

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 989 136**

51 Int. Cl.:

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

C01B 32/174 (2007.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.08.2019** **PCT/KR2019/010648**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.02.2020** **WO20040545**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.08.2019** **E 19851549 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2024** **EP 3843182**

54 Título: **Solución de dispersión de material conductor, y electrodo y pila secundaria de litio que se fabrican al usar la misma**

30 Prioridad:

21.08.2018 KR 20180097260

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

25.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

YOO, HOUNG SIK;
CHOI, HYEON;
KIM, DONG HYUN;
CHAE, HYUN SIK;
CHOY, SANG HOON y
CHO, HYUNG SUK

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 989 136 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

Solución de dispersión de material conductor, y electrodo y pila secundaria de litio que se fabrican al usar la misma

5 Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a un líquido de dispersión de material conductor, y a un electrodo y una batería secundaria de litio preparados al usar el mismo. Más específicamente, la presente invención se refiere a un líquido de dispersión de material conductor, que exhibe baja viscosidad y excelente estabilidad de almacenamiento por el uso de un dispersante copolímero que incluye unidades repetitivas específicas, y un electrodo y una pila secundaria de litio fabricados al usar el mismo.

Antecedentes de la invención

15 Una pila secundaria es una pila que se puede usar repetidamente a través de un proceso de descarga en el que la energía química se convierte en energía eléctrica y un proceso de carga que es la reacción inversa. La pila secundaria consiste en un electrodo positivo, un electrodo negativo, un electrolito y un separador, y el electrodo positivo y el electrodo negativo consisten generalmente en un colector de corriente de electrodo y una capa de material activo de electrodo formada sobre el colector de corriente de electrodo. La capa de material activo de electrodo se forma al aplicar una composición de suspensión de electrodo que incluye un material activo de electrodo, un material conductor, un aglutinante y similares sobre un colector de corriente de electrodo, seguido de secado y laminado.

25 El material conductor se usa para mejorar la conductividad del material activo del electrodo, y se han usado principalmente materiales finos de carbono tales como negro de carbono, negro de Ketjen, fullerenos, grafeno, nanotubos de carbono (CNT, por sus siglas en inglés), y similares. Entre los enlistados anteriormente, especialmente, los CNT han atraído la atención como material conductor porque pueden realizar una alta conductividad incluso en una pequeña cantidad.

30 Sin embargo, los CNT se dispersan mal en la suspensión debido a una característica inherente a los CNT de crecer en forma de haz o enredados, tal como para degradar la capacidad de recubrimiento y de proceso, y no se distribuyen uniformemente en la capa de material activo del electrodo. Para superar estos problemas, se desarrolló un método en el que los CNT se mezclan con un dispersante tal como polivinilpirrolidona (en lo sucesivo, abreviado como PVP), caucho de acrilonitrilo-butadieno o similares en un disolvente para preparar un líquido de dispersión de material conductor y posteriormente el líquido de dispersión de material conductor se aplica a una composición de suspensión de electrodo.

35 Sin embargo, como la viscosidad del líquido de dispersión del material conductor preparado al usar el dispersante PVP aumenta rápidamente al aumentar el contenido del material conductor, existe una limitación al aumentar el contenido del material conductor y, por consiguiente, también se potencia la conductividad eléctrica.

Mientras tanto, para reducir la viscosidad del líquido de dispersión del material conductor, es preferible usar un dispersante con un peso molecular promedio ponderado bajo. Sin embargo, el dispersante de caucho de acrilonitrilo-butadieno se gelifica cuando se reduce su peso molecular promedio ponderado y, por consiguiente, la estabilidad de almacenamiento se degrada rápidamente.

45 Por lo tanto, existe una demanda para el desarrollo de un líquido de dispersión de material conductor que tenga baja viscosidad incluso cuando una gran cantidad de un material conductor está incluido en el mismo, y exhibe una excelente estabilidad de almacenamiento.

50 Divulgación

Problema técnico

55 La presente invención está dirigida a proporcionar un líquido de dispersión de material conductor que presente una baja viscosidad y una excelente estabilidad de almacenamiento en comparación con las de un caso convencional por el uso de un dispersante copolímero que incluya unidades de repetición específicas.

