

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 957 766**

51 Int. Cl.:

H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.09.2020** **PCT/KR2020/011894**
87 Fecha y número de publicación internacional: **01.04.2021** **WO21060737**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2020** **E 20867099 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2023** **EP 3996173**

54 Título: **Aglutinante para electrodo negativo de batería secundaria de litio, y electrodo negativo de batería secundaria de litio que incluye el mismo**

30 Prioridad:

23.09.2019 KR 20190116992

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.01.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

JUN, CHAN-SOO;
KIM, YOUNG-JAE;
KIM, YE-LIN y
YOO, JUNG-WOO

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 957 766 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

Aglutinante para electrodo negativo de batería secundaria de litio, y electrodo negativo de batería secundaria de litio que incluye el mismo

Campo técnico

La presente divulgación se refiere a un aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio, y a un electrodo negativo para una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

Antecedentes de la técnica

A medida que han aumentado el desarrollo técnico y las necesidades de instrumentos móviles, ha aumentado la demanda de baterías secundarias como fuente de energía para tales instrumentos móviles. Entre tales baterías secundarias, se han comercializado y usado ampliamente baterías secundarias de litio que tienen una alta densidad de energía y tensión de funcionamiento, una duración de la vida útil por ciclo prolongada y una baja tasa de descarga.

Un electrodo de una batería secundaria de litio se obtiene mezclando un material activo de electrodo positivo o un material activo de electrodo negativo con un componente de resina aglutinante, dispersando la mezcla resultante en un disolvente para preparar una composición (suspensión) y aplicando la suspensión a la superficie de un colector de corriente de electrodo, seguido de secado para formar una capa de mezcla.

El aglutinante se usa para garantizar la fuerza de adhesión o unión entre materiales activos, o entre un material activo y un colector de corriente de electrodo, pero se requiere una cantidad excesiva de aglutinante para mejorar la adhesión entre un colector de corriente de electrodo y un material activo. Sin embargo, tal cantidad excesiva de aglutinante provoca la degradación de la capacidad y conductividad de un electrodo de manera no deseable. Por otro lado, una adhesión insuficiente provoca una separación de capa intermedia en un electrodo, mientras se procesa el electrodo a través de secado, prensado o similares y, por tanto, se convierte en un motivo de aumento de defectos de electrodo. Además, un electrodo que tiene baja adhesión puede experimentar una separación de capa intermedia mediante impacto externo, y tal separación de capa intermedia provoca un aumento en la resistencia de contacto entre un material de electrodo y un colector de corriente, dando como resultado una degradación del rendimiento de salida del electrodo.

Particularmente, durante la carga/descarga de una batería secundaria de litio, se produce un cambio en el volumen del material activo de electrodo negativo debido a una reacción con litio, el material activo de electrodo negativo puede desprenderse del colector de corriente durante una carga/descarga continua, y puede aumentarse la resistencia debido a un cambio en la superficie de contacto entre materiales activos, dando como resultado los problemas de una rápida disminución de la capacidad y la degradación de la duración de la vida útil por ciclo, mientras se repiten los ciclos de carga/descarga. Además, cuando se usan materiales tales como silicio, estaño y una aleación de silicio-estaño en combinación para aumentar la capacidad de descarga, el silicio y el estaño provocan un cambio mayor en el volumen debido a una reacción con litio, que hace que los problemas mencionados anteriormente sean más graves.

Mientras tanto, el caucho de estireno-butadieno y la carboximetilcelulosa, que se denominan aglutinantes acuosos en virtud de su solubilidad en agua, tienen la ventaja de proporcionar características ecológicas y una fuerte adhesión. Por otro lado, el uso de caucho de estireno-butadieno o carboximetilcelulosa solos no es adecuado para satisfacer tanto la dispersibilidad como la adhesión. Por tanto, deben usarse tanto caucho de estireno-butadieno como carboximetilcelulosa como aglutinante bicomponente, dando como resultado una degradación de la procesabilidad y rentabilidad.

Por tanto, es necesario proporcionar un aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio que pueda dispersarse bien en una suspensión de mezcla de electrodo, particularmente una suspensión de mezcla de electrodo negativo, que pueda mejorar la adhesión entre los componentes que forman un electrodo, que pueda proporcionar mayor resistencia a la tracción a un electrodo y que pueda simplificar el procesamiento global, y un electrodo de una batería secundaria de litio que incluya el aglutinante.

Divulgación

Problema técnico

La presente divulgación está diseñada para resolver los problemas de la técnica relacionada y, por tanto, la presente divulgación se refiere a proporcionar un aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio que pueda dispersarse bien en una suspensión de mezcla de electrodo negativo, que pueda mejorar la adhesión entre los componentes del electrodo negativo y que permita al electrodo negativo tener mayor resistencia a la tracción.

La presente divulgación también se refiere a proporcionar un aglutinante monocomponente para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio, que pueda dispersarse bien en una suspensión de mezcla de electrodo negativo, que pueda mejorar la adhesión entre los componentes de un electrodo negativo y que permita al electrodo negativo tener mayor resistencia a la tracción.

Además, la presente divulgación se refiere a proporcionar un electrodo negativo para una batería secundaria de litio que incluya el aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio.

Además, la presente divulgación se refiere a proporcionar una batería secundaria de litio que incluya el electrodo negativo para una batería secundaria de litio.

Solución técnica

La invención proporciona un aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio según una cualquiera de las siguientes realizaciones. Según la primera realización de la presente divulgación, se proporciona un aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio, que incluye un copolímero que contiene unidades de repetición derivadas de monómero de acrilamida, unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico, unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio y unidades de repetición derivadas de monómero de acrilonitrilo, en el que el peso combinado de las unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico y las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio en el copolímero es del 25-35 % en peso.

Según la segunda realización de la presente divulgación, se proporciona el aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio tal como se define en la primera realización, en el que el copolímero consiste en unidades de repetición derivadas de monómero de acrilamida, unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico, unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio y unidades de repetición derivadas de monómero de acrilonitrilo.

Según la tercera realización de la presente divulgación, se proporciona el aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio tal como se define en la primera o la segunda realización, en el que el copolímero incluye el 60-65 % en peso de unidades de repetición derivadas de monómero de acrilamida, el 5-10 % en peso de unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico, el 15-25 % en peso de unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio y el 5-15 % en peso de unidades de repetición derivadas de monómero de acrilonitrilo.

Según la cuarta realización de la presente divulgación, se proporciona el aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio tal como se define en una cualquiera de la primera a la tercera realizaciones, en el que el aglutinante está presente en forma de partículas.

En otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona un electrodo negativo para una batería secundaria de litio según una cualquiera de las siguientes realizaciones. Según la quinta realización de la presente divulgación, se proporciona un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, que incluye un material activo de electrodo negativo, un material conductor y un aglutinante, en el que el aglutinante es el aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio tal como se define en una cualquiera de la primera a la cuarta realizaciones, y las partículas de material activo de electrodo negativo son partículas de material activo de electrodo negativo a base de silicio.

Según la sexta realización de la presente divulgación, se proporciona el electrodo negativo para una batería secundaria de litio tal como se define en la quinta realización, en el que las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilamida en el copolímero están dispuestas hacia la superficie de las partículas de material activo de electrodo negativo, y las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilonitrilo están dispuestas en el sentido opuesto a la superficie de las partículas de material activo de electrodo negativo.

Según la séptima realización de la presente divulgación, se proporciona el electrodo negativo para una batería secundaria de litio tal como se define en la quinta o la sexta realización, en el que las partículas de material activo de electrodo negativo son partículas de material activo a base de Si o SiO.

Según la octava realización de la presente divulgación, se proporciona el electrodo negativo para una batería secundaria de litio tal como se define en una cualquiera de la quinta a la séptima realizaciones, que tiene una resistencia a la tracción de 80-120 MPa.

Según la novena realización de la presente divulgación, se proporciona el electrodo negativo para una batería secundaria de litio tal como se define en una cualquiera de la quinta a la octava realizaciones, que tiene una fuerza de adhesión de 15 gf/15 mm a 100 gf/15 mm.

En todavía otro aspecto, según la décima realización de la presente divulgación, se proporciona una batería

secundaria de litio que incluye el electrodo negativo para una batería secundaria de litio tal como se define en una cualquiera de la quinta a la novena realizaciones.

Efectos ventajosos

- 5 El aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio puede dispersarse bien en una suspensión de mezcla de electrodo negativo usada para fabricar un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, es decir, una suspensión de mezcla de electrodo negativo preparada usando un material activo, un aglutinante y un material conductor como componentes principales. Particularmente, el aglutinante para un electrodo
- 10 negativo de una batería secundaria de litio según la presente divulgación puede posicionarse de manera adecuada en los puntos de contacto entre los materiales activos, entre el material activo y el material conductor y entre el material activo y un colector de corriente y, por tanto, ayuda a los componentes del electrodo negativo a unirse fuertemente entre sí.
- 15 El aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio según la presente divulgación incluye un componente que proporciona un fuerte enlace de hidrógeno en sus componentes y, por tanto, puede dispersarse de manera homogénea en un medio de dispersión acuoso.
- 20 El aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio según la presente divulgación muestra un efecto sinérgico de fuerte adhesión con una excelente dispersibilidad y, por tanto, puede reducir significativamente el fenómeno de deterioro de separación de un material activo de electrodo negativo, tal como un material activo de electrodo negativo a base de Si o SiO₂, que experimenta un alto hinchamiento volumétrico durante la carga/descarga.
- 25 El electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la presente divulgación incluye componentes principales, es decir, un material activo, un aglutinante y un material conductor, dispersados de manera homogénea a lo largo de toda la capa de material activo de electrodo negativo. Particularmente, en el electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la presente divulgación, el aglutinante según la presente divulgación puede posicionarse de manera adecuada en los puntos de contacto entre los materiales activos, entre el material activo y el
- 30 material conductor y entre el material activo y un colector de corriente y, por tanto, los componentes del electrodo negativo pueden unirse fuertemente entre sí.
- Además, en el electrodo negativo para una batería secundaria de litio según la presente divulgación, el aglutinante incluye un fuerte enlace de hidrógeno y se dispersa de manera muy homogénea en un medio acuoso. Por tanto,
- 35 cuando se usa un material activo de electrodo negativo, tal como un material activo de electrodo negativo a base de Si o SiO₂, que experimenta un alto hinchamiento volumétrico durante la carga/descarga, es posible reducir significativamente el problema de la técnica relacionada, es decir, la separación del material activo de electrodo negativo a base de Si o SiO₂ a partir del contacto con otro componente constitucional.
- 40 Además, la batería secundaria de litio que incluye el electrodo según la presente divulgación muestra una alta retención de capacidad.

