tal como "Dynomill" fabricado por Shinmaru Enterprises Corp.), triturador, molino de perlas (tal como "DCP Mill" fabricado por Eirich) o molino Coball; molinos de chorro húmedo (tales como "Genus PY" fabricado por Genus Co., Ltd., "Starburst" fabricado por Sugino Machine Ltd., o "Nanomizer" fabricado por Nanomizer Inc.), dispersores sin medios tal como "Clear SS- 5" fabricado por M Technique Co., Ltd. o "Micros" fabricado por Nara Machinery Co., Ltd. y otros molinos de laminación. Preferiblemente, se utilizan dispersores sometidos a tratamiento para evitar que el dispersor sea contaminado por metal.

Por ejemplo, en el caso de utilizar un dispersor de tipo de medios, es preferible utilizar un método en el que el agitador y el vaso utilicen un dispersor de cerámica o plástico, y un dispersador en el que un agitador de metal y una superficie del vaso se tratan con pulverización térmica de carburo de tungsteno o recubrimiento de resina y similares. Se usan preferiblemente perlas de vidrio o perlas cerámicas, tales como perlas de circonio o perlas de alúmina para los medios. Además, en el caso de usar una muela de laminación, es preferible usar un rodillo de cerámica. Sólo un tipo de dispositivo de dispersión puede ser utilizado o una pluralidad de tipos de dispositivos se pueden utilizar en combinación. Además, en el caso del material activo del electrodo positivo o negativo, cuyas partículas se rompen o aplastan fácilmente por un fuerte impacto, se prefieren dispersores sin medios, tal como un molino de rodillos y un homogeneizador, más que el dispersor de tipo de medios.

<Composición para formar la capa inferior>

Como se ha descrito anteriormente, la composición para la formación de un electrodo de batería secundaria de la presente invención se puede usar como la tinta de mezcla y la composición para formar una capa inferior. La composición para formar una capa inferior contiene el asistente conductor (B), el dispersante anfótero de tipo resina (C), y el medio líquido acuoso (D). Además, puede contener el aglutinante. Los componentes respectivos son los mismos que los del caso de la tinta de mezcla.

La relación del material de carbono (B) como el asistente conductor para el contenido de sólidos en la composición utilizada para la capa inferior del electrodo es preferiblemente del 5 al 95% en peso, más preferiblemente del 10 al 90% en peso. Si la cantidad de material de carbono (B) como el asistente conductor es pequeña, la conductividad de la capa inferior no se puede mantener. Por otro lado, si la cantidad del material de carbono (B) como el asistente conductor es demasiado grande, la resistencia de la película de recubrimiento puede reducirse. Aunque la viscosidad varía dependiendo del método para el recubrimiento de la tinta de la capa inferior del electrodo, la viscosidad adecuada de la tinta de la capa inferior del electrodo es en general de 10 a 30.000 mPa·s.

<Electrodo>

La tinta de mezcla de la composición para formar un electrodo de batería secundaria de la presente invención se aplica sobre un colector de corriente y se secó para formar una capa de mezcla, de manera que se puede obtener un electrodo para baterías secundarias. Alternativamente, la composición para la formación de una formación de capa inferior de la composición para la formación de un electrodo de batería secundaria de la presente invención se aplica sobre un colector de corriente para formar una capa inferior y una capa de mezcla se forma en la capa inferior, de manera que puede obtenerse un electrodo para baterías secundarias. La capa de mezcla a formar en la capa inferior se puede formar usando las tintas de mezcla (1) a (4) de la presente invención o también se pueden formar otras tintas de mezcla.

(Colector de corriente)

El material y la forma de los colectores de corriente utilizados en los electrodos no están particularmente limitados. Diversos materiales o formas adecuadas para baterías secundarias se pueden seleccionar apropiadamente. Los ejemplos del material del colector de corriente incluyen metales o aleaciones tales como aluminio, cobre, níquel, titanio o acero inoxidable. En el caso de la batería de iones de litio, el aluminio es particularmente preferido como un material de electrodo positivo, y el cobre se prefiere como un material de electrodo negativo. Además, una lámina sobre una placa plana se utiliza generalmente para la forma. Una tiene una superficie rugosa, una en la forma de una lámina porosa o una en la forma de una malla también se puede utilizar como colector de corriente.

Un método para el recubrimiento de un colector de corriente con la tinta de mezcla o la composición para formar una capa inferior no está particularmente limitado, y cualquier método conocido puede ser utilizado. Ejemplos específicos de los mismos pueden incluir recubrimiento con matriz, recubrimiento por inmersión, recubrimiento con rodillo, recubrimiento doctor, recubrimiento con cuchilla, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por grabado, serigrafía y recubrimiento electrostático. Como el método de secado, se puede usar un secado de hoja, un secador de explosión, un secador de aire caliente, un dispositivo de infrarrojos de calentamiento, un dispositivo de calentamiento de infrarrojo lejano o similar, sin embargo, no está particularmente limitado a los mismos. Además, también se puede realizar un tratamiento de laminación después de recubrimiento usando una prensa de platina o

rodillo de calandria. El espesor de la capa de mezcla del electrodo es en general de 1 a 500 μm , preferiblemente de 10 a 300 μm . Cuando está compuesta la capa inferior, el total del espesor de la capa inferior y la capa de mezcla es generalmente de 1 a 500 μm , preferiblemente de 10 a 300 μm .