60 Además, la presente invención está dirigida a proporcionar un electrodo y una batería secundaria que se fabrican al usar el líquido de dispersión de material conductor.

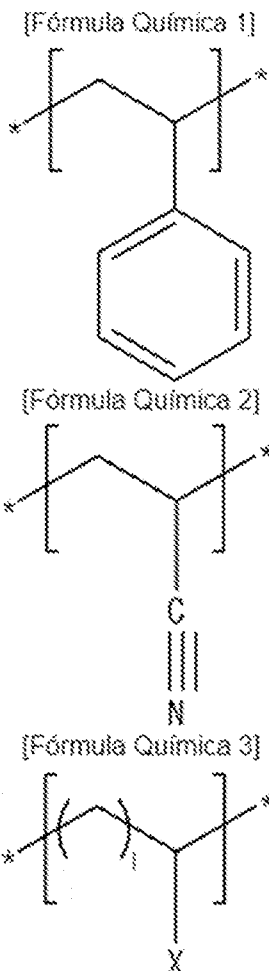
Solución técnica

La invención se define en las reivindicaciones.

65 Un aspecto de la presente invención proporciona un líquido de dispersión de material conductor que incluye un

material conductor a base de carbono, un dispersante, y un medio de dispersión, en donde el dispersante es un copolímero que incluye una primera unidad repetitiva representada por la Fórmula Química 1 a continuación, una segunda unidad repetitiva representada por la Fórmula Química 2 a continuación, y una tercera unidad repetitiva representada por la Fórmula Química 3 a continuación, y el medio de dispersión es un disolvente no acuoso:

5



10 En la Fórmula Química 3, X es hidrógeno, un grupo alquilo de C1 a C30, o un grupo éster alquílico de C1 a C30, e I es un número entero en un rango de 1 a 10, en donde la tercera unidad de repetición representada por la Fórmula Química 3 es una unidad de repetición representada por la Fórmula Química 3-1 a continuación

15 Otro aspecto de la presente invención proporciona un electrodo que incluye una capa de material activo de electrodo formada por una composición de suspensión de electrodo que incluye un material activo de electrodo, el líquido de dispersión de material conductor anteriormente descrito, un aglutinante y un disolvente. En este caso, el electrodo puede ser positivo.

20 Todavía otro aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito. En este caso, el electrodo positivo puede ser el electrodo de acuerdo con la presente invención.

Efectos ventajosos

25 Un líquido de dispersión de material conductor de acuerdo con la presente invención puede alcanzar baja viscosidad incluso cuando se incluye una cantidad relativamente grande de un material conductor basado en carbono en el líquido de dispersión de material conductor al usar, como dispersante, un copolímero que incluye una unidad de repetición que tiene alta afinidad con un material conductor basado en carbono y una unidad de repetición que tiene alta afinidad con un medio de dispersión.

30 Por añadidura, un dispersante copolímero de acuerdo con la presente invención no se aglomera a pesar de tener un bajo peso molecular promedio de 100.000 o menos, y por consiguiente, se puede alcanzar una excelente estabilidad de almacenamiento. Por lo tanto, el uso del dispersante copolímero de acuerdo con la presente invención es más ventajoso para reducir la viscosidad del líquido de dispersión del material conductor porque es

posible usar un dispersante que tenga un peso molecular promedio ponderado menor al de un caso convencional.

Modos de la invención

5 Se debe entender que los términos “comprende”, “comprender”, “incluye”, “incluir”, “tiene” y/o “tener”, cuando se usan en la presente, especifican la presencia de atributos, enteros, pasos, operaciones, elementos, componentes y/o combinaciones de los mismos, pero no excluyen la presencia o adición de uno o más atributos, enteros, pasos, operaciones, elementos, componentes y/o combinaciones de los mismos.

10 En la memoria descriptiva, la “superficie específica” se mide por un método BET (por sus siglas en inglés) y, específicamente, se puede calcular a partir de la cantidad de gas nitrógeno adsorbido a una temperatura de nitrógeno líquido (77 K) al usar BELSORP-mini II, disponible comercialmente en BEL Japan.