Descripción de los dibujos

- 45 La figura 1 es un gráfico que ilustra la resistencia al desprendimiento del electrodo negativo según una realización de la presente divulgación.
- la figura 2 es un gráfico que ilustra la resistencia a la tracción de la película de aglutinante según una realización de la presente divulgación.
- 50 La figura 3 es un gráfico que ilustra la dispersibilidad de la suspensión de mezcla de electrodo negativo según una realización de la presente divulgación.
- La figura 4 es un gráfico que ilustra la retención de capacidad de la batería secundaria de litio que incluye los
- 55 electrodos negativos según cada uno del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1.

Mejor modo

- 60 A continuación en el presente documento, se describirán en detalle realizaciones preferidas de la presente divulgación con referencia a los dibujos adjuntos.
- Antes de la descripción, debe entenderse que los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas no deben interpretarse como limitados a significados generales y de diccionario, sino interpretarse basándose en los significados y conceptos correspondientes a los aspectos técnicos de la presente divulgación basándose en el principio que se permite al inventor definir los términos de manera apropiada para la mejor explicación.
- 65

La invención proporciona un aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio, que incluye un copolímero que contiene unidades de repetición derivadas de monómero de acrilamida, unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico, unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio y unidades de repetición derivadas de monómero de acrilonitrilo, en el que el peso combinado de las unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico y las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio en el copolímero es del 25-35 % en peso.

Particularmente, el aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio según la presente divulgación incluye un copolímero que contiene unidades de repetición derivadas de monómero de acrilamida, unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico, unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio y unidades de repetición derivadas de monómero de acrilonitrilo, pero no incluye caucho de estireno-butadieno ni carboximetilcelulosa.

Según una realización de la presente divulgación, el aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio es un copolímero que incluye sustancialmente unidades de repetición derivadas de monómero de acrilamida, unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico, unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio y unidades de repetición derivadas de monómero de acrilonitrilo.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión “que incluye sustancialmente” pretende cubrir una realización que incluye una pequeña cantidad de aditivos o una cantidad mínima no deseada de impurezas, en el que los aditivos o las impurezas no tienen ningún efecto significativo sobre los efectos deseados del aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio según la presente divulgación.

Según una realización de la presente divulgación, el aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio es un copolímero que consiste en unidades de repetición derivadas de monómero de acrilamida, unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico, unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio y unidades de repetición derivadas de monómero de acrilonitrilo.

Según una realización de la presente divulgación, el aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio es un copolímero que incluye el 60-65 % en peso de unidades de repetición derivadas de monómero de acrilamida, el 5-10 % en peso de unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico, el 15-25 % en peso de unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio y el 5-15 % en peso de unidades de repetición derivadas de monómero de acrilonitrilo.

Según una realización de la presente divulgación, cuando las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilamida están presentes en una cantidad del 60-65 % en peso, es posible impedir el problema de un fallo en la mejora de la adhesión de un electrodo negativo a un nivel deseado, provocado por un contenido de las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilamida de menos del 60 % en peso en el copolímero, y el problema de pérdida de la flexibilidad de un electrodo negativo, particularmente una capa de material activo de electrodo negativo, que tiene alta fragilidad provocada por un contenido de las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilamida de más del 65 % en peso en el copolímero.

Tal como se usa en el presente documento, “fragilidad” de un electrodo negativo se refiere a un electrodo negativo no presente en un estado flexible, sino en un estado significativamente rígido y endurecido, después de formarse el electrodo negativo recubriendo con la suspensión de mezcla de electrodo negativo y secando el colector de corriente de electrodo negativo. Un electrodo negativo de este tipo experimenta formación de grietas, particularmente sobre la capa de material activo de electrodo negativo, cuando se somete a un procedimiento de prensado rodillo a rodillo durante la fabricación del mismo, lo que dificulta fabricar un electrodo negativo.

Según una realización de la presente divulgación, cuando las unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico están presentes en una cantidad del 5-10 % en peso, es posible impedir el problema de dispersibilidad deficiente de la suspensión de mezcla de electrodo negativo durante la agitación, provocado por un contenido de las unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico de menos del 5 % en peso en el copolímero, y el problema de pérdida de la flexibilidad de un electrodo negativo, particularmente una capa de material activo de electrodo negativo, que tiene alta fragilidad provocada por un contenido de las unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico de más del 10 % en peso en el copolímero.

Según una realización de la presente divulgación, cuando las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio están presentes en una cantidad del 15-25 % en peso, es posible impedir el problema de un fallo en una mejora significativa de la dispersibilidad de la suspensión de mezcla de electrodo negativo, provocado por un contenido de las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio de menos del 15 % en peso en el copolímero; y los problemas de generación de una gran cantidad de burbujas de aire durante la agitación de la suspensión de mezcla de electrodo negativo, agregación de materiales conductores entre sí y la de materiales activos entre sí tras el estallido de las burbujas de aire, y la degradación de la dispersibilidad, provocados por un contenido de las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio de más del 25 % en peso en el

copolímero.

Según una realización de la presente divulgación, la unidad de repetición derivada de monómero de acrilonitrilo es un componente contenido en el copolímero para realizar la hidrofobicidad. Cuando las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilonitrilo están presentes en una cantidad del 5-15 % en peso, es posible impedir el problema de alta afinidad de un electrodo negativo terminado por el agua y un alto contenido de agua del electrodo negativo, provocado por un contenido de las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilonitrilo de menos del 5 % en peso en el copolímero, y el problema de una disminución en la tensión superficial del copolímero, un aumento en la capacidad de contacto con aire, y la generación de una gran cantidad de burbujas de aire durante la agitación para mezclar los componentes del electrodo negativo introducidos en el medio de dispersión, provocados por un contenido de las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilonitrilo de más del 15 % en peso en el copolímero.

Según la presente divulgación, el peso combinado de las unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico y las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio es del 25-35 % en peso en el copolímero. Cuando el peso combinado de las unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico y las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio es de menos del 25 % en peso, la suspensión de mezcla de electrodo negativo no puede dispersarse de manera homogénea durante la agitación, y se produce la agregación de partículas entre sí. Cuando el peso combinado de las unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico y las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio es de más del 35 % en peso, se genera una gran cantidad de burbujas durante la agitación, y un electrodo negativo obtenido usando un copolímero de este tipo como aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio muestra fragilidad.

El aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio incluye un medio de dispersión en el que el copolímero que contiene unidades de repetición derivadas de monómero de acrilamida, unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico, unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio y unidades de repetición derivadas de monómero de acrilonitrilo está contenido en forma de partículas, en el que los grupos funcionales OH-O, OH-N, NH-O y NH-N forman enlaces de hidrógeno entre sí entre los grupos funcionales presentes en los monómeros, y los grupos funcionales -NH₂, -OH y -CONH₂ que tienen alta energía agregativa permiten que las partículas de aglutinante se posicionen en las posiciones de contacto entre las partículas de material activo.

Según una realización de la presente divulgación, el copolímero se une a las partículas de material activo y/o las partículas de material conductor de tal manera que las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilamida (PAM) en la suspensión de mezcla de electrodo negativo están dispuestas hacia la superficie de las partículas de material activo y/o las partículas de material activo conductor. Las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilamida se unen a la superficie de las partículas de material activo, mientras están dispuestas hacia la superficie de las partículas de material activo, incluso después de formar un electrodo negativo a partir de la suspensión de mezcla de electrodo negativo.

Según una realización de la presente divulgación, en el copolímero de la suspensión de mezcla de electrodo negativo, las unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico (PAA) y las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio (PAA-Na⁺) están dispuestas en el sentido opuesto a la unión a las partículas de material conductor o las partículas de material activo. Aunque las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilonitrilo están dispuestas en el sentido opuesto a la unión a las partículas de material conductor y/o las partículas de material activo, impiden que las burbujas de aire queden atrapadas en el aglutinante debido a la hidrofobicidad y a una disminución en la capacidad de contacto con el aire.

Según una realización de la presente divulgación, las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilamida usadas para el copolímero pueden tener un peso molecular promedio en peso de 4×10^6 - 7×10^6 . Cuando se usan unidades de repetición derivadas de monómero de acrilamida que tienen un peso molecular promedio en peso más pequeño que el límite inferior, el electrodo negativo terminado usando el copolímero como aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio muestra una adhesión deficiente. Cuando se usan unidades de repetición derivadas de monómero de acrilamida que tienen un peso molecular promedio en peso mayor que el límite superior, el electrodo negativo terminado usando el copolímero como aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio muestra fragilidad.