5 <Batería secundaria>

Una batería secundaria se puede obtener utilizando el electrodo anterior para al menos uno de un electrodo positivo o un electrodo negativo. Como la batería secundaria, una batería secundaria alcalina, una batería de almacenamiento de plomo, una batería secundaria de azufre de sodio, una batería secundaria de litio de aire o similar se indica además de la de iones de litio secundaria. En cada una de las baterías secundarias, electrolitos y separadores conocidos convencionalmente se pueden usar apropiadamente.

(Electrolito)

15 Se describirá tomando el caso de una batería secundaria de iones de litio como un ejemplo. Como el electrolito, se utiliza uno preparado mediante la disolución de un electrolito que contiene litio en un disolvente no acuoso. Ejemplos del electrolito incluyen, pero no están limitados a, LiBF_4 , LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$, LiI , LiBr , LiCl , LiAlCl_4 , LiHF_2 , LiSCN , y LiBPh_4 .

20 El disolvente no acuoso no está particularmente limitado. Ejemplos del mismo incluyen carbonatos tales como carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de metil etilo, y carbonato de dietilo; lactonas tales como γ -butirolactona, γ -valerolactona, y lactona γ -octanoico; glicinas, tales como tetrahydrofurano, 2-metiltetrahydrofurano, 1,3-dioxolano, 4-metil-1,3-dioxolano, 1,2-metoxietano, 1,2-etoxietano, y 1,2-dibutoxietano; ésteres tales como formiato de metilo, acetato de metilo, y propionato de metilo; sulfóxidos tales como sulfóxido de dimetilo y sulfolano; y nitrilos tales como acetonitrilo. Estos disolventes pueden ser utilizados solos o también se pueden utilizar mediante la mezcla de dos o más clases de los mismos.

Además, el electrolito puede también ser retenido en una matriz polimérica para formar un electrolito de polímero en forma de un gel. Los ejemplos de la matriz de un polímero incluyen, pero no se limitan a, resina de acrilato que tiene un segmento de óxido de polialquileno, resina de polifosfaceno que tiene un segmento de óxido de polioalqueno y polisiloxano que tiene un segmento de óxido de polialquileno.

(Separador)

35 Los ejemplos de separadores incluyen, pero no se limitan particularmente a, tela no tejida de polietileno, tela de no tejida de polipropileno, tela no tejida de poliamida, e hidrófilos tratados de las mismas.

(Estructura y configuración de la batería)

40 La estructura de la batería secundaria de iones de litio con la composición de la presente invención no está particularmente limitada. Usualmente, comprende un electrodo positivo y un electrodo negativo, y un separador que está formado, si es necesario. Puede tener varias formas según el propósito de uso, tal como papel, forma cilíndrica, de botón, y apilada.

45 Ejemplos

Aunque a continuación se proporciona una explicación más detallada de la presente invención en base a los siguientes ejemplos, el alcance del derecho de la presente invención no está limitado por estos ejemplos. En los ejemplos y ejemplos comparativos, "partes" se refiere a "partes en peso".

(Ejemplo de síntesis 1)

Se añadieron 200,0 partes de n-butanol a un recipiente de reacción equipado con un tubo de introducción de gas, un termómetro, un condensador y un agitador, seguido de la sustitución con gas nitrógeno. El interior del recipiente de reacción se calentó a 110 °C. Una mezcla que contiene 100,0 partes de estireno, 60,0 partes de ácido acrílico, 40,0 partes de metacrilato de dimetilaminoetilo, y 12,0 partes de V-601 (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) se depositó en su interior durante 2 horas, seguido de reacción de polimerización. Después del final del depósito, la reacción se llevó a cabo adicionalmente a 110 °C durante 3 horas. A continuación, se añadieron 0,6 partes de V-601 (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). Además, la reacción se continuó a 110 °C durante 1 hora para obtener una solución de un copolímero (1). El índice de acidez del copolímero (1) fue de 219,1 (mgKOH/g). Después de enfriar el copolímero a temperatura ambiente, se añadieron 74,2 partes en peso de dimetilamino etanol a la misma para neutralizarla. Esta es una cantidad para neutralizar el ácido acrílico al 100%. Se añadieron 400 partes en peso de agua para permitir que sea acuosa. A continuación, la solución resultante se calentó a 100 °C y el butanol se separó por destilación mediante azeotropía de butanol y agua. La solución resultante se diluyó con agua para preparar una solución o dispersión acuosa del dispersante anfótero de tipo de resina (1) que tiene un contenido no volátil del 20%. Además, la viscosidad de la solución del dispersante anfótero

de tipo de resina (1) que tiene un contenido no volátil del 20% fue de 40 mPa·s.

(Ejemplos de síntesis 2-20)

- 5 Los dispersantes de los ejemplos de síntesis 2 a 20 se prepararon por síntesis con la composición de mezcla mostrada en la Tabla 1 de la misma manera que en el Ejemplo 1.

[Tabla 1]

