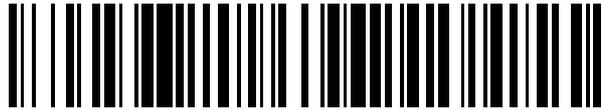


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 503**

51 Int. Cl.:

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/13 (2010.01)

C09D 11/00 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.02.2013 PCT/JP2013/052360**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.08.2013 WO13115368**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2013 E 13743209 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2018 EP 2811550**

54 Título: **Composición para formar un electrodo de una pila secundaria, electrodo de pila secundaria, y pila secundaria**

30 Prioridad:
02.02.2012 JP 2012020475

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.04.2018

73 Titular/es:
**TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD. (100.0%)
3-13, Kyobashi 2-chome Chuo-ku
Tokyo 104-8377, JP**

72 Inventor/es:
**MOROISHI, YASUYUKI;
HARUTA, ISSEY y
HATEMATA, AKIHIKO**

74 Agente/Representante:
MIR PLAJA, Mireia

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 665 503 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 formar un electrodo de una pila secundaria, electrodo de pila secundaria, y pila secundaria

5 **Campo técnico**

[0001] La presente invención se refiere a una composición para la formación de electrodos de pilas secundarias, a un electrodo producido con la composición, y a una pila secundaria producida con el electrodo.

10 **Antecedentes técnicos**

15 [0002] En la actualidad se usan ampliamente dispositivos electrónicos portátiles pequeños, tales como cámaras digitales y teléfonos celulares. Se requiere siempre que dichos dispositivos electrónicos tengan un volumen mínimo y un peso más ligero. Por lo tanto, se requiere también que las baterías destinadas a instalarse en dichos dispositivos tengan un tamaño menor, un peso más ligero, y una mayor capacidad. En relación con las pilas secundarias destinadas a instalarse en automóviles, se requiere que las baterías recargables de plomo convencionales se sustituyan con tipos nuevos de pilas secundarias grandes.

20 [0003] Para cumplir tales requisitos, se han desarrollado de manera agresiva pilas secundarias, tales como pilas secundarias de iones de litio y pilas secundarias alcalinas, y también se han desarrollado agresivamente composiciones de tinta para su uso en la formación de electrodos. Al mismo tiempo, la atención se está centrando en una composición para la formación de capas inferiores destinada a usarse en la formación de una capa inferior para una capa compuesta.

25 [0004] Las propiedades importantes requeridas para una composición de tinta o una composición de formación de capas inferiores destinada a usarse en la formación de un electrodo, incluyen la uniformidad con la que un material activo o un medio auxiliar conductor se dispersa adecuadamente, y la flexibilidad y la adherencia del electrodo formado por el secado de la composición de tinta o la composición formadora de capas inferiores.

30 [0005] El estado de dispersión de un material activo o un medio auxiliar conductor en la composición de tinta, o el estado de dispersión de un medio auxiliar conductor en la composición de formación de capas inferiores, está correlacionado con el estado de distribución del material activo o del medio auxiliar conductor en la capa compuesta resultante o está correlacionado con el estado de distribución del medio auxiliar conductor en la capa inferior resultante, y puede influir en las propiedades físicas del electrodo resultante y, por tanto, influir en el rendimiento de la pila resultante.

35 [0006] Por tanto, la manera de dispersar un material activo o un medio auxiliar conductor es un aspecto importante. En particular, los materiales de carbono altamente conductores (medio auxiliar conductor) tienen una gran estructura o área superficial específica y, por lo tanto, una fuerte cohesión, y resulta difícil mezclar y dispersar uniformemente dichos materiales de carbono en una composición de tinta o una composición de formación de capas inferiores.

40 [0007] Cuando la dispersabilidad o el tamaño de las partículas de dichos materiales de carbono como medio auxiliar conductor se controla de manera insuficiente, se produce un problema según el cual no puede formarse una red conductora uniforme, de modo que el electrodo resultante no puede tener una resistencia interna más baja y, por tanto, el material del electrodo no puede aportar un rendimiento suficiente.

45 [0008] Si en una composición de tinta están dispersados de manera insuficiente, no solamente un medio auxiliar conductor, sino también un material activo, en una capa compuesta realizada a partir de una composición de tinta del tipo mencionado puede producirse una agregación parcial. La agregación parcial puede provocar también una distribución de la resistencia del electrodo, de manera que puede producirse una concentración de corriente en la pila resultante durante su uso, lo cual puede provocar problemas, tales como generación de calor parcial y degradación acelerada.

50 [0009] Se requiere que la composición de tinta o la composición de formación de capas inferiores tenga una fluidez adecuada, de manera que se pueda aplicar a la superficie de una hoja metálica que actúe como colector. Adicionalmente, se requiere que la composición de tinta o la composición de formación de capas inferiores tenga una viscosidad adecuada, de manera que la capa compuesta o la capa inferior se pueda formar con una superficie lo más plana posible, y con un grosor uniforme a partir de la composición.

60 [0010] Por otro lado, después de que a partir de la composición de tinta o la composición de formación de capas inferiores se forme una capa compuesta o una capa inferior en una hoja metálica en calidad de sustrato, normalmente, a partir de la capa compuesta o la capa inferior y la hoja metálica se forman piezas con el tamaño y la forma deseados, por corte o troquelado. Por lo tanto, se requiere que la capa compuesta y la capa inferior presenten dureza, flexibilidad y adherencia, de manera que se pueda evitar que las mismas se rayen, agrieten o pelen durante el corte o troquelado.

- [0011] La flexibilidad y la adherencia del electrodo son también importantes ya que influyen de forma significativa en el rendimiento de la pila.
- 5 [0012] Si la capa compuesta o la capa inferior realizada a partir de la composición de tinta o de la composición de formación de capas inferiores presenta una baja flexibilidad, la misma puede agrietarse. En un electrodo agrietado, la red conductora uniforme se rompe, de manera que la conductividad del electrodo se reduce, lo cual deriva en una reducción de la vida de la pila.
- 10 [0013] Si el electrodo presenta una baja adherencia, la dilatación y la contracción del material activo, asociadas a la intercalación y desintercalación con iones de litio durante el proceso de carga-descarga, pueden provocar una rotura de la estructura del electrodo y una delaminación del mismo con respecto al colector, lo cual derivará en una reducción de la vida de la pila.
- 15 [0014] En particular, resulta muy difícil conferir flexibilidad a un electrodo realizado a partir de una composición de tinta o una composición de formación de capas inferiores que contenga agua como medio.
- 20 [0015] Las Referencias Bibliográficas de patente 1 a 4 dan a conocer un proceso que incluye mezclar un material activo y un material conductor, amasar la mezcla con una solución acuosa de un espesante basado en celulosa, a continuación adicionar además un aglutinante acuoso, tal como un aglutinante basado en politetrafluoroetileno o látex, y amasarlos adicionalmente para formar una composición de tinta. Desafortunadamente, puede aparecer el siguiente problema. La composición de tinta resultante puede presentar un estado de dispersión insuficiente, y puede formar un electrodo con una flexibilidad o adherencia deficiente, que no sea la deseada, y, por tanto, no puede dar lugar a un rendimiento bueno de la pila.
- 25 [0016] Las referencias bibliográficas de patente 5 a 7 dan a conocer los estudios que se mencionan a continuación en relación con la adherencia.
- 30 [0017] La referencia bibliográfica de patente 5 da a conocer una lechada de material activo para su uso en la formación de un ánodo de una pila de iones de litio, y un método para producir dicha lechada, en el cual se produce una lechada del tipo mencionado usando un disolvente polar tal como N-metil-2-pirrolidona, alcohol, acetona o agua en combinación con un disolvente no polar, tal como ciclohexano, n-hexano o benceno.
- 35 [0018] La Referencia Bibliográfica de patente 6 da a conocer un método para fabricar un electrodo destinado a usarse en una pila, que incluye dispersar un material activo con un disolvente orgánico hidrosoluble, tal como un alcohol, N-metilpirrolidona, o acetona, a continuación adicionar agua a la dispersión, y adicionar además un aglutinante, tal como un copolímero de estireno-butadieno, para formar una dispersión, y elaborar un electrodo a partir de la dispersión.
- 40 [0019] La Referencia Bibliográfica de patente 7 da a conocer un método para producir una lechada destinada a usarse en la formación de un ánodo de una pila de iones de litio, que incluye adicionar N-metilpirrolidona, un compuesto orgánico hidrosoluble, a una lechada que contiene agua, un aglutinante, y un material activo de electrodo compuesto por partículas de grafito recubiertas con un material de carbono amorfo.
- 45 [0020] El documento JP H11 283630 A se refiere a una lechada para electrodos, a una composición aglutinante, a un electrodo, y a una batería de una batería secundaria de iones de litio.
- 50 [0021] El documento EP 2 306 563 A1 se refiere a un compuesto de ánodo para una pila secundaria de electrolito no acuoso, que comprende un material activo de electrodo que tiene un potencial de intercalación/desintercalación de litio superior, en por lo menos 0,4 V, al potencial del electrodo estándar de Li/Li^+ , y un aglutinante que contiene un politetrafluoroetileno fibrilado y una resina amorfa.
- 55 [0022] El documento WO 2010/123137 A1 proporciona una composición de dispersión polar que contiene de 0,5 a 30 partes en masa de un negro de carbón electroconductor y de 0,1 a 30 partes en masa de un copolímero de estireno-metacrilato de metoxi polietilenglicol, con respecto a 100 partes en masa de la composición de dispersión polar.
- 60 [0023] El documento US 2012/003540 A1 da a conocer un método de fabricación de un material activo de electrodo positivo para baterías de iones de litio, que comprende: preparar una mezcla que contiene (A) Li_3PO_4 , o una fuente de Li y una fuente de ácido fosfórico, (B) por lo menos una seleccionada de un grupo de una fuente de Fe, una fuente de Mn, una fuente de Co y una fuente de Ni, agua y un disolvente orgánico acuoso que tiene un punto de ebullición de 150 °C o superior, en donde las cantidades de (A) y (B) en la mezcla se ajustan a cantidades necesarias para fabricar a partir de ellas LiMPO_4 , en donde M representa por lo menos uno seleccionado del grupo de Fe, Mn, Co y Ni, con una concentración de 0,5 a 1,5 mol/L; y generar partículas finas de LiMPO_4 que tienen un diámetro de partícula primario medio de 30 a 80 Nm haciendo reaccionar (A) y (B) a una alta temperatura y una alta presión.