Según una realización de la presente divulgación, las unidades de repetición derivadas de monómero ácido acrílico usadas para el copolímero pueden tener un peso molecular promedio en peso de 1×10^5 - 6×10^5 . Cuando se usan unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico que tienen un peso molecular promedio en peso más pequeño que el límite inferior, no puede realizarse una dispersión homogénea durante la agitación del copolímero como aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio con el material activo y el material conductor. Cuando se usan unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico que tienen un peso molecular promedio en peso mayor que el límite superior, se genera una gran cantidad de burbujas de aire durante la agitación para mezclar la suspensión de mezcla de electrodo negativo, y el electrodo negativo terminado

usando el copolímero como aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio muestra fragilidad.

Según una realización de la presente divulgación, las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio usadas para el copolímero pueden tener un peso molecular promedio en peso de $2.000-1 \times 10^5$. Cuando se usan unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio que tienen un peso molecular promedio en peso más pequeño que el límite inferior, no puede realizarse una dispersión homogénea durante la agitación del copolímero como aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio con el material activo y el material conductor. Cuando se usan unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio que tienen un peso molecular promedio en peso mayor que el límite superior, se genera una gran cantidad de burbujas de aire durante la agitación para mezclar la suspensión de mezcla de electrodo negativo, y el electrodo negativo terminado usando el copolímero como aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio muestra fragilidad.

Según una realización de la presente divulgación, el poliacrilonitrilo usado para el copolímero puede tener un peso molecular promedio en peso de $1 \times 10^4-1 \times 10^5$. Cuando se usan unidades de repetición derivadas de monómero de acrilonitrilo que tienen un peso molecular promedio en peso más pequeño que el límite inferior, se aumenta la capacidad de contacto entre la suspensión de mezcla de electrodo negativo y el aire durante la agitación para mezclar la suspensión de mezcla de electrodo negativo usando el copolímero como aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio para provocar la generación de una gran cantidad de burbujas de aire, y el electrodo negativo terminado ha aumentado la propiedad de adsorción de agua. Cuando se usan unidades de repetición derivadas de monómero de acrilonitrilo que tienen un peso molecular promedio en peso mayor que el límite superior, la suspensión de mezcla de electrodo negativo usando el copolímero como aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio ha aumentado la viscosidad, dificultando de ese modo agitar la suspensión de mezcla de electrodo negativo.

Según una realización de la presente divulgación, el aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio que incluye el copolímero se proporciona en forma de partículas que pueden tener un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 100 nm a 1 μm , o de 300-500 nm. En el presente documento, D_{50} significa un diámetro de partícula en un punto del 50 % en la distribución acumulada de número de partículas dependiendo del diámetro de partícula, y puede determinarse usando un método de difracción láser. Particularmente, se dispersa el polvo que va a determinarse en un medio de dispersión y se introduce en un analizador de tamaño de partícula de difracción láser disponible comercialmente (por ejemplo, Microtrac S3 500), y luego se determina la diferencia en el patrón de difracción dependiendo del tamaño de partícula, cuando las partículas pasan a través de haces láser, y luego se calcula la distribución de tamaño de partícula. Luego, se calcula el diámetro de partícula en un punto del 50 % de la distribución acumulada de número de partículas dependiendo del diámetro de partícula para determinar D_{50} .

Cuando el aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio tiene el diámetro de partícula promedio (D_{50}) definido anteriormente, es posible realizar un nivel adecuado de adhesión, reducir el hinchamiento con un electrolito y realizar una elasticidad adecuada de modo que puede aceptarse un cambio en el grosor del electrodo negativo y puede reducirse la generación de gases.

Según una realización de la presente divulgación, el medio de dispersión en el que se dispersa el aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio puede incluir agua, acetona, etanol o una mezcla de dos o más de los mismos.

Según una realización de la presente divulgación, el aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio puede tener una viscosidad de 10000-25000 mPa s a una velocidad de cizalladura de 1 1/s a 25 °C. Cuando el aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio tiene el intervalo de viscosidad definido anteriormente, es posible realizar un efecto de dispersión durante la agitación para mezclar la suspensión de mezcla de electrodo negativo. La viscosidad es un valor de propiedad reológica determinada a 25 °C usando un dispositivo Trios de TA instruments.

El aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio según la presente divulgación es un aglutinante monocomponente para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio, que tiene una excelente dispersibilidad y puede almacenarse en un único recipiente. Además, el aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio tiene una excelente dispersibilidad para permitir la dispersión homogénea entre el material activo y el material conductor.

La dispersibilidad de un aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio puede evaluarse en dos aspectos, es decir en cuanto a artículo de prueba de filtro y viscosidad.

En primer lugar, cuando la dispersibilidad del aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio se evalúa en cuanto a artículo de prueba de filtro, se introducen 17,14 g del aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio en 300 ml de un medio de dispersión a temperatura ambiente para preparar 300 ml de una dispersión de aglutinante, y luego se agitan a material activo, un material conductor y el

aglutinante a una razón de 70:10:20 a 2000 rpm usando un dispositivo Homodisper (Primix Co.). La suspensión de mezcla de electrodo agitada se tamiza a través de una red de tamizado con un tamaño de 100 de malla y se observa el material tamizado a simple vista. Cuando las partículas de agregados en bruto formadas a partir del material activo y el aglutinante no dispersados quedan en la red de tamizado de malla, se evalúa que el aglutinante tiene una baja dispersibilidad. Cuando no queda ninguno o pocos aglomerados de aglutinante en la red de tamizado de malla, se evalúa que el aglutinante tiene una alta dispersibilidad.

Cuando la dispersibilidad del aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio se evalúa en cuanto a viscosidad, se determina la propiedad reológica de cizalladura (velocidad de cizalladura), se introducen 10 ml de una suspensión de mezcla de electrodo negativo preparada con una composición de material activo:material conductor:aglutinante de 70:10:20 en un analizador de propiedad reológica (Trios de TA instruments) a temperatura ambiente, y luego se mide la viscosidad en función de la velocidad de cizalladura en un intervalo de desde 0,01 hasta 1000 1/s a 25 °C. Cuando el aglutinante tiene una viscosidad de 500-10000 mPa s a una velocidad de cizalladura de 1 1/s, puede juzgarse que el aglutinante tiene una dispersibilidad preferida en cuanto al procesamiento, particularmente en cuanto a la agitación. Cuando la viscosidad es de menos de 500 mPa s, no es posible llevar a cabo un recubrimiento de manera adecuada para provocar un problema durante un procedimiento de recubrimiento. Cuando la viscosidad es mayor de 10000 mPa s, se aplica una alta presión de transporte en bomba, provocando de ese modo un problema en cuanto al procesamiento.

Según una realización de la presente divulgación, el aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio puede obtenerse mediante el método que incluye las siguientes etapas (S1) a (S4), pero no se limita a las mismas:

(S1) Se prepara un polímero de acrilonitrilo. En primer lugar, se mezcla acrilonitrilo con un disolvente orgánico para la síntesis polimérica, se introduce la mezcla en un baño de hielo para llevar a cabo la fotopolimerización, y se seca por congelación el producto resultante para obtener poli(acrilonitrilo) (PAN). En el presente documento, el disolvente orgánico para la síntesis polimérica puede ser bromoformo. Pueden mezclarse el acrilonitrilo y el disolvente orgánico para la síntesis polimérica a una razón volumétrica de 1,5:1-2:1.

(S2) El poli(acrilonitrilo) resultante se polimeriza con ácido acrílico para obtener un copolímero del mismo. En primer lugar, se mezclan poli(acrilonitrilo) y ácido acrílico en un disolvente orgánico para la síntesis polimérica y se lleva a cabo la fotopolimerización durante 45-90 minutos, seguido de secado por congelación. El disolvente orgánico para la síntesis polimérica puede ser una mezcla de benceno con bromoformo. De esta manera, se obtiene poli(acrilonitrilo-co-acido acrílico) (PAN-PAA).

(S3) Luego, se disuelven y se agitan PAN-PAA y acrilato de metilo en benceno, se introduce peróxido de benzoilo en el mismo como iniciador, se introduce 1-butanotiol como reactante, y se calienta la mezcla resultante hasta una temperatura de 110 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Después de llevar a cabo la reacción durante 4 horas, se lavan el iniciador y los monómeros con metanol. Se introducen las partículas pulverulentas resultantes en una cantidad en exceso de n-hexano, se introduce una cantidad en exceso de disolución de NaOH en el mismo para sustituir los grupos metilo del acrilato de metilo por cationes de Na, y se secan las partículas pulverulentas resultantes. En lugar de una cantidad en exceso de NaOH, puede usarse una cantidad en exceso de KOH o LiOH de modo que los grupos metilo del acrilato de metilo pueden sustituirse por cationes metálicos, tales como cationes de Li o K, en lugar de cationes de Na.

(S4) Se introduce el copolímero de PAN-PAA-PAA Na⁺ resultante en un disolvente orgánico para la síntesis polimérica, se introduce acrilamida en el mismo en condiciones sin oxígeno, y se lleva a cabo la fotopolimerización en un entorno sellado. La fotopolimerización puede llevarse a cabo a una temperatura de 25-35 °C durante 1,5-2,5 horas. Se obtienen partículas pulverulentas como producto final, y luego se secan por congelación las partículas.

De esta manera, se obtiene un copolímero que contiene unidades de repetición derivadas de monómero de acrilamida, unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico, unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio y unidades de repetición derivadas de monómero de acrilonitrilo.

En el presente documento, basándose en el 5-15 % en peso de monómero de acrilonitrilo, puede usarse el 5-10 % en peso de ácido acrílico, el 60-65 % en peso de acrilamida y el 15-25 % en peso de metacrilato de metilo.

El aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio según la presente divulgación tiene una excelente adhesión. Por tanto, cuando se usa el aglutinante para una suspensión de mezcla de electrodo negativo, puede posicionarse de manera adecuada en los puntos de contacto entre los materiales activos, entre el material activo y el material conductor y entre el material activo y el colector de corriente y, por tanto, contribuye a una unión fuerte formada entre los componentes del electrodo negativo.

Según una realización de la presente divulgación, el aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio tiene tal nivel de adhesión que la capa de material activo de electrodo negativo terminada puede no tener fragilidad. Más particularmente, el aglutinante permite que la capa de material activo de electrodo negativo

tenga una fuerza de adhesión de 15 gf/15 mm o más, 17 gf/15 mm o más, o 20 gf/15 mm o más, en la que el límite superior de la fuerza de adhesión puede ser de 100 gf/15 mm. Cuando la capa de material activo de electrodo negativo que incluye el aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio tiene una adhesión más pequeña que el límite inferior, pueden separarse los componentes del electrodo negativo y no puede controlarse el cambio en el volumen del material activo. Cuando la capa de material activo de electrodo negativo tiene una adhesión mayor que el límite superior, la capa de material activo de electrodo negativo terminada muestra fragilidad.

La fuerza de adhesión puede someterse a prueba de la siguiente manera: se usan el 2 % en peso del aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio y el 98 % en peso de un material activo como contenido sólido y se usa agua como medio de dispersión para preparar una dispersión que tiene un contenido sólido del 55 % en peso. A continuación, con la dispersión se recubre un colector de corriente de electrodo negativo y se seca a una cantidad de carga de 100 mg/25 cm², seguido de secado, para proporcionar un electrodo negativo que tiene una capa de material activo. A continuación, se muestrea el electrodo negativo cortándolo a una anchura de 15 mm. Luego, se monta el electrodo negativo en una UTM (Kipae E&T), y se determina la fuerza, cuando se desprende la capa de material activo de electrodo negativo del colector de corriente de electrodo negativo en una longitud de 130 mm a una velocidad de 300 mm/min y un ángulo de 180°.

El aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio permite que una capa de material activo de electrodo negativo terminada tenga una excelente resistencia a la tracción. Preferiblemente, el aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio según la presente divulgación puede tener una resistencia a la tracción de 80-120 MPa, o de 90-100 MPa. Cuando el aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio tiene el intervalo de resistencia a la tracción definido anteriormente, el electrodo negativo terminado, particularmente la capa de material activo de electrodo negativo, satisface una alta resistencia mecánica y tiene un efecto de prevención del hinchamiento volumétrico del material activo de electrodo negativo presente en la capa de material activo de electrodo negativo terminada.

La resistencia a la tracción puede someterse a prueba de la siguiente manera: se dispersan 2 g del aglutinante en 14,6 g de agua como medio de dispersión, y con la composición dispersada se recubre un sustrato de liberación fabricado de una caja de Teflon hasta un grosor de 180 μm y se seca de manera natural para formar una película. Luego, se corta la película y se seca a vacío a 100 °C durante 24 horas para eliminar el agua. Después de eso, la película, de la que se retira el agua, se desprende del sustrato de liberación, y se fija a un sistema de medición de resistencia a la tracción (KyoungSung Testing Machine Co., Ltd.) a una longitud de galga de 65 mm. Se estira hacia arriba y hacia abajo la película de aglutinante a una velocidad de 20 mm/min y se determina la fuerza en la rotura.

Según la presente divulgación, el aglutinante se usa en combinación con un material activo de electrodo negativo a base de silicio para resolver de manera eficaz el problema de hinchamiento volumétrico del material activo de electrodo negativo durante la carga/descarga.

En otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, que incluye un material activo de electrodo negativo, un material conductor y un aglutinante, en el que el aglutinante incluye un copolímero que contiene unidades de repetición derivadas de monómero de acrilamida, unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico, unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio y unidades de repetición derivadas de monómero de acrilonitrilo, y el peso combinado de las unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico y las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio en el copolímero es del 25-35 % en peso, tal como se describió anteriormente; y el material activo de electrodo negativo es un material activo de electrodo negativo a base de silicio.

Según una realización de la presente divulgación, los ejemplos particulares del material activo de electrodo negativo a base de silicio incluyen al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Si, partículas de óxido de silicio (SiO_x, 0 < x ≤ 2), aleaciones metálicas de Si y aleaciones de Si con partículas de óxido de silicio (SiO_x, 0 < x ≤ 2), en el que las partículas de óxido de silicio (SiO_x, 0 < x ≤ 2) pueden ser un material compuesto que incluye SiO₂ cristalino y Si amorfo.

Según una realización de la presente divulgación, además del material activo de electrodo negativo a base de silicio, el material activo de electrodo negativo puede incluir una combinación de un material carbonoso capaz de la intercalación/desintercalación de iones de litio, metal de litio, estaño, o similares. Preferiblemente, puede usarse un material carbonoso, incluyendo el material carbonoso tanto carbono poco cristalino como carbono altamente cristalino. Los ejemplos típicos del carbono poco cristalino incluyen carbono blando y carbono duro, y los del carbono altamente cristalino incluyen grafito natural, grafito Kish; carbón pirolítico, fibras de carbono a base de brea de mesofase, microperlas de mesocarbono, breas de mesofase, carbono cocido a alta temperatura tal como coques derivados de brea de alquitrán de hulla o petróleo, o similares.

Según una realización de la presente divulgación, el electrodo negativo para una batería secundaria de litio puede incluir además un material activo de electrodo negativo carbonoso, además del material activo de electrodo negativo a base de silicio. En el presente documento, el material activo de electrodo negativo a base de silicio puede usarse

en una cantidad del 1-30 % en peso, o del 5-10 % en peso, basado en el peso total de los materiales activos de electrodo negativo. Particularmente, el material activo de electrodo negativo carbonoso puede ser grafito natural, grafito artificial o una mezcla de los mismos.

5 El electrodo negativo puede obtenerse introduciendo un material activo de electrodo negativo, un aglutinante y un material conductor en un medio de dispersión, agitándolos y mezclándolos para preparar una suspensión de mezcla de electrodo negativo, y recubriendo con la suspensión de mezcla de electrodo negativo un colector de corriente de electrodo negativo, seguido de secado y prensado.

10 Según una realización de la presente divulgación, la agitación puede llevarse a cabo a una velocidad de 100-2.200 rpm, 100-800 rpm o 200-500 rpm. Cuando la velocidad de agitación satisface el intervalo definido anteriormente, el aglutinante según la presente divulgación puede posicionarse en posiciones adecuadas entre el material activo de electrodo negativo y el material conductor. Dicho de otro modo, pueden disponerse unidades de repetición derivadas de monómero de acrilamida (PAM) hacia la superficie de las partículas de material activo y/o las partículas de material conductor y unirse a las mismas, y las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilonitrilo pueden disponerse en el sentido opuesto a la unión a las partículas de material conductor y/o las partículas de material activo. Además, es posible impedir los problemas provocados por una velocidad de agitación excesiva, es decir, el daño en el material activo de electrodo negativo provocado por una fuerza física externa, o la deformación de la estructura del material activo de electrodo negativo.

20 La agitación puede llevarse a cabo durante de 30 minutos a 12 horas, particularmente de 30 minutos a 6 horas, o 1-3 horas. Cuando el tiempo de agitación satisface el intervalo definido anteriormente, el aglutinante según la presente divulgación puede posicionarse en posiciones adecuadas entre el material activo de electrodo negativo y el material conductor. Además, es posible impedir los problemas provocados por un tiempo de agitación excesivo, es decir, el daño en el material activo de electrodo negativo provocado por una fuerza física externa, o la deformación de la estructura del material activo de electrodo negativo.

25 La agitación puede llevarse a cabo a una temperatura de 20-60 °C, particularmente a una temperatura de 25-45 °C, o a 25-35 °C.

30 El disolvente usado para formar el electrodo negativo puede incluir un disolvente orgánico, tal como N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), acetona, dimetilacetamida o similares, o agua. Tales disolventes pueden usarse solos o en combinación.

35 El disolvente puede usarse en una cantidad suficiente para disolver y dispersar el material activo de electrodo negativo, el aglutinante y el material conductor en el mismo, considerando el grosor de recubrimiento de la suspensión, el rendimiento de producción, o similares.

40 El aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio que incluye un copolímero que contiene unidades de repetición derivadas de monómero de acrilamida, unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico, unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio y unidades de repetición derivadas de monómero de acrilonitrilo puede usarse en una cantidad del 20 % en peso o menos, particularmente el 0,1-30 % en peso, el 0,5-20 % en peso, el 0,5-10 % en peso o el 0,5-4 % en peso, basado en el peso del material activo que forma el electrodo negativo. Cuando el contenido del aglutinante satisface el intervalo definido anteriormente, es posible resolver el problema de un efecto insuficiente provocado por el uso de una cantidad excesivamente pequeña del aglutinante, y el problema de una disminución en el contenido relativo del material activo y la degradación de la capacidad por volumen, provocados por el uso de una cantidad excesivamente grande del aglutinante.

50 El material conductor no está particularmente limitado, siempre que tenga conductividad, mientras no provoque ningún cambio químico en la batería correspondiente. Los ejemplos particulares del material conductor incluyen: grafito, tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono, tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara o negro térmico; fibras conductoras, tales como fibras de carbono o fibras metálicas; polvo de metal, tal como polvo de fluorocarbono, aluminio o níquel; fibra corta monocristalina conductora, tal como óxido de zinc o titanato de potasio; óxido de metal conductor, tal como óxido de titanio; o un material conductor, tal como un derivado de polifenileno; o similares. El material conductor puede usarse en una cantidad del 1-30 % en peso, basado en el peso total de la composición de material activo de electrodo negativo.