Ejemplo de síntesis	Monómero (b-1)		Monómero (b-2)		Monómero (b-3)	Monómero (b-4)	neutralizador	Tasa de neutralización	cantidad de iniciador monómeros (% en peso)	Viscosidad (mPa·s)
	St	BzMA	AA	MAA	DM	BMA				
Ejemplo de síntesis 1	50		30		20		DMAE	100%	6%	40
Ejemplo de síntesis 2	50		30		20		amoníaco	100%	6%	160
Ejemplo de síntesis 3	50		30		20		DMAE	75%	6%	35
Ejemplo de síntesis 4	65		30		5		DMAE	100%	6%	35
Ejemplo de síntesis 5	50			30	20		DMAE	100%	6%	35
Ejemplo de síntesis 6	60		20		20		DMAE	100%	6%	35
Ejemplo de síntesis 7	50		30		20		DMAE	100%	2%	2000
Ejemplo de síntesis 8	30		30		40		DMAE	100%	6%	60
Ejemplo de síntesis 9		10	30		60		DMAE	100%	6%	80
Ejemplo de síntesis 10	40		30		20	10	DMAE	100%	6%	40
Ejemplo de síntesis 15	40		35		2,5	22,5	DMAE	100%	3%	1000
Ejemplo de síntesis 16	67			30	3		DMAE	100%	6%	30
Ejemplo de síntesis 17	45			35	20		DMAE	100%	2%	2000
Ejemplo de síntesis 18	40			30	10	20	DMAE	100%	6%	35
Ejemplo de síntesis 19	10		30		10	50	amoníaco	80%	6%	40
Ejemplo de síntesis 11	75		20		5		DMAE	100%	6%	30
Ejemplo de síntesis 12	60		40				DMAE	80%	6%	30
Ejemplo de síntesis 13	3		20		60	18	DMAE	100%	6%	70
Ejemplo de síntesis 14	10				50	40			6%	3000
Ejemplo de síntesis 20				10	90		DMAE	100%	6%	500

10

St: estireno
BzMA: metacrilato de bencilo
AA: ácido acrílico

MAA: ácido metacrílico
 DM: dimetilaminoetilmetacrilato
 BMA: metacrilato de butilo
 DMAE: dimetilaminoetanol

5

Ejemplo 1

10 partes de negro de acetileno (Denka Black HS-100) como un material de carbono (es decir, un asistente conductor), 10 partes (2 partes como contenido de sólidos) de una solución o dispersión acuosa del dispersante anfótero de tipo resina (1) descritos en el ejemplo de síntesis (1), y 80 partes de agua se colocaron en un mezclador y se mezclaron. La mezcla resultante se colocó en un molino de arena para la dispersión para preparar una dispersión de material de carbono de los electrodos de la batería secundaria (1).

10

Ejemplo 2

15 10 partes de negro de acetileno (Denka Black HS-100) como un material de carbono (es decir, un asistente conductor), 10 partes del dispersante descritos en el ejemplo de síntesis (2), y 80 partes de agua se colocaron en una amasadora para dispersión para preparar una dispersión de material de carbono para los electrodos de la batería secundaria (2).

15

20

Ejemplos 3 a 10, 28 a 32, Ejemplos Comparativos 1 a 8, y 27

Se utilizaron los materiales de carbono como los asistentes conductores y los dispersantes que se muestran en la Tabla 2. Las dispersiones de materiales de carbono de los electrodos de la batería secundaria (3) a (10) y (19) a (23) de los Ejemplos 3 a 10 y 28 a 32 y las dispersiones de materiales de carbono para electrodos de baterías secundarias (11) a (18) y (24) de los Ejemplos Comparativos 1 a 8 y 27 se prepararon de la misma manera que la dispersión de material de carbono de los electrodos de batería secundaria (1). Los grados de dispersión como las dispersiones de material de carbono se calcularon de la siguiente manera.

25

(Determinación de grados de dispersión de dispersiones de material de carbono para electrodos de baterías secundarias y tintas de mezcla)

Los grados de dispersión de las dispersiones de material de carbono de los electrodos de batería secundaria y las tintas de mezcla se determinaron mediante la evaluación con un calibre de molienda (de acuerdo con JISK5600-2-5). Los resultados de la evaluación en el caso de dispersión de material de carbono se muestran en la Tabla 2. Los valores numéricos de la tabla indican los tamaños de las partículas gruesas. Como el valor numérico es más pequeño, la dispersión de material de carbono de los electrodos de la batería secundaria tiene una excelente dispersabilidad y uniformidad.

35

40

[Tabla 2]

	Dispersiones de materiales de carbono para electrodos de baterías secundarias			Calibre de molienda (μm)
		Asistente conductor	dispersante	
Ejemplo 1	dispersión 1	A	Ejemplo de síntesis 1	35
Ejemplo 2	dispersión 2	A	Ejemplo de síntesis 2	40
Ejemplo 3	dispersión 3	F	Ejemplo de síntesis 3	45
Ejemplo 4	dispersión 4	A	Ejemplo de síntesis 4	40
Ejemplo 5	dispersión 5	A	Ejemplo de síntesis 5	35
Ejemplo 6	dispersión 6	A	Ejemplo de síntesis 6	35
Ejemplo 7	dispersión 7	F	Ejemplo de síntesis 7	45
Ejemplo 8	dispersión 8	A	Ejemplo de síntesis 8	45
Ejemplo 9	dispersión 9	A	Ejemplo de síntesis 9	40
Ejemplo 10	dispersión 10	A	Ejemplo de síntesis 10	35
Ejemplo 28	dispersión 19	A	Ejemplo de síntesis 15	35
Ejemplo 29	dispersión 20	A	Ejemplo de síntesis 16	40
Ejemplo 30	dispersión 21	A	Ejemplo de síntesis 17	35
Ejemplo 31	dispersión 22	A	Ejemplo de síntesis 18	35
Ejemplo 32	dispersión 23	A	Ejemplo de síntesis 19	40
Ejemplo comparativo 1	dispersión 11	A	Ejemplo de síntesis 11	95
Ejemplo comparativo 2	dispersión 12	F	Ejemplo de síntesis 12	90
Ejemplo comparativo 3	dispersión 13	A	Ejemplo de síntesis 13	95
Ejemplo comparativo 4	dispersión 14	A	Ejemplo de síntesis 14	120
Ejemplo comparativo 5	dispersión 15	A	-	>150
Ejemplo comparativo 6	dispersión 16	A	HEC	90
Ejemplo comparativo 7	dispersión 17	F	-	>150
Ejemplo comparativo 8	dispersión 18	F	HEC	95
Ejemplo comparativo 27	dispersión 24	A	Ejemplo de síntesis 20	80