[0024] No obstante, estos métodos no pueden mejorar suficientemente la adherencia y requieren ser mejorados de manera adicional. Además, la flexibilidad del electrodo resultante no se mejora de modo suficiente.

Lista de citas

5

Referencias bibliográficas de patentes

[0025]

- 10 Referencia Bibliográfica de Patente 1: JP H02-158055 A
 Referencia Bibliográfica de Patente 2: JP H09-082364 A
 Referencia Bibliográfica de Patente 3: JP 2003-142102 A
 Referencia Bibliográfica de Patente 4: JP 2010-165493 A
 Referencia Bibliográfica de Patente 5: JP H09-293498 A
 15 Referencia Bibliográfica de Patente 6: JP 2003-142082 A
 Referencia Bibliográfica de Patente 7: JP 2006-54096 A

Sumario de la invención

20 Problema técnico

[0026] Es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición de formación de electrodos que sea adecuada para usarse en la formación de una pila secundaria con buenas características del ciclo de carga-descarga y que pueda formar un electrodo que contenga un medio auxiliar conductor o material activo altamente dispersado y con una buena flexibilidad y una buena adherencia.

25

Solución al problema

[0027] Usando un aditivo hidrosoluble (C) seleccionado del grupo consistente en monometil éter de trietilenglicol, dimetil éter de dietilenglicol, dietil éter de dietilenglicol, etil metil éter de dietilenglicol, butil metil éter de dietilenglicol, dimetil éter de dipropilenglicol, monoetil éter de trietilenglicol, monopropil éter de trietilenglicol, monobutil éter de trietilenglicol, dimetil éter de trietilenglicol, butil metil éter de trietilenglicol, monometil éter de tripropilenglicol, dimetil éter de tripropilenglicol, monometil éter de tetraetilenglicol, monobutil éter de tetraetilenglicol, dimetil éter de tetraetilenglicol, la presente invención posibilita la formación de un electrodo con una flexibilidad y una adherencia mejoradas sin reducir la dispersabilidad de un material activo de electrodo (A) o un material de carbono (B) como medio auxiliar conductor.

35

[0028] Específicamente, la presente invención se refiere a una composición para formación de electrodos de pilas secundarias que incluye: por lo menos uno de A) un material activo de electrodo o B) un material de carbono como medio auxiliar conductor; C) un aditivo hidrosoluble; y D) agua, caracterizada por que el aditivo hidrosoluble C) se selecciona del grupo consistente en: monometil éter de trietilenglicol, dimetil éter de dietilenglicol, dietil éter de dietilenglicol, etil metil éter de dietilenglicol, butil metil éter de dietilenglicol, dimetil éter de dipropilenglicol, monoetil éter de trietilenglicol, monopropil éter de trietilenglicol, monobutil éter de trietilenglicol, dimetil éter de trietilenglicol, butil metil éter de trietilenglicol, monometil éter de tripropilenglicol, dimetil éter de tripropilenglicol, monometil éter de tetraetilenglicol, monobutil éter de tetraetilenglicol, dimetil éter de tetraetilenglicol.

45

[0029] La presente invención se refiere también a la composición de formación de electrodos de pilas secundarias que contiene de un 0,1 a un 30% en peso del aditivo hidrosoluble (C).

[0030] La presente invención se refiere también a un electrodo para su uso en una pila secundaria, que incluye: un colector; y por lo menos una de una capa compuesta realizada a partir de la composición de formación de electrodos de pilas secundarias o una capa inferior de electrodo realizada a partir de la composición de formación de electrodos de pilas secundarias.

50

[0031] La presente invención se refiere también a una pila secundaria que incluye: un cátodo; un ánodo; y una solución electrolítica, en donde por lo menos uno del cátodo o el ánodo es el electrodo mencionado anteriormente para su uso en una pila secundaria.

55

Efectos ventajosos de la invención

[0032] Cuando se usa el aditivo hidrosoluble de acuerdo con la presente invención, la dispersabilidad del material activo o del material de carbono como medio auxiliar conductor no se reduce en la composición resultante de formación de electrodos. Por lo tanto, la composición de formación de electrodos que contiene el aditivo hidrosoluble puede formar una capa compuesta o una capa inferior que tiene una buena flexibilidad y una buena adherencia a un colector, lo cual posibilita la provisión de una pila secundaria con buenas características del ciclo de carga-descarga.

60

Modo óptimo para llevar a cabo la invención**<Electrodo destinado a usarse en una pila secundaria>**

5 **[0033]** Un electrodo para su uso en una pila secundaria puede obtenerse a través de una variedad de métodos.

[0034] Por ejemplo, el electrodo se puede obtener formando una capa compuesta en la superficie de un colector, tal como una hoja metálica, usando

10 (1) una composición en forma de una tinta (a la que, en lo sucesivo en la presente, se hace referencia como "composición de tinta") que contiene un material activo y agua;

15 (2) una composición de tinta que contiene un material activo, un medio auxiliar conductor, y agua,

(3) una composición de tinta que contiene un material activo, un aglutinante y agua, o

(4) una composición de tinta que contiene un material activo, un medio auxiliar conductor, un aglutinante y agua.

20 **[0035]** Alternativamente, el electrodo se puede obtener mediante un proceso que incluye formar una capa inferior en la superficie de un colector de hoja metálica usando una composición de formación de capas inferiores que contiene un medio auxiliar conductor y un medio líquido y, a continuación, formar una capa compuesta sobre la capa inferior usando una de las composiciones de tinta (1) a (4) u otras composiciones de tinta.

25 **[0036]** En cualquier caso, en el rendimiento de la pila influye el estado de dispersión del material activo o del medio auxiliar conductor y la flexibilidad o adherencia del electrodo, según se describe de forma detallada en la sección titulada "Antecedentes técnicos".

30 **[0037]** Así, la composición de formación de electrodos de pilas secundarias de la presente invención es útil, no solamente como composición de tinta que contiene un material activo en calidad de componente esencial, sino también como composición de formación de capas inferiores que no contiene necesariamente un material activo.

<Aditivo hidrosoluble (C)>

35 **[0038]** Por lo tanto, en primer lugar, se describirá el aditivo hidrosoluble (C) seleccionado del grupo consistente en monometil éter de trietilenglicol, dimetil éter de dietilenglicol, dietil éter de dietilenglicol, etil metil éter de dietilenglicol, butil metil éter de dietilenglicol, dimetil éter de dipropilenglicol, monoetil éter de trietilenglicol, monopropil éter de trietilenglicol, monobutil éter de trietilenglicol, dimetil éter de trietilenglicol, butil metil éter de trietilenglicol, monometil éter de tripropilenglicol, dimetil éter de tripropilenglicol, monometil éter de tetraetilenglicol, monobutil éter de tetraetilenglicol, dimetil éter de tetraetilenglicol para su uso en la presente invención (en lo sucesivo en la presente, abreviado como "aditivo hidrosoluble (C)").

40 **[0039]** En la presente invención, el aditivo hidrosoluble (C) es un material que se puede disolver en agua sin separarse o precipitarse cuando 1 g del mismo se adiciona a 99 g de agua a 25 °C, se agita y se deja reposar a 25 °C durante 24 horas.

45 **[0040]** La adición del aditivo hidrosoluble (C) posibilita la reducción del encogimiento, inducido por el curado, de la composición de formación de electrodos de pilas secundarias durante el secado. Si la capa compuesta o la capa inferior se agrieta fácilmente por encogimiento inducido por el curado, durante el secado, no solamente puede resultar difícil de manipular el electrodo, sino que también la red conductora uniforme se puede romper en el electrodo resultante, lo cual puede provocar una reducción de la conductividad del electrodo y una reducción de la vida de la pila. Se concluye, también, que, cuando se reduce el encogimiento inducido por el curado durante el secado, también puede mejorarse la adherencia al colector.

50 **[0041]** Es también importante que el aditivo hidrosoluble (C), no solamente tenga un efecto sobre la tensión superficial, sino que, también, no reduzca la dispersabilidad del material activo o del medio auxiliar conductor. Si el material activo o un material de carbono como medio auxiliar conductor se dispersa de manera insuficiente, no solamente puede degradarse la flexibilidad o adherencia del electrodo, sino que, también, puede haber un efecto adverso sobre las características de carga-descarga.

55 **[0042]** Por lo tanto, la presente invención usa el aditivo hidrosoluble (C) seleccionado del grupo consistente en monometil éter de trietilenglicol, dimetil éter de dietilenglicol, dietil éter de dietilenglicol, etil metil éter de dietilenglicol, butil metil éter de dietilenglicol, dimetil éter de dipropilenglicol, monoetil éter de trietilenglicol, monopropil éter de trietilenglicol, monobutil éter de trietilenglicol, dimetil éter de trietilenglicol, butil metil éter de trietilenglicol, monometil éter

de tripropilenglicol, dimetil éter de tripropilenglicol, monometil éter de tetraetilenglicol, monobutil éter de tetraetilenglicol, dimetil éter de tetraetilenglicol.

[0043] Estos aditivos hidrosolubles (C) pueden usarse de manera individual o en combinación de dos o más.