60 Según una realización de la presente divulgación, el colector de corriente de electrodo negativo usado para el electrodo negativo puede tener un grosor de 3-500 μm . El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado, siempre que tenga conductividad, mientras no provoque ningún cambio químico en la batería correspondiente. Los ejemplos particulares del colector de corriente de electrodo negativo incluyen cobre, oro, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, cobre o acero inoxidable tratado superficialmente con carbono, níquel, titanio, plata, etc., aleación de aluminio-cadmio, o similares.

65 Además, pueden formarse irregularidades superficiales finas sobre la superficie del colector de corriente de

electrodo negativo para reforzar la fuerza de unión al material activo de electrodo negativo. El colector de corriente de electrodo negativo puede usarse en diversas formas, incluyendo una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo espumado, una banda no tejida, o similares.

- 5 La suspensión de mezcla de electrodo negativo puede incluir un modificador de la viscosidad y/o una carga, si es necesario.

10 El modificador de la viscosidad puede incluir carboximetilcelulosa, poli(ácido acrílico), o similares. La adición del modificador de la viscosidad a la suspensión de mezcla de electrodo negativo dota a la suspensión de mezcla de electrodo negativo de una viscosidad controlada de tal manera que pueden facilitarse la preparación de la suspensión de mezcla de electrodo negativo y el recubrimiento del colector de corriente con la suspensión de mezcla de electrodo negativo.

15 La carga es un componente complementario que impide el hinchamiento del electrodo. Una carga de este tipo no está particularmente limitada, siempre que sea un material fibroso, mientras no provoque ningún cambio químico en la batería correspondiente. Los ejemplos particulares de la carga incluyen: polímeros olefinicos, tales como polietileno o polipropileno; y materiales fibrosos, tales como fibras de vidrio o fibras de carbono.

20 El electrodo positivo puede obtenerse mediante el método convencional conocido por los expertos en la técnica. Por ejemplo, el electrodo positivo puede obtenerse mezclando y agitando un material activo de electrodo positivo con un disolvente, un aglutinante, un material conductor y un agente de dispersión para formar una suspensión, y aplicando la suspensión sobre (recubriendo con la suspensión) un colector de corriente metálico, seguido de secado y prensado.

25 El colector de corriente metálico es un metal altamente conductor al que puede adherirse con facilidad la suspensión de material de electrodo positivo. El colector de corriente metálico no está particularmente limitado, siempre que tenga alta conductividad, mientras no provoque ningún cambio químico en la batería correspondiente en el intervalo de tensión de la batería. Los ejemplos particulares del colector de corriente incluyen acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, o aluminio o acero inoxidable tratado superficialmente con carbono, níquel, titanio, plata, etc., o similares. Además, pueden formarse irregularidades superficiales finas sobre la superficie del colector de corriente de electrodo positivo para reforzar la fuerza de unión al material activo de electrodo positivo. El colector de corriente de electrodo positivo puede usarse en diversas formas, incluyendo una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo espumado, una banda no tejida, o similares, y puede tener un grosor de 3-500 μm .

35 Los ejemplos particulares del material activo de electrodo positivo pueden incluir, pero no se limitan a: óxido de litio-cobalto (LiCoO_2); óxido de litio-níquel (LiNiO_2); $\text{Li}[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M1}_d]\text{O}_2$ (en la que M1 es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Al, Ga e In, $0,3 \leq a < 1,0$, $0 \leq b < 0,5$, $0 \leq c \leq 0,5$, $0 \leq d \leq 0,1$, y $a + b + c + d = 1$); compuestos estratificados, tales como $\text{Li}(\text{Li}_e\text{M2}_{f-e}\text{M3}_f)\text{O}_2\text{-gAg}$ (en la que $0 \leq e \leq 0,2$, $0,6 \leq f \leq 1$, $0 \leq g \leq 0,2$, M2 incluye Mn y al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn y Ti, M3 es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Al, Mg y B, y A es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en P, F, S y N), o los compuestos sustituidos con uno o más metales de transición; óxidos de litio-manganeso tales como los representados por la fórmula química de $\text{Li}_{1+h}\text{Mn}_{2-h}\text{O}_4$ (en la que $0 \leq h \leq 0,33$), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 y LiMnO_2 ; óxido de litio-cobre (Li_2CuO_2); óxidos de vanadio tales como LiV_3O_8 , LiV_3O_4 , V_2O_5 o $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$; óxidos de litio-níquel de tipo sitio de Ni representados por la fórmula química de $\text{LiNi}_{1-i}\text{M4}_i\text{O}_2$ (en la que M4 es Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B o Ga, y $0,01 \leq i \leq 0,3$); óxidos compuestos de litio-manganeso representados por la fórmula química de $\text{LiMn}_2\text{M5O}_2$ (en la que M5 es Co, Ni, Fe, Cr, Zn o Ta, y $0,01 \leq j \leq 0,1$) o $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{M6O}_8$ (en la que M6 es Fe, Co, Ni, Cu o Zn); LiMn_2O_4 en el que el Li está parcialmente sustituido con un ion de un metal alcalinotérreo; compuestos de disulfuro; LiFe_3O_4 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, o similares.

50 El disolvente usado para formar el electrodo positivo incluye un disolvente orgánico, tal como N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), acetona o dimetilacetamida, o agua. Tales disolventes pueden usarse solos o en combinación.

55 El disolvente puede usarse en una cantidad suficiente para disolver y dispersar el material activo de electrodo positivo, el aglutinante y el material conductor en el mismo, considerando el grosor de recubrimiento de la suspensión, el rendimiento de producción, o similares.

60 El aglutinante funciona para mejorar la adhesión de las partículas de material activo de electrodo positivo entre sí y la adhesión entre el material activo de electrodo positivo y el colector de corriente de electrodo positivo. Los ejemplos particulares del aglutinante incluyen poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(alcohol vinílico), poli(acrilonitrilo), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho fluorado, diversos copolímeros de los mismos, o similares. Tales aglutinantes pueden usarse solos o en combinación. El aglutinante puede usarse en una cantidad del 1-30 % en peso basado en el contenido sólido total de

los componentes que forman el electrodo positivo.

El material conductor no está particularmente limitado, siempre que tenga conductividad, mientras no provoque ningún cambio químico en la batería correspondiente. Los ejemplos particulares del material conductor incluyen: grafito, tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono, tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara o negro térmico; fibras conductoras, tales como fibras de carbono o fibras metálicas; tubos conductores, tales como nanotubos de carbono; polvo de metal, tal como polvo de fluorocarbono, aluminio o níquel; fibra corta monocristalina conductora, tal como óxido de zinc o titanato de potasio; óxido de metal conductor, tal como óxido de titanio; materiales conductores, tales como un derivado de polifenileno; o similares. El material conductor puede usarse en una cantidad del 1-20 % en peso basado en el peso total de la suspensión de electrodo positivo.

El agente de dispersión puede ser un agente de dispersión acuoso, tal como agua, o un agente de dispersión orgánico, tal como N-metil-2-pirrolidona.

Mientras tanto, el separador puede ser una película polimérica porosa usada convencionalmente como separador, tal como una película polimérica porosa fabricada de un polímero poliolefínico, incluyendo homopolímero de etileno, homopolímero de propileno, copolímero de etileno-buteno, copolímero de etileno-hexeno o copolímero de etileno-metacrilato, y pueden usarse solos o en forma de un material laminado. Como separador también puede usarse una banda no tejida porosa, tal como una banda no tejida fabricada de fibras de vidrio o fibras de poli(tereftalato de etileno) de alto punto de fusión. Sin embargo, el alcance de la presente divulgación no se limita a los mismos.

Según una realización de la presente divulgación, puede usarse cualquier sal de litio usada convencionalmente para un electrolito para una batería secundaria de litio sin limitación particular. Por ejemplo, el anión de la sal de litio puede ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- y $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$.

Según una realización de la presente divulgación, el disolvente orgánico contenido en el electrolito puede ser cualquier disolvente orgánico usado convencionalmente para un electrolito para una batería secundaria sin limitación particular. Los ejemplos típicos del disolvente orgánico incluyen al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de metilpropilo, carbonato de dipropilo, dimetilsulfóxido, acetonitrilo, dimetoxietano, dietoxietano, carbonato de vinileno, sulfolano, gamma-butirolactona, sulfito de propileno y tetrahidrofurano. Particularmente, entre los disolventes orgánicos a base de carbonato, el carbonato de etileno y el carbonato de propileno, que son carbonatos cíclicos, son disolventes orgánicos que tienen alta viscosidad y una alta constante dieléctrica y, por tanto, pueden usarse preferiblemente, puesto que pueden disociar la sal de litio en el electrolito con facilidad. Cuando un carbonato cíclico de este tipo se usa después de mezclarlo con un carbonato lineal que tiene baja viscosidad y una baja constante dieléctrica, tal como carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo, en una razón adecuada, es posible preparar un electrolito que tiene una mayor conductividad eléctrica, más preferiblemente.

Opcionalmente, el electrolito usado según la presente divulgación puede incluir además aditivos contenidos en el electrolito convencional, tales como un agente de prevención de sobrecargas, o similares.

La batería secundaria de litio según la presente divulgación puede proporcionarse en forma cilíndrica usando una lata, forma prismática, forma de tipo bolsa o forma de tipo botón, pero no se limita a las mismas.