R: negro de acetileno, Denka Black HS-100 (fabricado por Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha) F: negro de horno, Super-P Li (fabricado por TIMCAL GRAPHITE & CARBON) HEC: hidroxietilcelulosa

5 Como se muestra en la Tabla 2, se hizo evidente que cuando se utilizaron dispersiones de material de carbono de electrodos de batería secundaria de la presente invención de los Ejemplos 1 a 10 y 28 a 32, se obtuvo una dispersión de material de carbono para electrodos de baterías secundarias que tienen una excelente dispersabilidad del material de carbono (B) como asistente conductor y uniformidad. Se ha encontrado que el uso de entonces dispersante anfótero de tipo resina (C) permite obtener una dispersión del material de carbón para electrodos de baterías secundarias que tienen una excelente capacidad de dispersión y uniformidad, incluso si el tipo de asistente

conductor y el método de amasado difieren.

<Tinta de mezcla de electrodo positivo>, <Electrodo positivo>, <Batería en forma de moneda>

5 Ejemplo 11

45 partes de LiFePO_4 como un material activo de electrodo positivo, 8,3 partes de un aglutinante (politetrafluoroetileno 30-J: fabricado por Dupont-Mitsui Fluorochemicals, Co., Ltd., una dispersión acuosa al 60%), y 50 partes de agua se mezclaron con 50 partes de la dispersión del material de carbón para electrodos de baterías secundarias (1) preparado en el Ejemplo 1 (5 partes como contenido de sólidos de negro de acetileno) para preparar una tinta de mezcla para electrodos positivos de batería secundaria. El grado de dispersión de la tinta de mezcla se determina de la misma manera que en los casos de los grados de dispersión de las dispersiones de material de carbono anteriores. La tinta de mezcla para los electrodos positivos de batería secundaria se aplicó sobre un colector de corriente en forma de lámina de aluminio con un espesor de 20 μm con una cuchilla doctor, seguido por calentamiento a presión reducida y secado para ajustar el espesor de un electrodo a 100 μm . Además, se realizó un tratamiento de rodadura con una prensa de rodillos para producir un electrodo positivo que tiene un espesor de 85 μm . La flexibilidad y la adhesión se evaluaron de la siguiente manera.

Posteriormente, se montó una batería en forma de moneda formada de un separador (película de polipropileno poroso) insertado entre un electrodo de trabajo perforado para tener un diámetro de 16 mm en la forma de un electrodo positivo producido previamente y un electrodo contrario en forma de lámina de metal de litio, y un electrolito (electrolito no acuoso que incluye LiPF_6 disuelto a una concentración de 1 M en un disolvente mixto de carbonato de etileno y carbonato de dietilo se mezclaron a una proporción de 1:1). El montaje de la batería en forma de moneda se llevó a cabo en una caja de guantes reemplazada con gas argón. Después del montaje de la batería en forma de moneda, se realizó la evaluación de las características de la batería predeterminada.

(Flexibilidad de los electrodos)

Los electrodos anteriormente producidos se formaron en una forma de banda. El lado del colector de corriente se enrolló alrededor de una barra de metal que tiene un diámetro de 3 mm. Las grietas en la superficie del electrodo durante el enrollado se determinaron mediante observación visual. El electrodo sin grietas tiene una buena flexibilidad.

- : "Sin grietas (nivel de ningún problema práctico)"
- Δ : "Se observan grietas sólo ocasionalmente (nivel utilizable a pesar de que hay un problema)"
- 35 Δ : "Se observan grietas parcialmente"
- x: "Se observan grietas en su conjunto"

(Adherencia de electrodos)

40 Se hicieron incisiones en las superficies de los electrodos montados utilizando una cuchilla en una profundidad desde la superficie del electrodo al colector de corriente en un intervalo de 2 mm por 6 piezas en las direcciones longitudinal y horizontal, respectivamente, para proporcionar una incisión de rejilla. Una cinta de adhesión se fijó en esta incisión y se retiró inmediatamente, y el grado de caída del material activo se determinó por determinación visual.

- 45 Los criterios de evaluación se muestran a continuación:
- : "Sin desgarros (nivel de ningún problema práctico)"
- Δ : "Ligero desgarro (nivel utilizable a pesar de que hay un problema)"
- Δ : "Desgarro alrededor de la mitad"
- 50 x: "Desgarro en casi todas partes"

(Características de carga/descarga/almacenamiento)

55 La medición de carga/descarga se realizó en la batería con forma de moneda obtenida utilizando un dispositivo de carga y descarga (SM-8, fabricado por Hokuto Denko Corp.). Cuando el material activo a utilizar era LiFePO_4 , la carga se continuó a una corriente de carga de 1,2 mA (hasta una tensión final de carga de 4,2 V). Después de que la tensión de la batería alcanzó 4,2 V, la descarga de corriente constante se realizó a una corriente de descarga de 1,2 mA hasta que la tensión final de descarga alcanzó 2,0 V. La anterior carga y descarga se definió como un ciclo. Se repitieron cinco ciclos de carga y descarga. La capacidad de descarga del quinto ciclo se define como una primera capacidad de descarga del ciclo (el primer ciclo de la capacidad de descarga es una tasa de mantenimiento del 100%).