[0044] El contenido del aditivo hidrosoluble (C) es preferentemente del 0,1 al 30% en peso, más preferentemente del 0,1 al 15% en peso, sobre la base del 100% en peso de la composición de formación de electrodos de pilas secundarias. Dentro de dichos intervalos, puede lograrse un equilibrio óptimo entre la influencia del aditivo sobre la dispersión del material activo o del medio auxiliar conductor, y el efecto del aditivo sobre la flexibilidad o adherencia. Si el contenido es inferior al 0,1% en peso, puede que no se consiga alcanzar el efecto de mejora de la flexibilidad o adherencia. Si el contenido es superior al 30% en peso, el aditivo puede tener un efecto adverso sobre la dispersión del material activo o del medio auxiliar conductor.

<Composición de tinta>

[0045] Tal como se ha mencionado anteriormente, la composición de formación de electrodos de pilas secundarias de la presente invención se puede usar como composición de tinta o composición de formación de capas inferiores.

[0046] Por lo tanto, la composición de tinta se describirá como un modo preferido de la composición de formación de electrodos de pilas secundarias de la presente invención, que contiene el material activo como componente esencial. La composición de tinta puede ser una composición de tinta para formación de cátodos o una composición de tinta para formación de ánodos. Tal como se ha descrito anteriormente, cada composición puede ser cualquiera de entre las diferentes composiciones (1) a (4) que se muestran a continuación.

(1) Una composición de tinta que contiene el material activo (A), el aditivo hidrosoluble (C) y agua (D).

(2) Una composición de tinta que contiene adicionalmente el medio auxiliar conductor (B) además de los componentes de la composición (1).

(3) Una composición de tinta que contiene adicionalmente un aglutinante además de los componentes de la composición (1).

(4) Una composición de tinta que contiene adicionalmente el medio auxiliar conductor (B) y un aglutinante además de los componentes de la composición (1).

<Materiales activos del cátodo para su uso en pilas secundarias de iones de litio>

[0047] Los materiales activos del cátodo para su uso en pilas secundarias de iones de litio pueden ser óxidos metálicos, compuestos metálicos tales como sulfuros metálicos, y polímeros conductores, que tengan la capacidad de doparse o intercalarse con iones de litio.

[0048] Los ejemplos incluyen óxidos de metales de transición tales como Fe, Co, Ni y Mn, óxidos complejos que contengan litio, y compuestos inorgánicos tales como sulfuros de metales de transición. Los ejemplos específicos incluyen polvos de óxidos de metales de transición tales como MnO, V₂O₅, V₆O₁₃, y TiO₂, polvos de óxidos complejos de metales de transición de litio, tales como niquelato de litio, cobaltato de litio, y manganato de litio de estructura estratificada, y manganato de litio de estructura de espinela, compuestos fosfato de estructura de olivino, tales como materiales de fosfato de hierro y litio, y polvos de sulfuros de metales de transición tales como TiS₂ y FeS.

[0049] También pueden usarse polímeros conductores, tales como polianilina, poliacetileno, polipirrol y politiofeno. También se puede utilizar una mezcla de cualesquiera de los compuestos inorgánicos y cualesquiera de los compuestos orgánicos.

<Materiales activos del ánodo para su uso en pilas secundarias de iones de litio>

[0050] Los materiales activos del ánodo para su uso en pilas secundarias de iones de litio pueden ser de cualquier tipo con capacidad de doparse o intercalarse con iones de litio. Los ejemplos incluyen metal Li, aleaciones del mismo, tales como aleaciones de estaño, aleaciones de silicio y aleaciones de plomo, óxidos metálicos tales como Li_xFe₂O₃, Li_xFe₃O₄, Li_xWO₂, titanato de litio, vanadato de litio y silicato de litio, polímeros conductores tales como poliacetileno y poli-p-fenileno, materiales carbonosos amorfos tales como carbón blando y carbón duro, polvo carbonoso tal como grafito artificial, tal como material de carbono altamente grafitizado, o grafito natural, y materiales de carbono, tales como negro de carbón, negro de carbón mesofase, materiales de carbono producidos horneando resina, fibras de carbono depositadas por vapor, y fibras de carbono. Estos materiales activos del ánodo se pueden usar de manera individual o en combinación de dos o más.

<Materiales activos del cátodo y del ánodo para su uso en pilas secundarias alcalinas>

5 [0051] Los materiales activos del cátodo y del ánodo para su uso en pilas secundarias alcalinas, tales como pilas secundarias de níquel-hidrógeno, también se pueden seleccionar adecuadamente de aquellos que se conocen convencionalmente en la técnica.

10 [0052] Los materiales activos del cátodo y del ánodo para su uso en pilas secundarias de níquel-hidrógeno se pueden seleccionar adecuadamente de entre aquellos conocidos convencionalmente en la técnica. Por ejemplo, dichos materiales activos del cátodo son compuestos de níquel, tales como hidróxido de níquel, oxihidróxido de níquel y óxido de níquel. Como materiales activos del ánodo pueden usarse aleaciones que almacenan hidrógeno, cuyos ejemplos incluyen aleaciones de tipo AB₅ (metal de tierras raras), tales como aleaciones de LaNi₅, tipo AB/A₂B (titanio), tales como Tini y Ti₂Ni y aleaciones de ZrNi, y aleaciones de MgNi. Otros ejemplos incluyen MnNi₂Co₃, MmNi₄Co y otros derivados de LaNi₅ sustituyendo La con un *misch metal* Mm y sustituyendo parcialmente Ni con Mn o Co y aleaciones con una composición de Mm(tal como Ni,Mn,Co)_m(tal como Al,Cr)_n derivado de los anteriores añadiendo adicionalmente Al.

<Material activo (A) del electrodo>

20 [0053] El material activo (A) del electrodo puede ser el material activo de cátodo o ánodo antes descrito. El material activo (A) del electrodo tiene preferentemente un tamaño en el intervalo de 0,05 a 100 µm, más preferentemente en el intervalo de 0,1 a 50 µm. En la composición de tinta, el material activo (A) del electrodo tiene preferentemente un tamaño de partículas dispersadas de 0,5 a 20 µm. Tal como se usa en la presente, la expresión "tamaño de partículas dispersadas" se refiere al tamaño de partícula (D50) en el cual el 50% de la población de partículas son más pequeñas y el 50% de la población de partículas son mayores en la distribución de tamaños de partícula en volumen. El tamaño de las partículas dispersadas se puede determinar usando, por ejemplo, un analizador de tamaño de partículas común, tal como un analizador de tamaño de partículas por dispersión dinámica de luz (Microtrack UPA fabricado por NIKKISO CO., LTD).

<Material de carbono (B) como medio auxiliar conductor>

30 [0054] A continuación se describirá el material de carbono (B) como medio auxiliar conductor.

35 [0055] En la presente invención, el material de carbono (B) como medio auxiliar conductor puede ser de cualquier tipo siempre que sea un material de carbono que presente conductividad. Los ejemplos incluyen grafito, negro de carbón, fibras de carbono conductoras (nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, fibras de carbono), y fullereno, que se pueden usar de manera individual o en combinación de dos o más. Se usa preferentemente el negro de carbón teniendo en cuenta la conductividad, la fácil disponibilidad y su coste.

40 [0056] Existen varios tipos de negro de carbón, que se pueden usar de manera individual o en combinación de dos o más, tales como negro de horno producido mediante pirólisis continua de un material de partida gaseoso o líquido en un horno de reacción, negro Ketjen producido especialmente con el uso de aceite pesado de etileno como material de partida, negro de canal (*Channel Black*) producido quemando un material de partida en forma de gas y haciendo que la llama entre en contacto con el fondo de un canal de acero para enfriarse rápidamente y precipitar el producto, negro térmico obtenido repitiendo periódicamente la combustión y la pirólisis de material de partida en forma de gas, y negro de acetileno producido especialmente con el uso de gas de acetileno como material de partida. También puede usarse negro de carbón o carbón hueco que haya experimentado un tratamiento de oxidación convencional.

50 [0057] El tratamiento de oxidación del carbono es un tratamiento que se realiza para introducir directamente (unir de manera covalente) un grupo funcional polar que contiene oxígeno, tal como un grupo fenol, quinona, carboxilo o carbonilo en la superficie de carbono tratando el carbono a una alta temperatura al aire o tratando de forma secundaria el carbono con ácido nítrico, dióxido de nitrógeno, ozono, u otros materiales. El tratamiento de oxidación del carbono se realiza generalmente para mejorar la dispersabilidad de este último. No obstante, en general, a medida que aumenta la cantidad del grupo funcional introducido, se reduce la conductividad del carbono. Por lo tanto, es preferible usar carbono que no haya experimentado el tratamiento de oxidación.

55 [0058] A medida que aumenta el área superficial específica del negro de carbón usado, se incrementa el número de puntos de contacto entre las partículas del negro de carbón, lo cual resulta ventajoso en la reducción de la resistencia interna del electrodo. Específicamente, el negro de carbón que se debe usar tiene preferentemente un área superficial específica (BET) de 20 m²/g a 1.500 m²/g, más preferentemente de 50 m²/g a 1.500 m²/g, incluso más preferentemente de 100 m²/g a 1.500 m²/g, según se determina a partir de la cantidad de adsorción de nitrógeno. Si se usa negro de carbón con un área superficial específica inferior a 20 m²/g, puede resultar difícil obtener una conductividad suficiente. El negro de carbón con un área superficial específica superior a 1.500 m²/g puede resultar difícil de obtener comercialmente.

[0059] El tamaño principal de partícula del negro de carbón usado está preferentemente entre 0,005 y 1 µm, más preferentemente entre 0,01 y 0,2 µm. Tal como se usa en la presente, la expresión “tamaño principal de partícula” se refiere al promedio de tamaños de partícula medidos con un microscopio electrónico.

5 **[0060]** El material de carbono (B) como medio auxiliar conductor en la composición de tinta está preferentemente en forma de partículas finas con un tamaño de partículas dispersadas de 0,03 µm a 5 µm. Una composición que contenga el material de carbono como medio auxiliar conductor con un tamaño de partículas dispersadas inferior a 0,03 µm puede resultar difícil de producir. Si se usa una composición que contiene el material de carbono como medio auxiliar conductor con un tamaño de partículas dispersadas superior a 5 µm, pueden aparecer algunos problemas, tales como
10 una distribución desigual del material en el recubrimiento compuesto y una distribución desigual de la resistencia del electrodo.