La batería secundaria de litio según la presente divulgación puede usarse para una celda de batería usada como fuente de alimentación para un dispositivo compacto, y puede usarse preferiblemente como celda unitaria para un módulo de batería de tamaño mediano o grande que incluye una pluralidad de celdas de batería.

Modo para la divulgación

A continuación en el presente documento se describirán más completamente ejemplos de modo que pueda entenderse con facilidad la presente divulgación. Sin embargo, los siguientes ejemplos se llevan a cabo en muchas formas diferentes y no deben interpretarse como limitados a las realizaciones a modo de ejemplo expuestas en el mismo. Más bien, estas realizaciones a modo de ejemplo se proporcionan de modo que la presente divulgación será exhaustiva y completa, y transmitirá íntegramente el alcance de la presente divulgación a los expertos en la técnica.

Ejemplo de preparación 1: Preparación de aglutinante

En primer lugar, se prepararon acrilamida, ácido acrílico, acrilato de metilo y acrilonitrilo en una cantidad del 60 % en peso, el 10 % en peso, el 25 % en peso y el 5 % en peso, respectivamente.

Se mezcló acrilonitrilo con bromoformo a una razón volumétrica de 25:15, particularmente 25 ml:15 ml, y se introdujo la mezcla en un baño de hielo y se irradió con luz durante 3 horas. Se lavó la resina de poliacrilonitrilo resultante con metanol y acetona, seguido de secado.

5 Se introdujo el poliacrilonitrilo resultante en un tubo de ensayo junto con ácido acrílico, se introdujo bromoformo diluido con benceno en el mismo, y se cubrió el tubo de ensayo con una tapa y se irradió con luz durante 45-90 minutos. A continuación, se lavó la resina resultante con benceno varias veces y se secó por congelación para obtener aproximadamente 3 g de poliacrilonitrilo-co-poli(ácido acrílico) (PAN-PAA).

10 Luego, se disolvieron PAN-PAA y acrilato de metilo en benceno y se agitó la mezcla, se introdujo peróxido de benzoílo en la misma como iniciador, se introdujo 1-butanotiol en la misma como reactante, y se calentó la mezcla resultante hasta una temperatura de 110 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Después de llevar a cabo la reacción durante 4 horas, se lavaron el iniciador y el monómero con metanol, se introdujeron las partículas pulverulentas resultantes en una cantidad en exceso de n-hexano, se introdujo en el mismo una cantidad en exceso de disolución de NaOH de modo que los grupos metilo del acrilato de metilo pudieron sustituirse por iones Na⁺, y se secaron las partículas pulverulentas resultantes.

15 Se disolvió el copolímero de PAN-PAA-PAA Na⁺ en 100 cm³ de bromoformo, se introdujeron 2 g de acrilamida en el mismo en condiciones sin oxígeno, se cubrió el sistema de reacción y se selló con una tapa, y luego se irradió luz al mismo a 25-35 °C durante 2 horas. Después de completarse la irradiación con luz, se lavó el producto resultante con metanol tres veces y se lavó con acetona, y luego se secó por congelación para obtener un producto en forma de partículas de polvo.

20 Se introdujo el copolímero de PAN-PAA-PAA Na⁺ en un disolvente orgánico para la síntesis polimérica, se introdujo en el mismo acrilamida en condiciones sin oxígeno, y se llevó a cabo la fotopolimerización en un entorno sellado. La fotopolimerización puede llevarse a cabo a una temperatura de 25-35 °C durante 2 horas. Se obtuvieron partículas pulverulentas como producto final, y se secaron por congelación las partículas pulverulentas.

25 El aglutinante resultante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio incluye un copolímero que contiene el 60 % en peso de unidades de repetición derivadas de monómero de acrilamida, el 10 % en peso de unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico, el 25 % en peso de unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio y el 5 % en peso de unidades de repetición derivadas de monómero de acrilonitrilo, en el que el peso combinado de las unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico y las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio es del 25-35 % en peso.

35 Ejemplo 1: Fabricación de película de aglutinante

En primer lugar, se dispersaron 2 g del aglutinante obtenido a partir del ejemplo de preparación 1 en 14,6 g de agua como medio de dispersión. A continuación, con la composición dispersada se recubrió un sustrato de liberación
40 fabricado de una caja de Teflon hasta un grosor de 180 μm y se secó de manera natural para obtener una película de aglutinante. Se cortó la película de aglutinante resultante y se secó a vacío a 100 °C durante 24 horas para eliminar el agua.

45 Ejemplo 2: Fabricación de película de aglutinante

En primer lugar, se dispersaron 2 g del aglutinante obtenido a partir del ejemplo de preparación 1 en 14,6 g de agua como medio de dispersión. A continuación, con la composición dispersada se recubrió un sustrato de liberación
50 fabricado de una caja de Teflon hasta un grosor de 180 μm y se secó de manera natural para obtener una película de aglutinante. Se cortó la película de aglutinante resultante y se secó a vacío a 130 °C durante 24 horas para eliminar el agua.

Ejemplo comparativo 1: Fabricación de película de aglutinante

En primer lugar, se prepararon partículas de caucho de estireno-butadieno y partículas de carboximetilcelulosa a una
55 razón en peso de 2:1 en una cantidad total de 2 g, y se dispersaron en 14,6 g de agua como medio de dispersión. A continuación, con la composición dispersada se recubrió un sustrato de liberación fabricado de una caja de Teflon hasta un grosor de 180 μm y se secó de manera natural para obtener una película de aglutinante. Se cortó la película de aglutinante resultante y se secó a vacío a 100 °C durante 24 horas para eliminar el agua.

60 Ejemplo A: Fabricación de electrodo negativo

Se usó el aglutinante obtenido a partir del ejemplo de preparación 1 en una cantidad del 2 % en peso, se usó Si como material activo de electrodo negativo en una cantidad del 98 % en peso, y se usó agua como medio de dispersión para preparar una dispersión que contenía el contenido sólido del aglutinante y el material activo a una
65 concentración del 55 % en peso.

Luego, con la dispersión se recubrió un colector de corriente de electrodo negativo a una cantidad de carga de 100 mg/25 cm², seguido de secado, para proporcionar un electrodo negativo que tenía una capa de material activo. Se cortó el electrodo negativo a una anchura de 15 mm para preparar un electrodo negativo terminado.

5 Ejemplo comparativo A: Fabricación de electrodo negativo

Se usaron partículas de caucho de estireno-butadieno y partículas de carboximetilcelulosa a una razón en peso de 2:1 en una cantidad total del 2 % en peso, se usó Si como material activo de electrodo negativo en una cantidad del 98 % en peso, y se usó agua como medio de dispersión para preparar una dispersión que contenía el contenido sólido de los aglutinantes y el material activo a una concentración del 55 % en peso.

Luego, con la dispersión se recubrió un colector de corriente de electrodo negativo a una cantidad de carga de 100 mg/25 cm², seguido de secado, para proporcionar un electrodo negativo que tenía una capa de material activo. Se cortó el electrodo negativo a una anchura de 15 mm para preparar un electrodo negativo terminado.

15 Ejemplo (I): Fabricación de batería secundaria de litio

En primer lugar, se introdujeron 129 g de la dispersión del aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio obtenido a partir del ejemplo 1 (17,04 g de partículas de aglutinante, contenido sólido: aproximadamente el 13% basado en agua desionizada), 60 g de Si como material activo de electrodo negativo y 9 g de negro de carbono como material conductor en 85 g de agua y se agitaron en la misma a temperatura ambiente para obtener una suspensión de mezcla de electrodo negativo. En la suspensión de mezcla de electrodo negativo resultante, las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilamida en el aglutinante se dispusieron hacia la superficie de cada una de las partículas de material conductor y las partículas de material activo, mientras que las unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico y las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio se dispusieron en la dirección opuesta a la superficie de cada una de las partículas de material conductor y las partículas de material activo. En el presente documento, la razón en peso de material activo de electrodo negativo:material conductor:polímero de aglutinante era de 70:10:20.

Con la suspensión de mezcla de electrodo negativo se recubrió una superficie de un colector de corriente de cobre que tenía un grosor de 8 µm a una cantidad de carga de 68,3/25 cm², seguido de secado, para obtener un electrodo negativo.

Luego, se añadieron 96 g de LiCoO₂ como material activo de electrodo positivo, 2 g de negro de acetileno y 2 g de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) como aglutinante a N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente para preparar una suspensión de mezcla de electrodo positivo. Con la suspensión de mezcla de electrodo positivo se recubrió una lámina de aluminio (Al) hasta un grosor de 350 µm, seguido de secado, para obtener un electrodo positivo. Luego, se llevó a cabo prensado con rodillo para obtener un electrodo positivo.

Se perforó el electrodo negativo obtenido tal como se describió anteriormente para dar un área de superficie de 13,33 cm², y se perforó el electrodo positivo obtenido tal como se describió anteriormente para dar un área de superficie de 12,60 cm² para obtener una monocelda. Luego, se unió una lengüeta en la parte superior de cada uno del electrodo positivo y el electrodo negativo, se interpuso un separador fabricado de una película microporosa de poliolefina entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, se recibió la estructura resultante en una bolsa de aluminio y se inyectaron 500 mg de un electrolito en la bolsa. Se preparó el electrolito usando un disolvente mixto que contenía carbonato de fluoroetileno (FEC) y carbonato de dietilo (DEC) a una razón volumétrica de 3:7, añadiendo el 3 % en peso de carbonato de vinileno como aditivo al mismo, y disolviendo electrolito de LiPF₆ hasta una concentración de 1 M.