15 En la memoria descriptiva, el “peso molecular promedio ponderado (Mw, por sus siglas en inglés)” se refiere a un valor de conversión con respecto al poliestireno estándar medido por cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés). Específicamente, el peso molecular promedio es un valor obtenido por la conversión de un valor medido bajo las siguientes condiciones al usar GPC, y se usa poliestireno estándar de un sistema Agilent para hacer una curva de calibración.

20 Condiciones de medición

Instrumento de medición: GPC Agilent (serie Agilent 1200, EE.UU.)

Columna: dos columnas PL Mixta B conectadas

Temperatura de la columna: 40 °C

25 Eluyente: Tetrahidrofurano

Velocidad de flujo: 1,0 mL/min

Concentración: ~1 mg/mL (inyección de 100 µL)

A continuación, la presente invención se describirá en detalle.

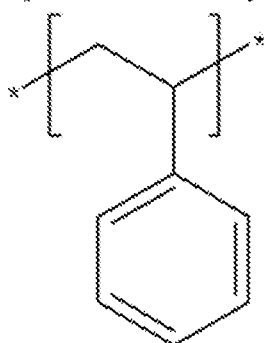
30

Líquido de dispersión del material conductor

En primer lugar, se describirá un líquido de dispersión de material conductor de acuerdo con la presente invención.

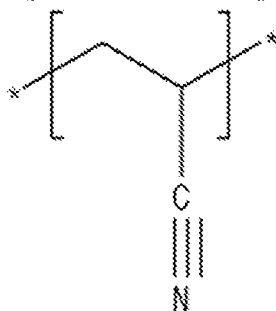
35 Un líquido de dispersión de material conductor de acuerdo con la presente invención incluye (1) un material conductor a base de carbono, (2) un dispersante, y (3) un medio de dispersión. Aquí, (2) el dispersante es un copolímero que incluye una primera unidad repetitiva representada por la Fórmula Química 1 a continuación, una segunda unidad repetitiva representada por la Fórmula Química 2 a continuación, y una tercera unidad repetitiva representada por la Fórmula Química 3 a continuación.

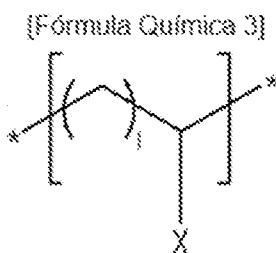
[Fórmula Química 1]



40

[Fórmula Química 2]





En la Fórmula Química 3, X es hidrógeno, un grupo alquilo de C1 a C30, o un grupo éster alquílico de C1 a C30, e l es un número entero en rango de 1 a 10, en donde la tercera unidad de repetición representada por la Fórmula Química 3 es una unidad de repetición representada por la Fórmula Química 3-1 a continuación.

Dado que el copolímero usado como dispersante en la presente invención incluye una primera unidad repetitiva derivada del estireno, el dispersante no se gelifica y mantiene la dispersabilidad a pesar de tener un peso molecular promedio ponderado bajo, tal como para lograr una excelente estabilidad de almacenamiento.

Adicionalmente, dado que el copolímero incluye una segunda unidad repetitiva de alta polaridad y una tercera unidad repetitiva de baja polaridad, el dispersante tiene una alta afinidad tanto con el material conductor a base de carbono como con el medio de dispersión. Específicamente, la tercera unidad de repetición con baja polaridad interactúa con el material conductor a base de carbono para formar una unión física o química, y la segunda unidad de repetición que tiene un grupo ciano con alta polaridad potencia la miscibilidad con el medio de dispersión tal como la N-metilpirrolidona.

Por lo tanto, cuando el copolímero de acuerdo con la presente invención se usa como dispersante, el material conductor a base de carbono se puede dispersar uniformemente en el medio de dispersión, e, incluso cuando se incluye una cantidad relativamente grande del material conductor a base de carbono, se puede alcanzar una baja viscosidad. Por consiguiente, de acuerdo con la presente invención, es posible usar además un dispersante con un peso molecular promedio ponderado bajo, tal como para reducir aún más la viscosidad del líquido de dispersión del material conductor.

A continuación, se describirá en detalle cada componente del líquido de dispersión de material conductor de acuerdo con la presente invención.

(1) Material conductor a base de carbono

El material conductor a base de carbono se usa para potenciar la conductividad de un electrodo, y se puede usar un material conductor a base de carbono usado en la técnica, por ejemplo, nanotubos de carbono, negro de carbono o similares.