15 **[0061]** Tal como se usa en la presente, la expresión “tamaño de partículas dispersadas” se refiere al tamaño de partícula (D50) en el cual el índice de volumen acumulado es del 50% si el índice de volumen de partículas se acumula en orden desde el correspondiente con el tamaño de partícula más pequeño en la distribución de tamaño de partícula en volumen. El tamaño de partículas dispersadas se puede determinar usando, por ejemplo, un analizador de tamaño de partículas común, tal como un analizador de tamaños de partícula por dispersión dinámica de luz (Microtrack UPA fabricado por NIKKISO CO., LTD).

20 **[0062]** Los ejemplos de negro de carbón disponible comercialmente incluyen TOKABLACK#4300, #4400, #4500 ó #5500 (negro de horno, fabricado por Tokai Carbon Co., LTD.), Printex L (negro de horno, fabricado por Degussa), Raven 7000, 5750, 5250, 5000 Ultra III, ó 5000 Ultra, Conductex SC Ultra o Conductex 975 Ultra, PUER BLACK 100, 115, ó 205 (negro de horno, fabricado por Columbian Chemicals Company), #2350, #2400B, #2600B, #30050B, #3030B, #3230B, #3350B, #3400B, ó #5400B (negro de horno, fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation),
25 MONARCH 1400, 1300 ó 900, Vulcan XC-72R, o Black Pearls 2000 (negro de horno, fabricado por Cabot Corporation), Ensaco 250G, Ensaco 260G, Encaso 350G, o Super P-Li (fabricado por TIMCAL GRAPHITE & CARBON), Negro Ketjen EC-300J o EC-600 JD (fabricado por Akzo Nobel), y DENKA BLACK, DENKA BLACK HS-100 ó FX-35 (negro de acetileno, fabricado por DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA). Los ejemplos de grafito incluyen grafito artificial y grafito natural, tal como grafito en escamas, grafito en aglomerados, o grafito terroso. Estos pueden usarse
30 también en combinación de dos o más.

[0063] Se usan preferentemente fibras de carbono conductoras obtenidas horneando materiales de partida derivados de petróleo, y también pueden usarse los correspondientes obtenidos horneando materiales de partida derivados de origen vegetal. Los ejemplos incluyen VGCF, el cual se produce a partir de materiales de partida derivados de petróleo por parte de Showa Denko K.K.

<Aglutinante>

40 **[0064]** La composición de tinta puede contener además un aglutinante.

[0065] En la presente invención, el aglutinante se usa para aglutinar partículas del medio auxiliar conductor u otros materiales activos. El aglutinante es menos eficaz en la dispersión de estas partículas en un disolvente.

45 **[0066]** Los ejemplos del aglutinante incluyen resina acrílica, resina de poliuretano, resina de poliéster, resina fenólica, resina epoxi, resina fenoxi, resina de urea, resina de melamina, resina alquílica, resina de formaldehído, resina de silicona, fluororresina, resina de celulosa tal como carboximetilcelulosa, cauchos sintéticos tales como caucho de estireno-butadieno y caucho fluorado, resinas conductoras tales como polianilina y poliacetileno, y compuestos poliméricos que contienen átomos de flúor tales como poli(fluoruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilo), y tetrafluoroetileno. También pueden usarse modificaciones, mezclas o copolímeros de estas resinas. Estos aglutinantes
50 se pueden usar de manera individual o en combinación de dos o más.

[0067] El aglutinante está preferentemente en un medio acuoso. El aglutinante en un medio acuoso puede ser un aglutinante hidrosoluble, un aglutinante de tipo emulsión, un aglutinante de tipo hidrosol el cual se puede seleccionar según se desee.

<Preparación de la composición de tinta>

60 **[0068]** Si es necesario, a la composición de tinta también se le puede adicionar un medio auxiliar filmógeno, un agente antiespumante, un agente nivelante, un antiséptico, un regulador del pH y un modificador de la viscosidad.

[0069] Cuando tiene un contenido de sólidos en el intervalo del 30 al 90% en peso, la composición de tinta tiene preferentemente una viscosidad de 100 mPa·s a 30.000 mPa·s aunque esto depende del método de aplicación de la misma.

[0070] La composición contiene preferentemente el material activo (A) en la mayor cantidad posible siempre que su viscosidad se sitúe dentro del intervalo en el que la misma pueda aplicarse. Por ejemplo, el contenido de material activo (A) en los sólidos de la composición de tinta está, preferentemente, entre el 80% en peso y el 99% en peso.

5 **[0071]** Cuando la composición de tinta contiene el medio auxiliar conductor (B), el contenido del medio auxiliar conductor (B) en los sólidos de la composición de tinta está, preferentemente, entre el 0,1 y el 15% en peso.

[0072] Cuando la composición de tinta contiene el aglutinante, el contenido del aglutinante en los sólidos de la composición de tinta está, preferentemente, entre el 0,1 y el 15% en peso.

10

[0073] La composición de tinta antes descrita se puede obtener mediante varios métodos, tales como los correspondientes que se muestran a continuación.

15 **[0074]** La composición de tinta se describirá en referencia a ejemplos de la composición de tinta (4) que contiene el material activo (A), el medio auxiliar conductor (B), el aditivo hidrosoluble (C), el aglutinante y agua (D).

(4-1) La composición de tinta se puede obtener mediante un proceso que incluye formar una dispersión acuosa de material activo que contiene el material activo (A), el aditivo hidrosoluble (C), y agua (D) y, a continuación, adicionar el medio auxiliar conductor (B) y el aglutinante a la dispersión acuosa. El medio auxiliar conductor (B) y el aglutinante se pueden adicionar al mismo tiempo. Alternativamente, el aglutinante se puede adicionar después de que se haya adicionado el medio auxiliar conductor (B), y viceversa.

20

(4-2) La composición de tinta se puede obtener mediante un proceso que incluye formar una dispersión acuosa de medio auxiliar conductor que contiene el medio auxiliar conductor (B), el aditivo hidrosoluble (C) y agua (D) y, a continuación, adicionar el material activo (A) y el aglutinante a la dispersión acuosa. El material activo (A) y el aglutinante se pueden adicionar al mismo tiempo. Alternativamente, el aglutinante se puede adicionar después de que se haya adicionado el material activo (A), y viceversa.

25

(4-3) La composición de tinta se puede obtener mediante un proceso que incluye formar una dispersión acuosa de material activo que contiene el material activo (A), el aditivo hidrosoluble (C), el aglutinante y agua (D) y, a continuación, adicionar el medio auxiliar conductor (B) a la dispersión acuosa.

30

(4-4) La composición de tinta se puede obtener mediante un proceso que incluye formar una dispersión acuosa de medio auxiliar conductor que contiene el medio auxiliar conductor (B), el aditivo hidrosoluble (C), el aglutinante y agua (D) y, a continuación, adicionar el material activo (A) a la dispersión acuosa.

35

(4-5) La composición de tinta se puede obtener mediante un proceso que incluye formar una dispersión acuosa que contiene el material activo (A), el medio auxiliar conductor (B) y agua (D) y, a continuación, adicionar el aditivo hidrosoluble (C) y el aglutinante a la dispersión.

40

(4-6) La composición de tinta se puede obtener mezclando el material activo (A), el medio auxiliar conductor (B), el aditivo hidrosoluble (C), el aglutinante y agua (D) casi al mismo tiempo.

<Dispensor y mezclador>

45

[0075] El aparato destinado a usarse en la formación de la composición de tinta puede ser un dispensor y/o un mezclador usados comúnmente en la dispersión de pigmentos u otros procesos.

[0076] Los ejemplos incluyen mezcladores, tales como dispersores, mezcladores homogeneizadores, o mezcladores planetarios; homogeneizadores, tales como CLEARMIX fabricado por M Technique Co., Ltd., ó FILMIX fabricado por PRIMIX Corporation; dispersores de tipo con medios, tales como acondicionadores para pinturas (fabricados por Red Devil Equipment Company), molinos de bolas, molinos de arena (tales como DYNOMILL fabricado por SHINMARU ENTERPRISES CORPORATION), molinos de atrición, molinos de perlas (tales como el Molino DCP fabricado por Eirich), o molinos *co-ball*; molinos de chorros en húmedo (tales como Genus PY fabricado por Genus Co., Ltd., Star Burst fabricado por Sugino Machine Limited, y Nanomizer fabricado por NANOMIZER Inc.), dispersores sin medios tales como CLEAR SS-5 fabricado por M Technique Co., Ltd., o MICROS fabricado por Nara Machinery Co., Ltd., y otros, tales como molinos de rodillos. El dispensor a usar ha experimentado preferentemente un tratamiento para evitar la contaminación con metal del dispensor.

55

[0077] Por ejemplo, cuando en el proceso se usa un dispensor del tipo con medios, el dispensor tiene preferentemente un agitador de cerámica o resina y un recipiente de cerámica o resina, o el dispensor, preferentemente, tiene un agitador metálico y un recipiente a cuya superficie se le ha aplicado un recubrimiento por pulverización de carburo de tungsteno o recubrimiento de resina. Además, como medios se usan, preferentemente, perlas de vidrio o perlas cerámicas, tales como perlas de circonia o alúmina. Cuando se usa un molino de rodillos, se usan preferentemente rodillos cerámicos.

60

Pueden usarse, de manera individual o en combinación, uno o más dispersores. Cuando las partículas del material activo de cátodo o ánodo se pueden agrietar o romper fácilmente con un impacto fuerte, se prefiere mejor un dispersor sin medios, tal como un molino de rodillos o un homogeneizador, con respecto a un dispersor del tipo con medios.

5 <Composición para formación de capas inferiores>

[0078] Tal como se ha mencionado anteriormente, la composición de formación de electrodos de pilas secundarias de la presente invención se puede usar, no solamente en calidad de composición de tinta, sino también en calidad de composición de formación de capas inferiores.