Luego, se selló la bolsa usando un dispositivo de envasado al vacío y se dejó reposar a temperatura ambiente durante 12 horas, y luego se sometió a un procedimiento de carga a tensión constante cargando la celda en condiciones de corriente constante a una tasa de aproximadamente 0,05 C y manteniendo la tensión hasta aproximadamente 1/6 de la corriente eléctrica. En el presente documento, puesto que se generó gas en la celda, se llevaron a cabo procedimientos de desgasificación y resellado para terminar una batería secundaria de litio.

55 Ejemplo comparativo (I): Fabricación de batería secundaria de litio

Se obtuvo un electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usaron 7 g de una disolución de caucho de estireno-butadieno (2,6 g de partículas de SBR, contenido sólido: el 40% basado en agua) y 117,85 g de disolución de carboximetilcelulosa (CMC) (1,3 g de polvo de CMC, contenido sólido: el 1,1% basado en agua) como aglutinantes, y no se usó ningún disolvente ni medio de dispersión independiente. Se obtuvo una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó el electrodo negativo obtenido. En el presente documento, se proporcionaron caucho de estireno-butadieno y carboximetilcelulosa en forma de un aglutinante bicomponente, y se almacenó cada uno de los mismos en un recipiente independiente.

Ejemplo de prueba 1: Determinación de la adhesión del aglutinante

5 Se preparó un electrodo negativo de la misma manera tal como se describió en el ejemplo A y el ejemplo comparativo A. Luego, se montó el electrodo negativo en una UTM (Kipae E&T), y se determinó la fuerza, cuando se desprendió la capa de material activo de electrodo negativo del colector de corriente de electrodo negativo en una longitud de 130 mm a una velocidad de 300 mm/min y un ángulo de 180°.

10 Tal como se muestra en la figura 1, la película de aglutinante según el ejemplo A muestra mayor resistencia al desprendimiento, lo que demuestra que el aglutinante según el ejemplo A tiene mayor adhesión en comparación con el aglutinante según el ejemplo comparativo A.

Ejemplo de prueba 2: Determinación de la resistencia a la tracción de la película de aglutinante

15 Se prepararon las películas de aglutinante según los ejemplos 1 y 2 y la película de aglutinante según el ejemplo comparativo 1. Se fijó cada una de las películas de aglutinante a un sistema de medición de resistencia a la tracción (KyoungSung Testing Machine Co., Ltd.) a una longitud de galga de 65 mm. Se estiró hacia arriba y hacia abajo la película de aglutinante a una velocidad de 20 mm/min y se determinó la fuerza a la rotura. Los resultados se muestran en la figura 2.

20 Puede observarse a partir de la figura 2 que las películas de aglutinante según los ejemplos 1 y 2 muestran una mayor resistencia a la tracción, en comparación con la película de aglutinante según el ejemplo comparativo 1.

Ejemplo de prueba 3: Determinación de la dispersibilidad

25 En primer lugar, se introdujeron 10 ml de la suspensión de mezcla de electrodo negativo obtenida de la misma manera que en el ejemplo (I) y el ejemplo comparativo (I), excepto que el material activo, el material conductor y el aglutinante se usaron a una razón de 70:10:20, en un analizador de propiedades reológicas (Trios de TA instruments). Luego, se midió la viscosidad en función de la velocidad de cizalladura en un intervalo de desde 0,01 hasta 1000 1/s a 25 °C. Los resultados se muestran en la figura 3. Tal como se muestra en la figura 3, la suspensión de mezcla de electrodo negativo según el ejemplo (I) tiene una viscosidad de menos de 10000 mPa s a una velocidad de cizalladura de 1 1/s, lo que sugiere que tiene un nivel deseado de dispersibilidad similar a la dispersibilidad según el ejemplo comparativo (I).

Ejemplo de prueba 4: Determinación de la retención de capacidad de la batería secundaria de litio

35 Se sometió cada una de las baterías secundarias de litio según el ejemplo (I) y el ejemplo comparativo (I) a una prueba de carga/descarga 50 veces a una densidad de corriente de carga/descarga de 0,5 C con una tensión de bloqueo de carga de 4,2 V (Li/Li⁺) y una tensión de bloqueo de descarga de 3 V (Li/Li⁺).

40 Todos los procedimientos de carga se llevaron a cabo en condiciones de corriente constante/tensión constante, en los que la corriente de bloqueo de un procedimiento de carga de tensión constante era de 0,05 C. Después se completaron un total de 50 ciclos de pruebas, la capacidad de descarga determinada en cada ciclo se muestra en la figura 4, cuando la capacidad de descarga inicial se toma como el 100 %.

45 Puede observarse a partir de la figura 4 que la batería secundaria de litio según el ejemplo (I) muestra una disminución significativamente baja en la retención de capacidad en función del número de ciclos, en comparación con la batería secundaria de litio según el ejemplo comparativo (I). Por tanto, se muestra que la batería secundaria de litio según el ejemplo (I) tiene mayores características de vida útil en comparación con la batería secundaria de litio según el ejemplo comparativo (I). Se piensa que esto es debido a que se reduce significativamente el deterioro de la batería secundaria de litio provocado por el desprendimiento del material activo de electrodo negativo de Si que experimenta un alto hinchamiento volumétrico durante la carga/descarga, en el caso de la batería secundaria de litio según el ejemplo (I).

REIVINDICACIONES

1. Aglutinante para un electrodo negativo de una batería secundaria de litio, que comprende un copolímero que contiene unidades de repetición derivadas de monómero de acrilamida, unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico, unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio y unidades de repetición derivadas de monómero de acrilonitrilo, en el que el peso combinado de las unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico y las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio en el copolímero es del 25-35 % en peso.
2. Aglutinante para el electrodo negativo de una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el copolímero consiste en unidades de repetición derivadas de monómero de acrilamida, unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico, unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio y unidades de repetición derivadas de monómero de acrilonitrilo.
3. Aglutinante para el electrodo negativo de una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el copolímero comprende el 60-65 % en peso de unidades de repetición derivadas de monómero de acrilamida, el 5-10 % en peso de unidades de repetición derivadas de monómero de ácido acrílico, el 15-25 % en peso de unidades de repetición derivadas de monómero de acrilato de sodio y el 5-15 % en peso de unidades de repetición derivadas de monómero de acrilonitrilo.
4. Aglutinante para el electrodo negativo de una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el aglutinante está presente en forma de partículas.
5. Electrodo negativo para una batería secundaria de litio, que comprende:
partículas de material activo de electrodo negativo,
un material conductor, y
un aglutinante,
en el que el aglutinante es el aglutinante para el electrodo negativo de la batería secundaria de litio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, y
en el que las partículas de material activo de electrodo negativo son partículas de material activo de electrodo negativo a base de silicio.
6. Electrodo negativo para la batería secundaria de litio según la reivindicación 5, en el que las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilamida en el copolímero están dispuestas hacia una superficie de las partículas de material activo de electrodo negativo, y las unidades de repetición derivadas de monómero de acrilonitrilo están dispuestas en el sentido opuesto a la superficie de las partículas de material activo de electrodo negativo.
7. Electrodo negativo para la batería secundaria de litio según la reivindicación 5, en el que las partículas de material activo de electrodo negativo son partículas de material activo a base de Si o SiO.
8. Electrodo negativo para la batería secundaria de litio según la reivindicación 5, que tiene una resistencia a la tracción de 80-120 MPa, determinada tal como se describe en la descripción.
9. Electrodo negativo para la batería secundaria de litio según la reivindicación 5, que tiene una fuerza de adhesión de 147 mN/15 mm a 981 mN/15 mm (de 15 gf/15 mm a 100 gf/15 mm), determinada tal como se describe en la descripción.
10. Batería secundaria de litio que comprende el electrodo negativo para la batería secundaria de litio según la reivindicación 5.