Posteriormente, la carga se realizó de la misma manera que el quinto ciclo, seguido de almacenamiento en un termostato a 60 °C durante 100 horas. A continuación, se realizó una corriente de descarga constante a una

corriente de descarga de 1,2 mA hasta que la tensión final de descarga alcanzó 2,0 V, y se calculó la tasa de cambio (mejor cerca del 100%).

○: "Tasa de cambio: 95% o más (particularmente excelente)"

○ Δ: "Tasa de cambio: 90% o más y menos del 95% (completamente sin problema)"

5 Δ: "Tasa de cambio: 85% o más y menos del 90%, (nivel utilizable a pesar de que hay un problema)"

x: "Tasa de cambio: menos del 85%, (inaceptable con problemas prácticos)"

10 Cuando el material activo a utilizar es LiCoO_2 , las características de carga/descarga/almacenamiento se pueden medir en la misma manera que el caso de LiFePO_4 , excepto que la corriente de carga se ajuste a 1,2 mA, la tensión final de carga se establece en 4,3 V, la corriente de descarga se establece en 1,2 mA, y la tensión final de descarga se establece en 2,8 V. Cuando grafito artificial se utiliza como el material activo para los electrodos negativos (como se describirá más adelante), las características de carga/descarga/almacenamiento se pueden medir en la misma manera que el caso de LiFePO_4 , excepto que la corriente de carga se ajuste a 1,5 mA, se establece la tensión final de carga a 0,1 V, la corriente de descarga se ajusta a 1,5 mA, y la tensión final de descarga se ajusta a 2,0 V.

15

Ejemplos 12 a 20, 33 a 37, Ejemplos Comparativos 9 a 16, y 28

20 Como se muestra en la Tabla 3A, las tintas de mezcla para los electrodos positivos de batería secundaria y los electrodos positivos se obtuvieron de la misma manera como se describe en el Ejemplo 11 excepto que se utilizaron las dispersiones de material de carbono de los electrodos de la batería secundaria (2) a (18) y (19) a (24). A continuación, se realizó la misma evaluación.

Ejemplo 21, Ejemplos Comparativos 17 a 20

25 Se obtuvieron tintas de mezcla para los electrodos positivos de batería secundaria y los electrodos positivos de la misma manera como se describe en el Ejemplo 11 excepto que 45 partes de LiFePO_4 como un material activo del electrodo positivo, 8,3 partes de un aglutinante (politetrafluoroetileno 30-J: fabricado por Dupont-Mitsui Fluorochemicals, Co., Ltd., una dispersión acuosa al 60%), y se utilizaron 50 partes de agua, y se utilizaron los asistentes conductores y los dispersantes que se muestran en la Tabla 3A en lugar de no utilizar la dispersión de material de carbono para los electrodos de batería secundaria. A continuación, se realizó la misma evaluación.

30

<Producción de electrodo negativo para baterías secundarias de litio>

Ejemplo 22

35

96 partes de grafito artificial como un material activo de electrodo negativo, 5 partes de un aglutinante (politetrafluoroetileno 30-J: fabricado por Dupont-Mitsui Fluorochemicals, Co., Ltd., una dispersión acuosa al 60%), y 90 partes de agua se mezclaron con 10 partes de la dispersión del material de carbón para electrodos de baterías secundarias (1) preparado en el Ejemplo 1 (1 parte como contenido de sólidos de negro de acetileno) para preparar una tinta de mezcla para electrodos negativos de batería secundaria. La tinta de mezcla para los electrodos negativos se aplicó sobre un colector de corriente en forma de lámina de cobre con un espesor de 20 μm con una cuchilla doctor, seguido por calentamiento a presión reducida y secado para ajustar el espesor de un electrodo a 100 μm . Se realizó un tratamiento de rodadura con una prensa de rodillos para producir un electrodo negativo que tiene un espesor de 85 μm . La evaluación se realizó de la misma manera que en el caso del electrodo positivo. En este sentido, las características de carga/descarga/almacenamiento se evaluaron utilizando una batería en forma de moneda para la evaluación formada mediante el uso de un electrodo negativo como un electrodo de trabajo y usando una lámina de litio metal como un electrodo contrario.

40

45

Ejemplo 38, Ejemplos Comparativos 21 y 29

50

Se obtuvieron tintas de mezcla para electrodos negativos de la batería secundaria y electrodos negativos de la misma manera como se describe en el Ejemplo 22 excepto que se utilizaron las dispersiones de material de carbono de los electrodos de batería secundaria (19), (11), (24) preparados en el ejemplo comparativo 1 como se muestra en la Tabla 3B. A continuación, se realizó la misma evaluación.

55

Ejemplo 23, Ejemplos Comparativos 22 y 23

Se obtuvieron tintas de mezcla para los electrodos negativos de batería secundaria y los electrodos positivos de la misma manera como se describe en el Ejemplo 22 excepto que 96 partes de grafito artificial como un material activo del electrodo negativo, 5 partes de un aglutinante (politetrafluoroetileno 30-J: fabricado por Dupont-Mitsui Fluorochemicals, Co., Ltd., una dispersión acuosa al 60%), y se utilizaron 90 partes de agua, y se utilizaron los asistentes conductores y los dispersantes que se muestran en la Tabla 3B en lugar de no utilizar la dispersión de material de carbono para los electrodos de batería secundaria. A continuación, se realizó la misma evaluación.