10

[0079] La composición para formación de capas inferiores contiene el medio auxiliar conductor (B), el aditivo hidrosoluble (C), y agua (D). También puede contener el aglutinante. Cada uno de los componentes puede ser el mismo que en la composición de tinta.

15

[0080] El contenido del material de carbono (B) como medio auxiliar conductor en el sólido total de la composición usada para formar la capa inferior del electrodo está, preferentemente, entre el 5% en peso y el 95% en peso, más preferentemente entre el 10% en peso y el 90% en peso. Si el contenido del material de carbono (B) como medio auxiliar conductor es bajo, puede que la capa inferior no consiga garantizar la conductividad. Por otro lado, si el contenido del material de carbono (B) como medio auxiliar conductor es demasiado alto, el recubrimiento puede presentar una durabilidad inferior. En general, la viscosidad adecuada de la composición de tinta para formación de capas inferiores de electrodos está, preferentemente, entre 10 mPa·s y 30.000 mPa·s, aunque depende del método de aplicación de la composición de tinta para formación de capas inferiores de electrodos.

20

<Electrodo>

25

[0081] Cuando se usa en calidad de composición de tinta, la composición para formación de electrodos de pilas secundarias de la presente invención se puede aplicar a un colector y, a continuación, se puede secar para formar una capa compuesta como electrodo de pila secundaria.

30

[0082] Alternativamente, cuando se usa como composición para formación de capas inferiores, la composición para formación de electrodos de pilas secundarias de la invención se puede aplicar a un colector para formar una capa inferior, en la cual se puede formar una capa compuesta de manera que pueda obtenerse un electrodo de pila secundaria. Para formar la capa compuesta sobre la capa inferior se puede usar una de las composiciones de tinta (1) a (4) de la invención o cualquier otra composición de tinta.

35

<Colector>

[0083] El colector usado para formar el electrodo puede ser de cualquier material o forma. El material o forma para el colector se puede seleccionar adecuadamente de entre aquellos adecuados para una variedad de pilas secundarias.

40

[0084] Por ejemplo, el colector se puede realizar con aluminio, cobre, níquel, titanio, acero inoxidable u otros metales o aleaciones. En el caso de una pila de iones de litio, se prefieren, particularmente, aluminio y cobre como materiales del cátodo y del ánodo, respectivamente.

45

[0085] Una forma general del colector es una hoja sobre una lámina plana. Alternativamente, también puede usarse un colector con una superficie dotada de rugosidad, un colector en forma de hoja perforada, o un colector en malla.

[0086] Puede usarse cualquier método conocido en la técnica para aplicar la composición de tinta o la composición de formación de capas inferiores en el colector.

50

[0087] Específicamente, el método de aplicación puede ser recubrimiento con matriz, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por rodillo, recubrimiento con cuchilla raspadora, recubrimiento con cuchilla, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por huecogrado, impresión por serigrafía o recubrimiento electrostático. El proceso de secado se puede llevar a cabo usando un secado al aire, un secador de ventilador, un secador con aire caliente, un calefactor por infrarrojos, un calefactor por infrarrojos lejanos o cualesquiera otros medios.

55

[0088] Después de la aplicación, también puede llevarse a cabo un prensado planográfico o un laminado con cilindros de calandria u otros medios. La capa compuesta del electrodo en general tiene un grosor de 1 μm a 500 μm , preferentemente de 10 μm a 300 μm . Cuando se proporciona la capa inferior, el grosor total de la capa inferior y la capa compuesta está, en general, entre 1 μm y 500 μm , preferentemente entre 10 μm y 300 μm .

60

<Pila secundaria>

[0089] La pila secundaria se puede formar usando el electrodo anterior en calidad de por lo menos uno del cátodo y el ánodo.

[0090] Los ejemplos de la pila secundaria incluyen pilas secundarias de iones de litio, pilas secundarias alcalinas, baterías recargables de plomo, pilas secundarias de sodio-azufre, pilas secundarias de litio-aire, etcétera. Para cada tipo de pila secundaria se pueden usar, adecuadamente, soluciones electrolíticas, separadores, y otros componentes conocidos en la técnica.

<Solución electrolítica>

[0091] La solución electrolítica se describirá en referencia al caso de una pila secundaria de iones de litio como ejemplo. Como solución electrolítica puede usarse una solución de un electrolito contenedor de litio en un disolvente no acuoso.

[0092] Los ejemplos de electrolito incluyen 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 .

[0093] Los ejemplos del disolvente no acuoso incluyen carbonatos, lactonas, glicol éteres, ésteres, sulfóxidos y nitrilos.

[0094] Los ejemplos de carbonatos incluyen carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de etil metilo, y carbonato de dietilo.

[0095] Los ejemplos de lactonas incluyen γ -butirolactona, γ -valerolactona, y lactona γ -octanoica.

[0096] Los ejemplos de glicol éteres incluyen tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 1,3-dioxolano, 4-metil-1,3-dioxolano, 1,2-metoxietano, 1,2-etoxietano, y 1,2-dibutoxietano.

[0097] Los ejemplos de ésteres incluyen formiato de metilo, acetato de metilo y propionato de metilo.

[0098] Los ejemplos de sulfóxidos incluyen dimetil sulfóxido y sulfolano.

[0099] Los ejemplos de nitrilos incluyen acetonitrilo.

[0100] Estos disolventes se pueden usar de manera individual o en combinación de dos o más.

[0101] La solución electrolítica también puede estar contenida en una matriz polimérica, y el gel resultante se puede usar como polielectrolito. Los ejemplos de la matriz polimérica incluyen resina de acrilato con un segmento de óxido de polialquileno, resina de polifosfaceno con un segmento de óxido de polialquileno, y polisiloxano con un segmento de óxido de polialquileno.

<Separador>

[0102] Los ejemplos del separador incluyen un género no tejido de polietileno, un género no tejido de polipropileno, un género no tejido de poliamida, y modificaciones hidrófilas de los mismos.

<Estructura y configuración de la pila>

[0103] La pila secundaria de iones de litio producida con la composición de la presente invención puede tener cualquier estructura. La pila secundaria de iones de litio incluye, en general, un cátodo, un ánodo y un separador opcional. La pila secundaria de iones de litio puede presentarse en diversas formas, tales como forma de lámina, forma cilíndrica, forma de botón, y forma de lamina, en función del uso deseado.

Ejemplos

[0104] En lo sucesivo en este documento, la presente invención se describirá más específicamente en referencia a ejemplos, los cuales, no obstante, no están destinados a limitar el alcance de la presente invención en ningún aspecto. A no ser que se especifique lo contrario, el término "partes" en los ejemplos y los ejemplos comparativos significa "partes en peso".

[Ejemplo 1]

[0105] En un mezclador se adicionaron 45 partes de LiFePO_4 como material activo de cátodo, 2,5 partes de negro de acetileno (DENKA BLACK HS-100) como material de carbono que actúa como medio auxiliar conductor, y 50 partes

(que contienen 1 parte de sólido) de una solución acuosa de carboximetilcelulosa al 2% en peso y los mismos se mezclaron. En el mezclador se añadieron, adicionalmente, 2 partes de un aditivo hidrosoluble MTG (éter monometílico de trietilenglicol) y 2,5 partes de un aglutinante (politetrafluoretileno 30-J fabricado por Du Pont-Mitsui Fluorochemicals Company, Ltd., una dispersión acuosa al 60%), y las mismas se mezclaron. La mezcla se ajustó para tener un contenido sólido final de aproximadamente el 50% en peso, de manera que se obtuvo una composición de tinta para formación de cátodos de pilas secundarias. El grado de dispersión de la composición de tinta para formación de cátodos de pilas secundarias se determinó por el método que se describe posteriormente.

[0106] La composición de tinta para formación de cátodos de pilas secundarias se aplicó a una hoja de aluminio de 20 µm de grosor como lector usando una espátula. A continuación, la composición se secó por calentamiento a presión reducida, de manera que pudo formarse un electrodo de 100 µm de grosor. La flexibilidad del electrodo resultante se evaluó por el método que se describe posteriormente.

[0107] El electrodo se laminó adicionalmente con una prensa de rodillos para formar un cátodo de 85 µm de grosor. La adherencia del electrodo se evaluó por el método que se describe posteriormente.

[0108] A continuación, se formó el cátodo resultante, por troquelado, obteniendo una pieza de 16 mm de diámetro para su uso como electrodo de trabajo. Se formó una pila en forma de moneda, la cual incluía el electrodo de trabajo, un contraelectrodo de hoja metálica de litio, un separador (película de polipropileno porosa) entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, y una solución electrolítica (una solución electrolítica no acuosa obtenida disolviendo 1 M de LiPF_6 en un disolvente mixto de carbonato de etileno y carbonato de dietilo en una relación (relación en volumen) de 1 : 1). La pila con forma de moneda se formó en una caja de guantes llena de gas argón. Después de su preparación, la pila con forma de moneda se sometió a la evaluación de características de la pila (evaluación característica del ciclo de carga-descarga) que se describe posteriormente.

[Ejemplos 6 y 8] y [Ejemplos Comparativos 2' a 5', 7', 9' y 1 a 10]

[0109] Se obtuvieron composiciones de tinta para formación de cátodos de pilas secundarias y cátodos, usando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 y los mismos se evaluaron de igual manera, excepto que se usaron el material activo, el material de carbono como medio auxiliar conductor, y el aditivo hidrosoluble mostrados en la Tabla 1. En el proceso, la composición de tinta para formación de cátodos de pilas secundarias se preparó de manera que presentaba un contenido sólido final de aproximadamente el 50% en peso también cuando, como material activo, se usó LCO, LMO o NMC.