FIG. 1

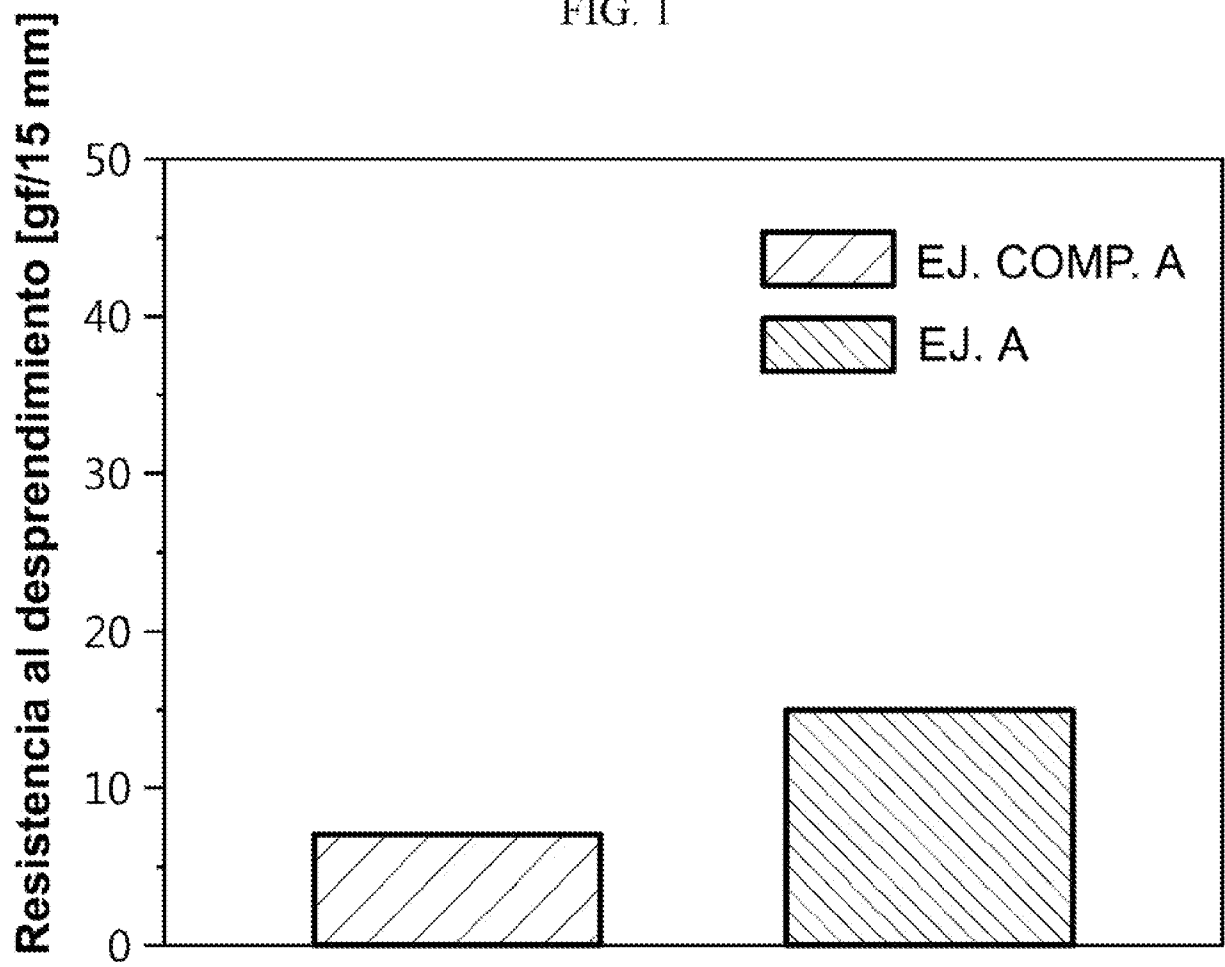


FIG. 2

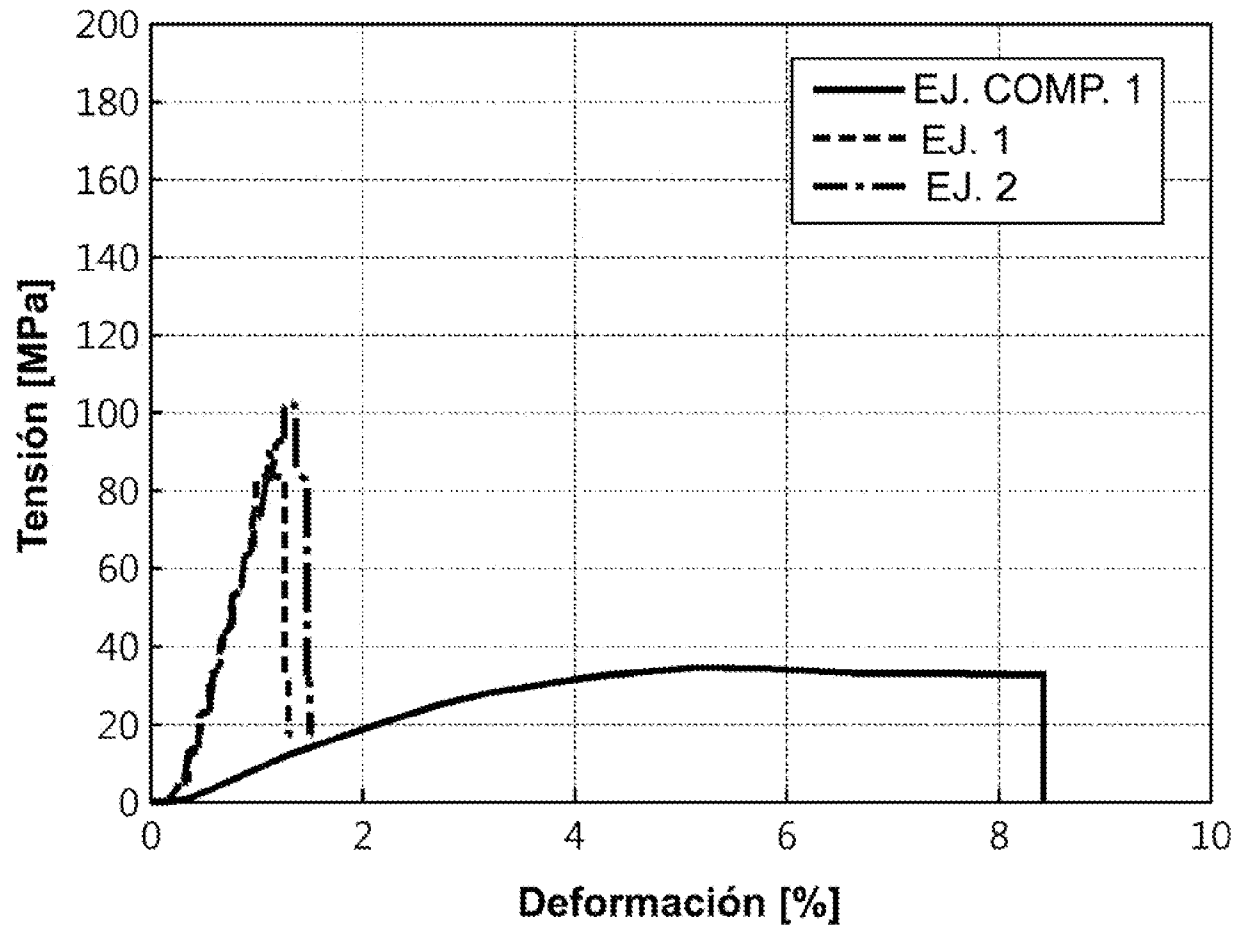


FIG. 3

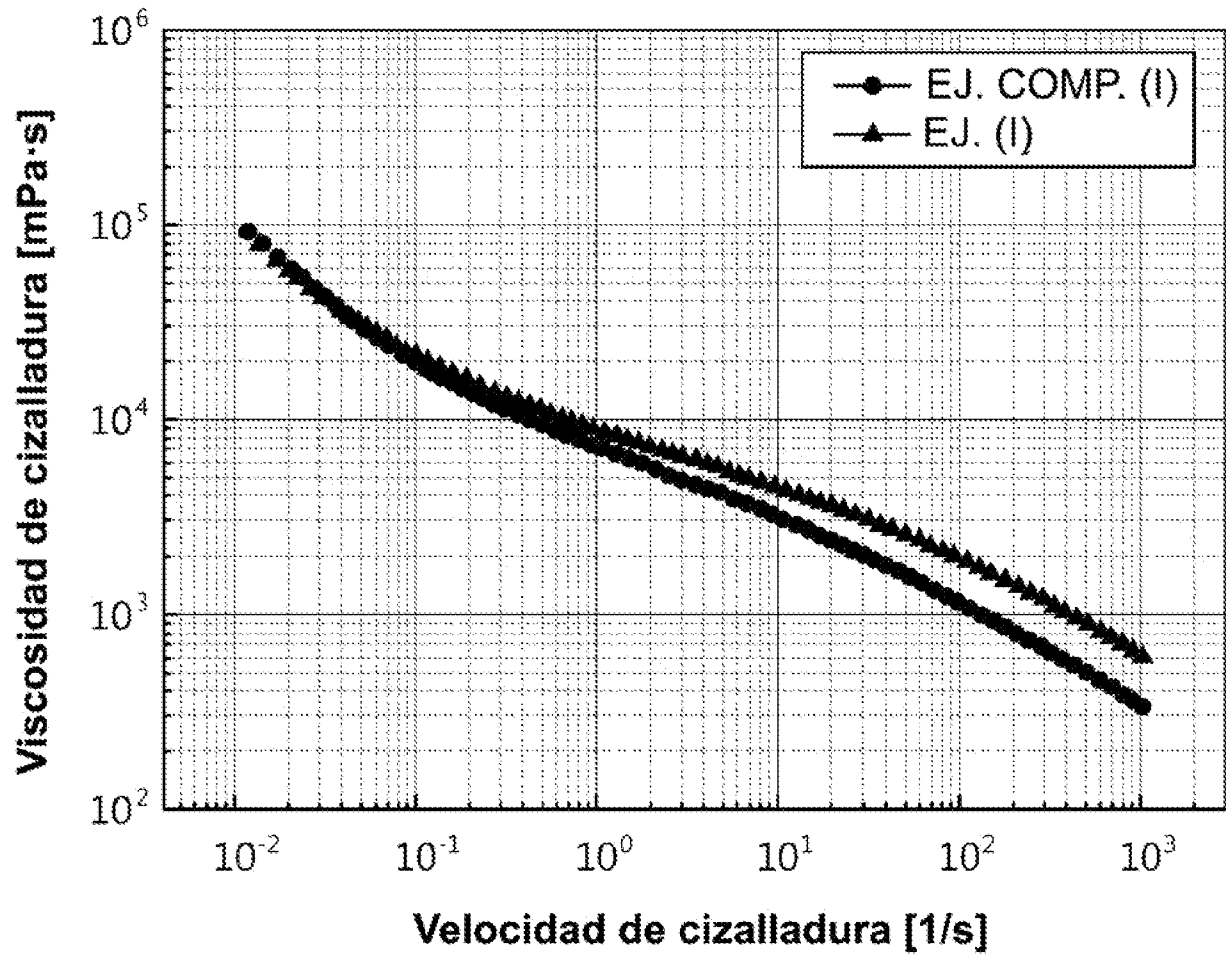


FIG. 4