60

65

[Tabla 3A]

	Tintas de mezcla para electrodos positivos						Calibre de molienda (µm)	Flexibilidad	Adhesión	Característica de carga/descarga/almacenamiento	
	material activo 45 partes	material de carbono dispersión: 50 partes			5 partes de aglutinante como contenido sólido	Conductivo asistente 5 partes como contenido sólido					dispersante 1 parte como contenido sólido
		(1)	asistente conductor 5 partes como sólido contenido	dispersante 1 parte como sólido contenido							
Ejemplo 11	LiFePO ₄	(1)	A	Ejemplo de síntesis 1	30-J	-	-	30	○	○	○
Ejemplo 12	LiFePO ₄	(2)	A	Ejemplo de síntesis 2				40	○	○	○
Ejemplo 13	LiFePO ₄	(3)	F	Ejemplo de síntesis 3				40	○ Δ	○	○ Δ
Ejemplo 14	LiCoO ₂	(4)	A	Ejemplo de síntesis 4				35	○	○	○
Ejemplo 15	LiFePd ₄	(5)	A	Ejemplo de síntesis 5				40	○	○	○
Ejemplo 16	LiFePO ₄	(6)	A	Ejemplo de síntesis 6				40	○	○ Δ	○
Ejemplo 17	LiFePO ₄	(7)	F	Ejemplo de síntesis 7				45	○	○ Δ	○ Δ
Ejemplo 18	LiFePO ₄	(8)	A	Ejemplo de síntesis 8				30	○	○	○
Ejemplo 19	LiFePO ₄	(9)	A	Ejemplo de síntesis 9				40	○ Δ	○	○
Ejemplo 20	LiFePO ₄	(10)	A	Ejemplo de síntesis 10				35	○	○	○
Ejemplo 21	LiFePO ₄	-			A	Ejemplo de síntesis 1	45	○ Δ	○ Δ	Δ	
Ejemplo 33	LiFePO ₄	(19)	A	Ejemplo de síntesis 15	-	-	35	○	○	○	
Ejemplo 34	LiFePO ₄	(20)	A	Ejemplo de síntesis 16			40	○ Δ	○	○	
Ejemplo 35	LiFePO ₄	(21)	A	Ejemplo de síntesis 17			35	○	○	○	
Ejemplo 36	LiFePO ₄	(22)	A	Ejemplo de síntesis 18			35	○	○	○	
Ejemplo 37	LiFePO ₄	(23)	A	Ejemplo de síntesis 19			40	○ Δ	○	○	
Ejemplo comparativo 9	LiFePO ₄	(11)	A	Ejemplo de síntesis 11			80	Δ	Δ	×	
Ejemplo comparativo 10	LiFePO ₄	(12)	F	Ejemplo de síntesis 12	75	Δ	Δ	Δ			
Ejemplo comparativo 11	LiFePO ₄	(13)	A	Ejemplo de síntesis 13	80	Δ	Δ	×			
Ejemplo comparativo 12	LiFePO ₄	(14)	A	Ejemplo de síntesis 14	110	×	Δ	×			

	Tintas de mezcla para electrodos positivos						Calibre de molienda (µm)	Flexibilidad	Adhesión	Característica de carga/descarga/almacenamiento	
	material activo 45 partes	material de carbono dispersión: 50 partes			5 partes de aglutinante como contenido sólido	Conductivo asistente 5 partes como contenido sólido					dispersante 1 parte como contenido sólido
			asistente conductor 5 partes como sólido contenido	dispersante 1 parte como sólido contenido							
Ejemplo comparativo 13	LiFePO ₄	(15)	A	-			>150	×	×	×	
Ejemplo comparativo 14	LiFePO ₄	(16)	A	HEC			75	Δ	○	Δ	
Ejemplo comparativo 15	LiFePO ₄	(17)	F	-			>150	×	×	×	
Ejemplo comparativo 16	LiFePO ₄	(18)	F	HEC	30-J		80	Δ	Δ	×	
Ejemplo comparativo 17	LiFePO ₄		-			A	-	>150	×	×	×
Ejemplo comparativo 18	LiFePO ₄		-			F	HEC	70	Δ	○	Δ
Ejemplo comparativo 19	LiFePO ₄		-			-	-	>150	×	×	×
Ejemplo comparativo 20	LiCoO ₂		-			A	Surfactante*	90	×	×	×
Ejemplo comparativo 28	LiFePO ₄	(24)	A	Ejemplo de síntesis 20		-	-	75	Δ	○ Δ	×

Surfactante*: éter de polioxietileno nonilfenil, número medio de grupos de oxietileno: 9

[Tabla 3B]

	Tintas de mezcla para electrodos negativos						Calibre de molienda (µm)	Flexibilidad	Adhesión	Característica de carga/descarga/almacenamiento	
	material activo 96 partes	dispersión de material de carbono: 10 partes			5 partes de aglutinante como contenido de sólidos	Asistente conductor 1 parte como contenido de sólidos					Dispersante 0,2 partes como contenido de sólidos
		(1)	Asistente conductor 1 parte como contenido de sólidos	Dispersante 0,2 partes como contenido de sólidos							
Ejemplo 22	Grafito artificial	(1)	A	Ejemplo de síntesis 1	30-J	-	-	40	○	○	○
Ejemplo 23	Grafito artificial	-				-	Ejemplo de síntesis 5 1 parte como contenido de sólidos	40	○	○	Δ
Ejemplo 38	Grafito artificial	(19)	A	Ejemplo de síntesis 15		-	-	40	○	○	○
Ejemplo Comparativo 21	Grafito artificial	(11)	A	Ejemplo de síntesis 11	-	-	80	×	Δ	×	
Ejemplo Comparativo 22	Grafito artificial	-			30-J	-	-	>150	×	×	×
Ejemplo Comparativo 23	Grafito artificial	-				A	HEC	60	Δ	○	Δ
Ejemplo Comparativo 29	Grafito artificial	(24)	A	Ejemplo de síntesis 20		-	-	80	×	○ Δ	×