[Ejemplo 19]

[0110] En un mezclador se adicionaron 45 partes de LiFePO_4 como material activo del cátodo, 2,5 partes de negro de acetileno (DENKA BLACK HS-100) como material de carbono que actuaba como medio auxiliar conductor, y 50 partes (que contenían 1 parte de sólido) de una solución acuosa de carboximetilcelulosa al 2% en peso y las mismas se mezclaron. En el mezclador se añadieron adicionalmente 0,25 partes de un aditivo hidrosoluble MTG y 2,5 partes de un aglutinante (politetrafluoroetileno 30-J fabricado por Du Pont-Mitsui Fluorochemicals Company, Ltd., una dispersión acuosa al 60%) y las mismas se mezclaron. La mezcla se ajustó para presentar un contenido sólido final de aproximadamente el 50% en peso, de manera que se obtuvo una composición de tinta para formación de cátodos de pilas secundarias.

[0111] La composición de tinta para formación de cátodos de pilas secundarias se aplicó a una hoja de aluminio de 20 µm de grosor como colector, usando una espátula. A continuación, la composición se secó por calentamiento a presión reducida de manera que pudo formarse un electrodo de 100 µm. La flexibilidad del electrodo resultante se evaluó por el método que se describe posteriormente.

[0112] El electrodo se laminó adicionalmente con una prensa de rodillos para formar un cátodo de 85 µm de grosor. La adherencia del electrodo se evaluó por el método que se describe posteriormente.

[0113] A continuación, se formó el cátodo resultante, por troquelado, obteniendo una pieza de 16 mm de diámetro para su uso como electrodo de trabajo. Se formó una pila en forma de moneda, la cual incluía el electrodo de trabajo, un contraelectrodo de hoja metálica de litio, un separador (película de polipropileno porosa) entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, y una solución electrolítica (una solución electrolítica no acuosa obtenida disolviendo 1 M de LiPF_6 en un disolvente mixto de carbonato de etileno y carbonato de dietilo en una relación (relación en volumen) de 1 : 1). La pila con forma de moneda se formó en una caja de guantes llena de gas argón. Después de su preparación, la pila con forma de moneda se sometió a la evaluación de características de la pila (evaluación característica del ciclo de carga-descarga) que se describe posteriormente.

[Ejemplo Comparativo 20]

5 **[0114]** Se obtuvo una composición de tinta para formación de cátodos de pilas secundarias usando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 19, excepto que se usó PEO 2000 (Polietilen Glicol 2000 fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) como aditivo hidrosoluble. El cátodo se evaluó como en el Ejemplo 19.

[Ejemplo Comparativo 20']

10 **[0115]** Se obtuvo un cátodo y el mismo se evaluó como en el Ejemplo 19, excepto que la composición de tinta para formación de cátodos de pilas secundarias se obtuvo adicionando a un mezclador 45 partes de LiMn_2O_4 como material activo del cátodo, 2 partes de negro de acetileno (DENKA BLACK HS-100) como material de carbono que actúa como medio auxiliar conductor, 0,5 partes de nanotubos de carbono (VGCF-H fabricado por Showa Denko K.K.) y 50 partes (que contenían 1 parte de sólido) de una solución acuosa de carboximetilcelulosa al 2% en peso, mezclándolas, 15 adicionando además al mezclador 10 partes de un aditivo hidrosoluble PD (1,3-propanodiol) y 2,5 partes de un aglutinante (politetrafluoroetileno 30-J fabricado por Du Pont-Mitsui Fluorochemicals Company, Ltd., una dispersión acuosa al 60%), y mezclándolas.

[Ejemplo Comparativo 21]

20 **[0116]** Se obtuvo una composición de tinta para formación de cátodos de pilas secundarias como en el Ejemplo Comparativo 20', excepto que, alternativamente, se usó etanol como aditivo hidrosoluble. El cátodo se evaluó como en el Ejemplo 19.

[Ejemplo 21]

25 **[0117]** Se obtuvo un cátodo y el mismo se evaluó como en el Ejemplo 19, excepto que la composición de tinta para formación de cátodos de pilas secundarias se obtuvo adicionando a un mezclador 45 partes de LiFePO_4 como material activo del cátodo, 2,5 partes de negro de acetileno (DENKA BLACK HS-100) como material de carbono que actuaba como medio auxiliar conductor, y 50 partes (que contenían 1 parte de sólido) de una solución acuosa de carboximetilcelulosa al 2% en peso, mezclándolas, 30 adicionando al mezclador además 30 partes de un aditivo hidrosoluble MTG y 2,5 partes de un aglutinante (politetrafluoroetileno 30-J fabricado por Du Pont-Mitsui Fluorochemicals Company, Ltd., una dispersión acuosa al 60%), y mezclándolas.

[Ejemplo comparativo 22]

35 **[0118]** Se obtuvo una composición de tinta para formación de cátodos de pilas secundarias usando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 21, excepto que, alternativamente, se usó PEO 2000 como aditivo hidrosoluble. El cátodo se evaluó como en el Ejemplo 19.

40

[Tabla 1]

	Composición de tinta para formación de cátodos de pilas secundarias			Calibración de molienda (um)	Flexibilidad	Adherencia	Evaluación característica del ciclo de carga-descarga
	Material activo	Material de carbono como medio auxiliar conductor	Aditivo hidrosoluble				
Ejemplo 1	LFP	A	MTG	30	O	O	O
Ejemplo Comparativo 2'	LFP	F	SDE	35	O	OΔ	OΔ
Ejemplo Comparativo 3'	LFP	A	PD	35	O	O	OΔ
Ejemplo Comparativo 4'	LFP	A	BL	30	O	O	O
Ejemplo Comparativo 5'	LCO	A	PD	30	O	O	O
Ejemplo 6	LMO	F	MTG	35	O	O	OΔ
Ejemplo Comparativo 7'	LMO	A	CBA	30	O	O	OΔ
Ejemplo 8	NMC	A	MTG	35	O	O	O
Ejemplo Comparativo 9'	NMC	F	PD	30	O	O	OΔ
Ejemplo 19	LFP	A	MTG	35	O	O	O
Ejemplo	LMO	A,C	PD	30	O	O	O

	Composición de tinta para formación de cátodos de pilas secundarias			Calibración de molienda (um)	Flexibilidad	Adherencia	Evaluación característica del ciclo de carga-descarga
	Material activo	Material de carbono como medio auxiliar conductor	Aditivo hidrosoluble				
Comparativo 20'							
Ejemplo 21	LFP	A	MTG	35	O	OΔ	OΔ
Ejemplo Comparativo 1	LFP	A	-	35	×	Δ	Δ
Ejemplo Comparativo 2	LCO	A	-	35	×	Δ	Δ
Ejemplo Comparativo 3	LMO	A	-	40	×	Δ	Δ
Ejemplo Comparativo 4	NMC	A	-	35	×	Δ	Δ
Ejemplo Comparativo 5	LFP	A	NMP	45	Δ	Δ	Δ
Ejemplo Comparativo 6	LFP	F	NMP	40	Δ	Δ	Δ
Ejemplo Comparativo 7	LFP	A	PEO 2000	75	×	×	Δ
Ejemplo Comparativo 8	LMO	A	n-butanol	100	×	×	×
Ejemplo Comparativo 9	NMC	F	PEO 1500	75	×	×	Δ
Ejemplo Comparativo 10	NMC	A	Etanol	70	×	×	Δ
Ejemplo Comparativo 20	LFP	A	PEO 2000	70	×	×	Δ
Ejemplo Comparativo 21	LMO	A,C	Etanol	100	×	×	Δ
Ejemplo Comparativo 22	LFP	A	PEO 2000	70	×	×	Δ

[0119]

- 5 LCO: LiCoO_2
LFP: LiFePO_4
LMO: LiMn_2O_4
NMC: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$
A: negro de acetileno, DENKA BLACK HS-100 (fabricado por DENKI KAGAKU KOGYO KABASHIKI KAISHA)
F: negro de horno, Super P-Li (fabricado por TIMCAL GRAPHITE & CARBON)
10 C: nanotubos de carbono, VGCF-H (fabricado por Showa Denko K.K.)
MTG: monometil éter de trietilenglicol
SDE: ácido succínico dietanol
PD: 1,3-propanodiol
15 BL: γ -butirolactona
CBA: acetato de monoetil éter de dietilenglicol
NMP: N-metilpirrolidona
PEO 2000: polietilenglicol 2000 (con 40 átomos de oxígeno por molécula, fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
20 PEO 1500: polietilenglicol 1500 (con 30 átomos de oxígeno por molécula, fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

[Ejemplo Comparativo 10']

- 25 **[0120]** A un mezclador se adicionaron 48 partes de grafito artificial como material activo de ánodo y 25 partes (que contenían 0,5 partes de sólidos) de una solución acuosa de hidroxietilcelulosa al 2% en peso y las mismas se mezclaron. En el mezclador se adicionaron además 5 partes de un aditivo hidrosoluble CBA (acetato de monoetil éter de dietilenglicol), 18,2 partes de agua y 3,75 partes de un aglutinante (una dispersión acuosa de látex basado en estireno-butadieno (SBR) al 40%) y las mismas se mezclaron. La mezcla se ajustó para presentar un contenido sólido final del 50% en peso, de manera que se obtuvo una composición de tinta para formación de ánodos de pilas secundarias. La

5 composición de tinta para formación de ánodos de pilas secundarias se aplicó a una hoja de cobre de 20 µm de grosor como colector usando una espátula. A continuación, la composición se secó por calentamiento a presión reducida, de manera que pudo formarse un electrodo de un grosor de 80 µm. El electrodo se laminó adicionalmente con una prensa de rodillos para formar un ánodo de 70 µm de grosor. El ánodo se evaluó de la misma manera que la descrita anteriormente.

[Ejemplos 11 y 12] y [Ejemplos Comparativos 13' y 11 a 14]

10 **[0121]** Se obtuvieron composiciones de tinta para formación de ánodos de pilas secundarias y ánodos, y los mismos se evaluaron como en el Ejemplo Comparativo 10', excepto que se usaron el material activo, el material de carbono como medio auxiliar conductor y el aditivo mostrados en la Tabla 2.