El nanotubo de carbono es una lámina de grafito en forma de cilindro con un diámetro nanométrico y una estructura de enlace sp^2 . En este sentido, la lámina de grafito presenta características de un conductor o un semiconductor de acuerdo con el ángulo de laminación y la estructura. Los nanotubos de carbono se pueden clasificar en nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT, por sus siglas en inglés), nanotubos de carbono de pared doble (DWCNT, por sus siglas en inglés) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT, por sus siglas en inglés) en función del número de uniones que forman las paredes, y estos nanotubos de carbono se pueden seleccionar adecuadamente de acuerdo con el área de aplicación del líquido de dispersión.

Además, los nanotubos de carbono pueden tener una forma estructural secundaria en la que una pluralidad de nanotubos de carbono están aglomerados o dispuestos y pueden ser, por ejemplo, nanotubos de carbono de tipo haz en forma de haz o cuerda en la que una pluralidad de nanotubos de carbono están alineados o dispuestos en una cierta dirección o nanotubos de carbono de tipo enredo en forma de esfera o patata en la que una pluralidad de nanotubos de carbono están enredados entre sí sin una cierta orientación. En términos de dispersabilidad, es preferible que los nanotubos de carbono sean nanotubos de carbono en haz.

Mientras tanto, como negro de carbono, se puede usar negro de humo, negro de canal, negro térmico, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de carbono hueco, o similares, disponibles comercialmente, y su tipo no es particularmente limitante.

El negro de carbono puede ser un negro de carbono cuya superficie haya sido tratada por un método conocido en la técnica, como sea necesario. Por ejemplo, el negro de carbono puede ser negro de carbono del que se eliminan las impurezas por tratamiento superficial con gas acetileno. Adicionalmente, el negro de carbono puede ser negro de carbono con una pureza igual o mayor a 99,5 %.

Mientras tanto, el material conductor a base de carbono usado en la presente invención puede tener una superficie

específica BET de 1.000 m²/g o menos, preferiblemente, de 30 a 1.000 m²/g. Cuando la superficie específica BET del material conductor a base de carbono supera los 1.000 m²/g, es posible que la dispersión no se produzca sin problemas.

- 5 Específicamente, cuando el material conductor a base de carbono es un nanotubo de carbono, la superficie específica BET del nanotubo de carbono puede ser de 100 a 1.000 m²/g, preferiblemente de 150 a 1.000 m²/g, y más preferiblemente de 150 a 800 m²/g.

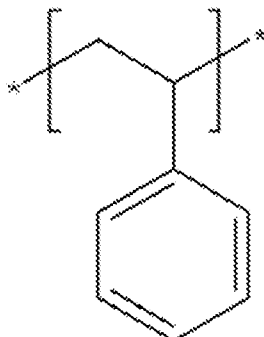
10 Cuando el material conductor a base de carbono es negro de carbono, la superficie específica BET del negro de carbono puede ser de 30 a 1.000 m²/g, preferiblemente de 30 a 400 m²/g, y más preferiblemente de 30 a 380 m²/g.

Mientras tanto, el material conductor a base de carbono se puede incluir en una proporción de 0,1 a 30 % en peso, preferiblemente, de 1 a 30 % en peso en el líquido de dispersión del material conductor. Específicamente, cuando el material conductor a base de carbono es un nanotubo de carbono, el contenido del material conductor a base de carbono en el líquido de dispersión del material conductor puede ser de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente, de 1 a 8 % en peso, y cuando el material conductor a base de carbono es negro de carbono, el contenido del mismo puede ser de 1 a 30 % en peso, preferiblemente, de 1 a 25 % en peso. Además, cuando el contenido del material conductor a base de carbono es excesivamente bajo, disminuye la cantidad de material conductor a base de carbono cargado en la fabricación de un electrodo, tal que aumentan los costes del proceso, y se produce migración de aglutinante durante el secado de un electrodo, de modo tal que puede disminuir la adherencia. Por otra parte, cuando el contenido del material conductor a base de carbono es excesivamente alto, aumenta la viscosidad del líquido de dispersión del material conductor.