5 Como se muestra en las Tablas 3A y 3B, cuando se utiliza la tinta de mezcla para electrodos de batería secundaria de la presente invención, el material de carbono como asistente conductor o el material activo se dispersa uniformemente en la tinta de mezcla, manteniendo así el equilibrio entre la flexibilidad y la adherencia del electrodo. En cuanto a las características de la batería, se suprime una disminución de la capacidad de descarga después de almacenamiento a 60 °C durante 100 horas. Esto se describe como sigue. Cuando el control de la dispersión del material de carbono como asistente conductor o el material activo en la tinta de mezcla es insuficiente, no se forma una red conductora uniforme cuando se forma un electrodo. Por lo tanto, la resistencia se distribuye a través del electrodo atribuible a la cohesión parcial, lo que resulta en la concentración de la corriente durante el uso como una batería. Esto resulta en la promoción de deterioro. Además, cuando el control de la dispersión del material de carbono como asistente conductor o el material activo es insuficiente, la flexibilidad y la adherencia del electrodo tiende a ser insuficiente. En particular, cuando el control de la dispersión del material de carbono como asistente conductor es insuficiente, la tendencia es significativa. Por lo tanto, cuando se utiliza la tinta de mezcla para electrodos de batería secundaria de la presente invención, el material de carbono como asistente conductor o el material activo se dispersa uniformemente en la tinta de mezcla. En consecuencia, se considera que se hizo posible la mejora.

20 **Ejemplo 24**

25 Se obtuvo una tinta de mezcla para los electrodos positivos de batería secundaria y un electrodo positivo de la misma manera como se describe en el Ejemplo 1 excepto que 45 partes de LiFePO₄ como un material activo del electrodo positivo, 5 partes de un aglutinante (politetrafluoroetileno 30-J: fabricado por Dupont-Mitsui Fluorochemicals, Co., Ltd., una dispersión acuosa al 60%), y se utilizaron 50 partes de agua, y 10 partes (2 partes

como contenido de sólidos) de una solución o dispersión acuosa del dispersante anfotérico de tipo resina (1) descrito en el Ejemplo de Síntesis (1). A continuación, se realizó la misma evaluación.

Ejemplo 39, Ejemplos Comparativos 24 y 30

5 Se obtuvieron tintas de mezcla para la batería de electrodos positivos secundarios y electrodos positivos de la misma manera como se describe en el Ejemplo 24, excepto que se utilizaron los dispersantes que se muestran en la Tabla 4 o 2 partes de hidroxietilcelulosa. A continuación, se realizó la misma evaluación.

Ejemplo 25

10 Se obtuvo una tinta de mezcla para los electrodos negativos de batería secundaria y un electrodo negativo de la misma manera como se describe en el Ejemplo 1 excepto que 94 partes de grafito artificial como un material activo del electrodo negativo, 7 partes de un aglutinante (politetrafluoroetileno 30-J: fabricado por Dupont-Mitsui
15 Fluorochemicals, Co., Ltd., una dispersión acuosa al 60%), y se utilizaron 90 partes de agua, y 10 partes (2 partes como contenido de sólidos) de una solución o dispersión acuosa del dispersante anfotérico de tipo resina (1) descrito en el Ejemplo de Síntesis (1). A continuación, se realizó la misma evaluación.

Ejemplo 40, Ejemplos Comparativos 25 y 31

20 Se obtuvieron tintas de mezcla para la batería de electrodos negativos secundarios y electrodos negativos de la misma manera como se describe en el Ejemplo 25, excepto que se utilizaron los dispersantes que se muestran en la Tabla 4 o 2 partes de hidroxietilcelulosa. A continuación, se realizó la misma evaluación.

Ejemplo 26

25 10 partes de negro de acetileno (Denka Black HS-100) como un material de carbono (es decir, un asistente conductor), 5 partes (1 parte como contenido de sólidos) de una solución o dispersión acuosa del dispersante anfotérico de tipo resina (1) descrito en el ejemplo de síntesis (1), 4 partes de un aglutinante (politetrafluoroetileno 30-
30 J: fabricado por Dupont-Mitsui Fluorochemicals, Co., Ltd., una dispersión acuosa al 60%), y 81 partes de agua se colocaron en un mezclador para la dispersión para preparar una composición para formar una capa inferior de electrodos de batería secundaria. El grado de dispersión se midió con un calibre de molienda. La composición para formar una capa inferior se aplicó sobre un colector de corriente en forma de lámina de aluminio con un espesor de
35 20 µm con una cuchilla doctor, seguido de calentamiento y secado para formar una capa inferior que tiene un espesor de 8 µm. Posteriormente, se aplicó la tinta de mezcla a los electrodos positivos de batería secundaria del Ejemplo 17 sobre la capa inferior, seguido por calentamiento a presión reducida y secado para preparar un electrodo positivo de la misma manera como se describe en el Ejemplo 17. A continuación, se realizó la misma evaluación.

Ejemplo 27, Ejemplo comparativo 26

40 Las composiciones para la formación de una capa inferior de electrodos de batería secundaria se obtuvieron de la misma manera como se describe en el Ejemplo 26 excepto que se utilizaron los dispersantes que se muestran en la Tabla 4 o 1 parte de hidroxietil celulosa. A continuación, se realizó la misma evaluación. Posteriormente, se aplicó la
45 tinta de mezcla a los electrodos positivos de batería secundaria de la Tabla 4 sobre la capa inferior, seguido por calentamiento a presión reducida y secado para preparar electrodos positivos de la misma manera como se describe en el Ejemplo 17. A continuación, se realizó la misma evaluación.