[Ejemplo Comparativo 14']

15 **[0122]** En un mezclador se adicionaron 90 partes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ como material activo del ánodo, 5 partes de negro de acetileno (DENKA BLACK HS-100) como material de carbono que servía como medio auxiliar conductor, y 100 partes (que contenían 2 partes de sólido) de una solución acuosa de carboximetilcelulosa al 2% en peso y las mismas se mezclaron. En el mezclador se adicionaron además 20 partes de un aditivo hidrosoluble 1,3-propanodiol, 100 partes de agua, y 5 partes de un aglutinante (politetrafluoroetileno 30-J fabricado por Du Pont-Mitsui Fluorochemicals Company, Ltd., una dispersión acuosa al 60%) y las mismas se mezclaron. La mezcla se ajustó para tener un contenido sólido final del 31% en peso, de manera que se obtuvo una composición de tinta para formación de ánodos de pilas secundarias. Se obtuvo un ánodo y el mismo se evaluó de igual manera.

[Ejemplo Comparativo 15]

25 **[0123]** Se obtuvo una composición de tinta para formación de ánodos de pilas secundarias como en el Ejemplo Comparativo 14', excepto que no se usó el aditivo hidrosoluble tal como se muestra en la Tabla 2. Se obtuvo también un ánodo y el mismo se evaluó como en el Ejemplo Comparativo 14'.

[Ejemplo Comparativo 22']

30 **[0124]** En un mezclador se adicionaron 47 partes de grafito artificial como material activo del ánodo, 1 parte de nanotubos de carbono (VGCF-H) como material de carbono que actuaba como medio auxiliar conductor, y 25 partes (que contenían 0,5 partes de sólido) de una solución acuosa de hidroxietilcelulosa al 2% en peso y las mismas se mezclaron. En el mezclador se adicionaron además 18 partes de un aditivo hidrosoluble PD, 5,25 partes de agua, y 3,75 partes de un aglutinante (una dispersión acuosa de látex basado en estireno-butadieno (SBR) al 40%) y las mismas se mezclaron, de manera que se obtuvo una composición de tinta para formación de ánodos de pilas secundarias. Se obtuvo también un ánodo y el mismo se evaluó como en el Ejemplo Comparativo 10'.

[Ejemplo Comparativo 23]

40 **[0125]** Se obtuvo una composición de tinta para formación de ánodos de pilas secundarias usando el mismo procedimiento que en el Ejemplo Comparativo 22', excepto que, alternativamente, como aditivo se usó etanol. Se obtuvo también un ánodo y el mismo se evaluó como en el Ejemplo Comparativo 10'.

45

[Tabla 2]

	Composición de tinta para formación de ánodos de pilas secundarias			Calibración de molienda (µm)	Flexibilidad	Adherencia	Evaluación característica del ciclo de carga-descarga
	Material activo	Material de carbono como medio auxiliar conductor	Aditivo hidrosoluble				
Ejemplo Comparativo 10'	Grafito artificial 48 partes	-	CBA	30	O	O	OΔ
Ejemplo 11			MTG	35	O	O	OΔ
Ejemplo 12	Grafito artificial 47 partes	A 1 parte	DMTG	35	O	OΔ	O
Ejemplo Comparativo 13'		F 1 parte	PEO 800	40	OΔ	OΔ	OΔ
Ejemplo Comparativo 14'	LTO	A	PD	30	O	OΔ	O
Ejemplo Comparativo 22'	Grafito artificial	C	PD	40	OΔ	OΔ	OΔ
Ejemplo Comparativo 11	Grafito Artificial 48	-	-	35	×	×	Δ

	Composición de tinta para formación de ánodos de pilas secundarias			Calibración de molienda (um)	Flexibilidad	Adherencia	Evaluación característica del ciclo de carga-descarga
	Material activo	Material de carbono como medio auxiliar conductor	Aditivo hidrosoluble				
Ejemplo Comparativo 12	partes		NMP	35	Δ	Δ	Δ
Ejemplo Comparativo 13	Grafito Artificial 47 partes	A 1 parte	-	40	Δ	OΔ	Δ
Ejemplo Comparativo 14		F 1 parte	Etanol	60	×	×	×
Ejemplo Comparativo 15	LTO	A	-	40	Δ	Δ	Δ
Ejemplo Comparativo 23	Grafito artificial	C	Etanol	70	Δ	Δ	Δ

[0128]LTO: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

A: 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)

C: nanotubos de carbono, VGCF-H (fabricado por Denko K.K.)

MTG: monometil éter de trietilenglicol

PD: 1,3-propanodiol

CBA: acetato de monoetil éter de dietilenglicol

NMP: N-metilpirrolidona

DMTG: dimetil éter de trietilenglicol

PEO 800: polietilenglicol 800 (con 16 átomos de oxígeno por molécula, fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)

(Determinación del grado de dispersión de la composición de tinta para formación de electrodos de pilas secundarias y dispersión del material de carbono para electrodo de la pila secundaria)

[0127] El grado de dispersión de la composición de tinta para formación de electrodos de pilas secundarias y el grado de dispersión del material de carbono para un electrodo de pilas secundarias se determinaron usando un calibrador de finura de molienda (de acuerdo con la JIS K 5600-2-5). Las Tablas 1 y 2 muestran los resultados de la evaluación. En las Tablas, cada valor numérico indica el tamaño de las partículas gruesas. El valor más pequeño indica que el grado de dispersión es mejor y la composición de tinta para formación de electrodos de pilas secundarias y la dispersión del material de carbono para un electrodo de pila secundaria son más uniformes.

(Flexibilidad del electrodo)

[0128] Se llevó a cabo una observación visual para determinar si la superficie de los electrodos preparados como se ha descrito anteriormente se agrietó y cómo se produjo esto. Las Tablas 1 y 2 muestran los resultados de la evaluación. Cuantas menos grietas, mejor será la flexibilidad. Si el electrodo tiene una flexibilidad inferior y es más probable que se agriete, el mismo resultará difícil de manipular en el proceso de fabricación de la pila, y la capa compuesta se puede quebrar durante la manipulación o se puede romper o quebrar durante la carga y descarga de la pila, que viene acompañada por la dilatación y contracción del material activo. Por lo tanto, el electrodo debería tener una mayor flexibilidad.

O: sin agrietamiento (nivel prácticamente aceptable)

OΔ: se observa agrietamiento de manera infrecuente (nivel insuficiente pero apto para trabajar)

Δ: se observan grietas en algunas partes

×: se observan grietas en la totalidad

(Adherencia del electrodo)

[0129] En cada electrodo preparado se realizó un patrón de entramado con seis cortes en cada dirección a intervalos de 2 mm, en el cual cada corte se realizó con una profundidad desde la superficie del electrodo al colector usando una cuchilla. En los cortes se fijó una cinta de adhesivo sensible a la presión y, a continuación, la misma se despegó inmediatamente cuando se llevó a cabo la evaluación visual para determinar si el material activo se eliminó y cómo se produjo esto. Las Tablas 1 y 2 muestran los resultados de la evaluación. Los criterios de evaluación se muestran a continuación.

- O: no se elimina nada (nivel prácticamente aceptable)
 OΔ: se elimina solamente una pequeña parte (nivel insuficiente pero apto para trabajar)
 Δ: se elimina aproximadamente la mitad
 ×: se elimina casi la totalidad

5

(Características del ciclo de carga-descarga)

10 **[0130]** Las baterías resultantes con forma de moneda se sometieron a una medición de carga-descarga usando un sistema de carga-descarga (SM-8 fabricado por HOCUTO DENKO CORPORATION). Cuanto mejor son las características del ciclo de carga-descarga, más prolongada será la vida de la pila.

15 **[0131]** Cuando el material activo usado fue LiFePO_4 , se llevó a cabo el siguiente proceso. Se llevó a cabo una carga de corriente constante con una corriente de carga de 1,0 mA (correspondiente a 0,2 C) hasta que se alcanzó un voltaje final de carga de 4,2 V. Después de que el voltaje de la pila llegase a 4,2 V, se llevó a cabo una descarga de corriente constante con una corriente de descarga de 2,5 mA hasta que se alcanzó un voltaje final de descarga de 2,0 V. Este proceso de carga-descarga se realizó en forma de un ciclo, y se llevaron a cabo 100 ciclos de este proceso. La capacidad de descarga inicial se definió como capacidad de descarga en el tercer ciclo (la capacidad de descarga inicial se normalizó como retención de capacidad de descarga del 100%). Se calculó la retención de la capacidad de descarga después de los 100 ciclos (cuanto más próxima al 100%, mejor). Las tablas 1 y 2 muestran los resultados de la evaluación.

20

- O: la retención es de por lo menos el 95% (excelente).
 OΔ: la retención está entre el 90% y menos del 95% (buena).
 Δ: la retención está entre el 85% y menos del 90% (nivel insuficiente para apto para trabajar).
 ×: la retención es inferior al 85% (prácticamente inaceptable o no apta para trabajar).

25

30 **[0132]** Cuando el material activo usado es LiCoO_2 , las características del ciclo de carga-descarga se pueden medir como en el caso de LiFePO_4 , excepto que la corriente de carga, el voltaje final de carga, la corriente de descarga, y el voltaje final de descarga son, respectivamente, 1,6 mA (correspondiente a 0,2 c), 4,3 V, 4,0 mA y 2,8 V.

30

35 **[0133]** Cuando el material activo usado es $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, las características del ciclo de carga-descarga se pueden medir como en el caso de LiFePO_4 , excepto que la corriente de carga, el voltaje final de carga, la corriente de descarga y el voltaje final de descarga son, respectivamente, 1,9 mA (correspondiente a 0,2 c), 4,3 V, 4,8 mA y 3,0 V.

35

40 **[0134]** Cuando el material activo usado es LiMn_2O_4 , las características del ciclo de carga-descarga se pueden medir como en el caso de LiFePO_4 , excepto que la corriente de carga, el voltaje final de carga, la corriente de descarga y el voltaje final de descarga son, respectivamente, 1,0 mA (correspondiente a 0,2 C), 4,3 V, 2,5 mA y 3,0 V.