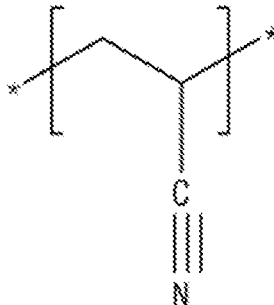
(2) Dispersante

25 El líquido de dispersión de material conductor de acuerdo con la presente invención incluye, como dispersante, un copolímero que incluye una primera unidad repetitiva representada por la Fórmula Química 1 a continuación, una segunda unidad repetitiva representada por la Fórmula Química 2 a continuación, y una tercera unidad repetitiva representada por la Fórmula Química 3 a continuación.

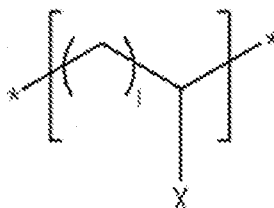
[Fórmula Química 1]



[Fórmula Química 2]



[Fórmula Química 3]



En la Fórmula Química 3, X es hidrógeno, un grupo alquilo de C1 a C30, o un grupo éster alquílico de C1 a C30, e l es un número entero en un rango de 1 a 10, y en donde la tercera unidad repetitiva representada por la Fórmula Química 3 es una unidad repetitiva representada por la Fórmula Química 3-1 a continuación.

La primera unidad de repetición es una unidad derivada de un monómero de estireno y se usa para potenciar la estabilidad de almacenamiento del líquido de dispersión del material conductor. De acuerdo con las investigaciones realizadas por el inventor de la presente invención, cuando se usa un copolímero que incluye la primera unidad de repetición, aunque el dispersante tiene un peso molecular promedio ponderado bajo de 100.000 g/mol o menos, la dispersabilidad del líquido de dispersión del material conductor se mantiene a un nivel superior, y se suprime la aparición de gelificación.

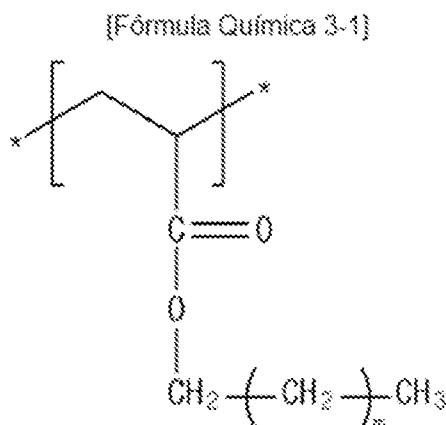
La primera unidad de repetición se puede incluir en el copolímero en una proporción de 1 a 25 % en mol, preferiblemente de 5 a 20 % en mol, y más preferiblemente de 5 a 15 % en mol. Cuando el porcentaje molar de la primera unidad de repetición es excesivamente alto, aumenta la viscosidad del líquido de dispersión del material conductor, y cuando es excesivamente bajo, se produce un efecto insignificante de mejora de la estabilidad de almacenamiento.

La segunda unidad de repetición es una unidad derivada de un monómero de acrilonitrilo e incluye un grupo ciano con alta polaridad para exhibir alta miscibilidad con el medio de dispersión. La segunda unidad de repetición se puede incluir en el copolímero en una proporción de 10 a 50 % en mol, preferiblemente de 15 a 50 % en mol, y más preferiblemente de 20 a 50 % en mol. Cuando el porcentaje molar de la segunda unidad de repetición es excesivamente alto, la dispersabilidad del líquido de dispersión del material conductor se puede degradar, y la viscosidad puede aumentar.

La tercera unidad repetitiva interactúa con el material conductor a base de carbono para dispersar el material conductor a base de carbono en el medio de dispersión, y es una unidad derivada de un monómero de (met)acrilato de alquilo.

Los ejemplos de monómero de (met)acrilato de alquilo incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de *n*-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de *n*-amilo, (met)acrilato de isoamilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de 2-etilbutilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de *n*-octilo, (met)acrilato de isooctilo, (met)acrilato de isononilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de tetradecilo, (met)acrilato de octadecilo, (met)acrilato de isobornilo, y similares, pero la presente invención no se limita dentro del mismo.