[Tabla 4]

		material activo	asistente conductor	aglutinante	Dispersante	Calibre de molienda (µm)	Flexibilidad	adhesión	Característica de carga/descarga/almacenamiento
Ejemplo 24	Tinta de mezcla de electrodo positivo	LiFePO ₄	-	30-J	Ejemplo de síntesis 1	40	○	○ Δ	○
Ejemplo 39	Tinta de mezcla de electrodo positivo	LiFePO ₄			Ejemplo de síntesis 15	40	○	○ Δ	○
Ejemplo 25	Tinta de mezcla para electrodo negativo	Grafito artificial			Ejemplo de síntesis 1	40	○	○ Δ	○
Ejemplo 40	Tinta de mezcla para electrodo negativo	Grafito artificial			Ejemplo de síntesis 15	40	○	○ Δ	○
Ejemplo 26	capa inferior	-	A	30-J	Ejemplo de síntesis 1	30*	○	○	○
	Tinta de mezcla de electrodo positivo	Tinta de mezcla para electrodo positivo del Ejemplo 17							
Ejemplo 27	capa inferior	-	A	30-J	Ejemplo de síntesis 2	35*	Δ	○ Δ	○ Δ
	Tinta de mezcla para electrodo positivo	Tinta de mezcla para electrodo positivo del Ejemplo Comparativo 10							
Ejemplo Comparativo 24	Tinta de mezcla para electrodo positivo	LiFePO ₄	-	30-J	HEC	80	Δ	Δ	×
Ejemplo Comparativo 30	Tinta de mezcla para electrodo positivo	LiFePO ₄			Ejemplo de síntesis 20	80	Δ	○Δ	×
Ejemplo Comparativo 25	Tinta de mezcla para electrodo negativo	Grafito artificial			HEC	75	Δ	Δ	Δ
Ejemplo Comparativo 31	Tinta de mezcla para electrodo negativo	Grafito artificial			Ejemplo de síntesis 20	75	Δ	○ Δ	×
Ejemplo Comparativo 26	capa inferior	-	A	30-J	HEC	75*	×	Δ	×
	Tinta de mezcla para electrodo positivo	Tinta de mezcla para electrodo positivo del Ejemplo Comparativo 10							

* es el valor de una composición para formar una capa inferior.

Como se muestra en la Tabla 4, cuando se utilizó la composición para formar un electrodo de batería secundaria de

5 la presente invención, el control de la dispersión en la tinta de mezcla se realizó suficientemente incluso en ausencia del asistente conductor. Como resultado, se forma una red conductora uniforme cuando se forma un electrodo, manteniendo así el equilibrio entre la flexibilidad y la adherencia del electrodo. En cuanto a las características de la batería, que se considera que se suprime una disminución de la capacidad de descarga después de almacenamiento a 60 °C durante 100 horas. Debido a que no se utiliza el asistente conductor, la proporción del material activo contenido en la tinta de mezcla puede mejorarse. Esto se considera que dar lugar a la mejora en la capacidad de la batería.

10 Además, se encontró que cuando la composición para formar un electrodo de batería secundaria de la presente invención se utiliza para la capa inferior, el electrodo se vuelve bueno en comparación con los resultados de evaluación en el Ejemplo 17 y en el Ejemplo Comparativo 10 (no utilizando la capa inferior). Esto se considera porque la composición para formar un electrodo de batería secundaria de la presente invención permite que la adherencia del colector de corriente a la capa de mezcla sea más uniforme y firme. Sin embargo, en el ejemplo comparativo 26, el estado de dispersión de la composición para la formación de un electrodo de batería secundaria para la capa inferior es insuficiente. En el caso de formar un electrodo, era inferior al resultado de la evaluación del
15 Ejemplo 17. Esto se considera que es debido a que el estado de adhesión del colector de corriente a la capa de mezcla se hizo insuficiente y, por lo tanto, el estado del electrodo se convirtió en no uniforme en comparación con el caso de no utilizar la capa inferior.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición para formar un electrodo de batería secundaria que contiene al menos uno del material de electrodo activo (A) y el material de carbono (B) como asistente conductor; caracterizada por que el dispersante antófero de tipo resina (C) preparado mediante la neutralización de al menos algunos grupos carboxilo en un copolímero obtenido por copolimerización de los siguientes monómeros con un compuesto básico; y un medio líquido acuoso (D):
- 10 monómero etilénicamente insaturado que tiene 5 a 70% en peso de un anillo aromático (c1);
monómero etilénicamente insaturado que tiene un grupo carboxilo (c2): 15 a 60% en peso;
monómero etilénicamente insaturado que tiene un grupo amino (c3): 1 a 80% en peso; y
otros monómeros (c4), excepto los monómeros (c1) a (C3): 0 a 79% en peso. en el que el total de los monómeros (c1) a (c4) son del 100% en peso.
- 15 2. Un electrodo para baterías secundarias que comprenden un colector de corriente y al menos una de una capa de mezcla y una capa inferior de electrodo formada a partir de la composición para formar un electrodo de batería secundaria de acuerdo con la reivindicación 1.
- 20 3. Una batería secundaria que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito, en la que al menos uno del electrodo positivo y el electrodo negativo es el electrodo para baterías secundarias de acuerdo con la reivindicación 2.