40

45 **[0135]** Cuando se usa grafito artificial como material activo para el ánodo, las características del ciclo de carga-descarga se pueden medir como en el caso de LiFePO_4 , excepto que la corriente de carga, el voltaje final de carga, la corriente de descarga y el voltaje final de descarga son, respectivamente, 1,8 mA (correspondiente a 0,2 C), 0,1 V, 1,8 mA y 2,0 V.

45

50 **[0136]** Cuando el material activo usado es el $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, las características del ciclo de carga-descarga se pueden medir como en el caso de LiFePO_4 , excepto que la corriente de carga, el voltaje final de carga, la corriente de descarga y el voltaje final de descarga son, respectivamente, 1,0 mA (correspondiente a 0,2 C), 1,0 V, 2,5 mA y 2,0 V.

55 **[0137]** Tal como se muestra en las Tablas 1 y 2, cuando se usa la composición de tinta para formación de electrodos de pilas secundarias de la presente invención, el electrodo resultante presenta una buena flexibilidad y una buena adherencia, y las características de la pila resultante son tales que la reducción en la capacidad de descarga se mantiene a un valor menor después de 100 ciclos del proceso de carga-descarga, y esto sería debido a que la buena flexibilidad y la buena adherencia del electrodo posibilitan que se eviten la delaminación del electrodo y la rotura de la estructura del electrodo cuando el material activo se dilata o contrae tras la intercalación o desintercalación con iones de litio durante el proceso de carga-descarga.

55

60 **[0138]** La buena flexibilidad y la buena adherencia del electrodo resultante serían debidas a los puntos que se describen a continuación. En cuanto al primer punto, el aditivo hidrosoluble de acuerdo con la presente invención puede reducir la tensión superficial de la composición de tinta, de manera que el encogimiento, inducido por curado, de la composición de tinta podría reducirse durante el secado, aunque su detenimiento no es claro. Si el recubrimiento de la composición de tinta se agrieta debido a un encogimiento, inducido por curado, durante el secado, la red conductora uniforme se puede romper en el electrodo resultante, de manera que puede disminuir la conductividad. Además, el encogimiento inducido por el curado durante el secado puede deteriorar la adherencia al colector. Por lo tanto, el uso del aditivo hidrosoluble de acuerdo con la presente invención podría hacer que mejorase la adherencia.

60

5 [0139] En cuanto al segundo punto, el aditivo hidrosoluble no reduce la dispersabilidad del material activo o del material de carbono como medio auxiliar conductor en la composición de tinta. Los ejemplos y los ejemplos comparativos muestran que, cuando la dispersión del material activo o del material de carbono como medio auxiliar conductor se controla de forma insuficiente, las características del ciclo de carga-descarga tienden a disminuir. Si la dispersión en la composición de tinta se controla de forma insuficiente, puede que no se consiga formar una red conductora uniforme en el electrodo resultante para características de carga-descarga, de modo que una agregación parcial puede provocar una cierta distribución de la resistencia en el electrodo, lo cual puede provocar concentración de corriente en la pila durante su uso y puede promover, por tanto, su degradación. El uso de un alcohol con un único átomo de oxígeno por molécula parece hacer que se reduzca la dispersabilidad en la composición de tinta, debido a la baja compatibilidad del alcohol con agua. Por otro lado, los polietilenglicoles con 21 ó más átomos de oxígeno por molécula tienen, probablemente, una baja compatibilidad con el material activo o el material de carbono como medio auxiliar conductor y, por tanto, podría reducir la dispersabilidad en la composición de tinta, aunque son compatibles con el agua.

10
15 [0140] Por ello, se concluye que el aditivo hidrosoluble de acuerdo con la presente invención puede satisfacer estos dos puntos, de manera que la composición de tinta resultante puede formar un electrodo con una buena flexibilidad y una buena adherencia y, también puede formar una pila con buenas características del ciclo de carga-descarga.

[Ejemplo 15]

20 [0141] En un mezclador de adicionaron 10 partes de negro de acetileno (DENKA BLACK HS-100) como material de carbono que servía como medio auxiliar conductor, y 50 partes (que contenían 1 parte de sólido) de una solución acuosa de carboximetilcelulosa al 2% en peso, y las mismas se mezclaron. En el mezclador se adicionaron, además, 7 partes de un aditivo hidrosoluble MTG, 40 partes de agua, y 3 partes de un aglutinante (politetrafluoretileno 30-J fabricado por Du Pont-Mitsui Fluorochemicals Company, Ltd., una dispersión acuosa al 60%) y las mismas se mezclaron para ajustar la viscosidad, de manera que se obtuvo una composición para formación de capas inferiores de electrodos de pilas secundarias.

25
30 [0142] La composición para formación de capas inferiores se aplicó a una hoja de aluminio de 20 µm de grosor como colector, usando una espátula. A continuación, la composición se secó por calentamiento para formar una capa inferior de 5 µm de grosor.

[Ejemplo Comparativo 16'] y [Ejemplos Comparativos 16 y 17]

35 [0143] Se obtuvieron composiciones para formación de capas inferiores de electrodos de pilas secundarias como en el Ejemplo 15, excepto que el material de carbono como medio auxiliar conductor y el aditivo hidrosoluble se usaron tal como se muestra en la Tabla 3, y la evaluación se llevó a cabo de la misma manera.

[Tabla 3]

	Composición para formación de capas inferiores de electrodos de pilas secundarias		Calibración de molienda
	Material de carbono como medio auxiliar conductor	Aditivo hidrosoluble	
Ejemplo 15	A	MTG	30
Ejemplo Comparativo 16'	F	PD	35
Ejemplo Comparativo 16	A	-	35
Ejemplo Comparativo 17	F	n-butanol	60

40 [Ejemplo 17]

[0144] La composición de tinta de formación de cátodos de pilas secundarias del Ejemplo Comparativo 3' se aplicó a la capa inferior preparada en el Ejemplo 15 y, a continuación, se secó por calentamiento bajo presión reducida para formar un cátodo, el cual se evaluó.

45 [Ejemplo Comparativo 18' y Ejemplos Comparativos 18 y 19]

50 [0145] Se obtuvo un cátodo o un ánodo y el mismo se evaluó como en el Ejemplo 17, excepto que se aplicó la composición de tinta de formación de electrodos de pilas secundarias mostrada en la Tabla 4 y la misma, a continuación, se secó por calentamiento a presión reducida.

[Tabla 4]

	Composición de tinta para formación de electrodos de pilas secundarias		Flexibilidad	Adherencia	Evaluación característica del ciclo de carga-descarga
Ejemplo 17	Capa inferior	Ejemplo 15	O	O	O
	Composición para formación de cátodos	Ejemplo Comparativo 3'			
Ejemplo Comparativo 18'	Capa inferior	Ejemplo Comparativo 16'	O	O	O
	Composición para formación de ánodos	Ejemplo Comparativo 12			
Ejemplo Comparativo 18	Capa inferior	Ejemplo Comparativo 15	Δ	Δ	Δ
	Composición para formación de cátodos	Ejemplo Comparativo 3'			
Ejemplo Comparativo 19	Capa inferior	Ejemplo Comparativo 16	×	×	×
	Composición para formación de ánodos	Ejemplo Comparativo 12			

5 [0146] Se pone de manifiesto que, cuando se usa la composición para formación de electrodos de pilas secundarias de la presente invención para formar la capa inferior, los resultados de la evaluación son mejores que los correspondientes en el Ejemplo Comparativo 3' ó el Ejemplo Comparativo 12 donde no se utiliza ninguna capa inferior. Esto sería debido a que la composición para formación de electrodos de pilas secundarias de la presente invención puede hacer que la parte de adherencia entre el colector y la capa compuesta sea más uniforme y más resistente. No obstante, los resultados de evaluación en el Ejemplo Comparativo 18 ó 19 fueron inferiores a los correspondientes en el Ejemplo Comparativo 3' ó el Ejemplo Comparativo 12, aun cuando el electrodo se produjo con una composición para formación de capas inferiores de electrodos de pilas secundarias en el Ejemplo Comparativo 18 ó 19. Esto sería debido a que la adherencia entre el colector y la capa compuesta resultó más bien insuficiente, de manera que el electrodo resultante fue menos uniforme que el producido sin ninguna capa inferior.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición para formación de electrodos de pilas secundarias que incluye: por lo menos uno de A) un material activo de electrodo o B) un material de carbono como medio auxiliar conductor; C) un aditivo hidrosoluble; y D) agua, caracterizada por que el aditivo hidrosoluble C) se selecciona del grupo consistente en:
- 10 monometil éter de trietilenglicol, dimetil éter de dietilenglicol, dietil éter de dietilenglicol, etil metil éter de dietilenglicol, butil metil éter de dietilenglicol, dimetil éter de dipropilenglicol, monoetil éter de trietilenglicol, monopropil éter de trietilenglicol, monobutil éter de trietilenglicol, dimetil éter de trietilenglicol, butil metil éter de trietilenglicol, monometil éter de tripropilenglicol, dimetil éter de tripropilenglicol, monometil éter de tetraetilenglicol, monobutil éter de tetraetilenglicol, dimetil éter de tetraetilenglicol.
- 15 2. Composición para formación de electrodos de pilas secundarias según la reivindicación 1, en la que la composición contiene entre un 0,1 y un 30% en peso del aditivo hidrosoluble C).
3. Electrodo para su uso en una pila secundaria, en el que el electrodo incluye un colector; y por lo menos una de una capa compuesta o una capa inferior de electrodo realizada a partir de la composición para formación de electrodos de pilas secundarias según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2.
- 20 4. Pila secundaria que incluye un cátodo; un ánodo; y una solución electrolítica, en donde por lo menos uno del cátodo o el ánodo es el electrodo destinado a usarse en una pila secundaria de acuerdo con la reivindicación 3.