Más específicamente, la tercera unidad de repetición representada por la Fórmula Química 3 es una unidad de repetición representada por la Fórmula Química 3-1 a continuación.

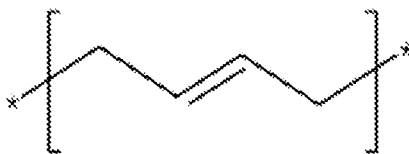


En la Fórmula Química 3-1, m es un número entero en el rango de 1 a 20, preferiblemente un número entero en el rango de 1 a 15, y más preferiblemente un número entero en el rango de 2 a 10.

La tercera unidad repetitiva se puede incluir en el copolímero en una proporción de 30 a 80 % en mol, preferiblemente de 40 a 80 % en mol, y más preferiblemente de 45 a 70 % en mol. Cuando el porcentaje molar de la tercera unidad de repetición satisface el rango descrito anteriormente, el material conductor a base de carbono presenta una excelente dispersabilidad.

Mientras tanto, el copolímero de acuerdo con la presente invención puede incluir además una cuarta unidad de repetición representada por la Fórmula Química 4 a continuación, como sea necesario.

[Fórmula Química 4]



5 Cuando se incluye además la cuarta unidad de repetición, se forma un enlace pi entre el doble enlace de la cuarta unidad de repetición y el material conductor a base de carbono, facilitando por lo mismo el enlace entre la superficie del material conductor a base de carbono y el dispersante. Por consiguiente, la humectación del material conductor a base de carbono avanza suavemente en la preparación del líquido de dispersión, lo que puede acortar el tiempo de dispersión.

10 La cuarta unidad de repetición se puede incluir en el copolímero en una proporción de 35 % en mol o menos, preferiblemente en una proporción de 0,1 a 35 % en mol, y más preferiblemente en una proporción de 0,5 a 30 % en mol. Cuando el porcentaje molar de la cuarta unidad de repetición supera 35 % en mol, se puede degradar la solubilidad en el medio de dispersión.

15 Específicamente, el copolímero de acuerdo con la presente invención puede incluir la primera unidad de repetición representada por la Fórmula Química 1, la segunda unidad de repetición representada por la Fórmula Química 2, la tercera unidad de repetición representada por la Fórmula Química 3-3, y la cuarta unidad de repetición representada por la Fórmula Química 4, en donde o en la Fórmula Química 3-3 puede ser 4. El copolímero cuaternario descrito anteriormente se puede preparar al copolimerizar un monómero de estireno, un monómero de acrilonitrilo y un monómero de butadieno, y posteriormente al hidrogenar parcialmente el copolímero resultante.

20 En este caso, la polimerización y la hidrogenación se pueden llevar a cabo por métodos usados convencionalmente.

25 Mientras tanto, el copolímero puede tener un peso molecular promedio ponderado de 10.000 a 100.000 g/mol, preferiblemente de 20.000 a 100.000 g/mol, y más preferiblemente de 30.000 a 100.000 g/mol. Cuando el peso molecular promedio ponderado del copolímero satisface el rango descrito anteriormente, la viscosidad del líquido de dispersión del material conductor se puede reducir aún más y, por consiguiente, el contenido del material conductor a base de carbono se puede aumentar en comparación con un caso convencional, lo que resulta ventajoso para potenciar la conductividad eléctrica.

30 Mientras tanto, el contenido del dispersante copolímero en el líquido de dispersión de material conductor de acuerdo con la presente invención puede variar dependiendo de un tipo o área de superficie específica del material conductor basado en carbono usado junto con el mismo. Por ejemplo, cuando se supone que el contenido del dispersante copolimérico con respecto a 100 partes en peso del material conductor a base de carbono es a (unidades: partes en peso), y la superficie específica BET del material conductor a base de carbono es b, es preferible que a satisfaga la Expresión (1) a continuación.

35

$$\text{Expresión (1): } 0,05 \times b \leq a \leq 0,15 \times b$$

40 Cuando el contenido del dispersante copolímero satisface la Expresión anterior (1), la viscosidad del líquido de dispersión del material conductor se puede mantener a un nivel bajo debido a la excelente humectabilidad del material conductor a base de carbono.

(3) Medio de dispersión

45 El medio de dispersión se usa para dispersar el material conductor a base de carbono y es un disolvente no acuoso. Dado que el copolímero usado como dispersante en la presente invención no se disuelve fácilmente en un disolvente acuoso tal como el agua, cuando se aplica un disolvente acuoso como medio de dispersión, el material conductor a base de carbono no se dispersa suavemente. Además, dado que el material activo de un electrodo positivo es vulnerable al agua, cuando el líquido de dispersión del material conductor que incluye agua se aplica a una suspensión de electrodo positivo, el material activo de un electrodo positivo puede resultar dañado tal como para degradar el rendimiento del electrodo. Además, ya que el PVDF (por sus siglas en inglés), que se usa principalmente como aglutinante de una suspensión de electrodo positivo, se aglutina cuando entra en contacto con el agua, cuando se aplica un líquido de dispersión de material conductor que incluye agua como medio de dispersión a la composición de suspensión de electrodo positivo que contiene PVDF, se produce aglomeración, lo que dificulta la formación de un electrodo.

50

55

Preferiblemente, el medio de dispersión puede ser un disolvente orgánico que incluya uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en un átomo de nitrógeno (N) y un átomo de oxígeno (O) con un par solitario

de electrones.

Específicamente, el medio de dispersión puede ser un disolvente orgánico polar a base de amida tal como dimetilformamida (DMF), dietilformamida, dimetilacetamida (DMAc), N-metilpirrolidona (NMP), o tal como; un alcohol tal como metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol (alcohol isopropílico), 1-butanol (*n*-butanol), 2-metil-1-propanol (isobutanol), 2-butanol (*sec*-butanol), 1-metil-2-propanol (*terc*-butanol), pentanol, hexanol, heptanol, octanol, o similares un glicol tal como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanediol, 1,3-butanediol, 1,5-pentanediol, hexilenglicol, o similares; un alcohol polihídrico tal como glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, o similares; un éter de glicol, tal como éter monometílico de etilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monometílico de trietilenglicol, éter monometílico de tetraetilenglicol, éter monoetilico de etilenglicol, éter monoetilico de dietilenglicol éter monoetilico de trietilenglicol, éter monoetilico de tetraetilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, éter monobutílico de trietilenglicol, éter monobutílico de tetraetilenglicol, o similares; una cetona tal como acetona, metiletilcetona, metilpropilcetona, ciclopentanona, o similares; un éster tal como acetato de etilo, γ -butirlactona, ϵ -propiolactona, o similares; o similares, que se pueden usar solos o en combinación de dos o más de los mismos. Entre los enlistados anteriormente, se prefiere particularmente la NMP en consideración a la miscibilidad con un disolvente usado en una suspensión de electrodos.

El líquido de dispersión del material conductor de acuerdo con la presente invención, que incluye los componentes descritos anteriormente, se puede preparar al mezclar el material conductor a base de carbono, el dispersante copolímero y el medio de dispersión. En este caso, el mezclado se puede llevar a cabo por un método de mezclado convencional, particularmente, al usar un aparato de mezclado tal como un homogeneizador, un molino de bolas, un molino de bolas, un molino de cesta, un molino de atrición, un agitador universal, un mezclador claro, un molino de espiga, un mezclador TK, o tal, y el orden de mezclado de cada componente no está particularmente limitado. Es decir, el líquido de dispersión de material conductor de acuerdo con la presente invención se puede preparar al añadir el material conductor a base de carbono al medio de dispersión, al añadir posteriormente el dispersante copolímero dentro del mismo, y mezclándolos, al añadir el dispersante copolímero al medio de dispersión y mezclándolos posteriormente con el material conductor a base de carbono, o al añadir el dispersante copolímero y el material conductor a base de carbono juntos al medio de dispersión y mezclándolos posteriormente.

Mientras tanto, en el proceso de mezclado, se puede llevar a cabo un proceso de dispersión por cavitación para aumentar la dispersabilidad del material conductor a base de carbono. El proceso de dispersión por cavitación es un método de tratamiento de la dispersión que usa una onda de choque producida por el colapso de burbujas de vacío generadas en el agua cuando se aplica alta energía al líquido, y este método puede permitir dispersar el material conductor a base de carbono sin dañar sus características. Específicamente, el proceso de dispersión por cavitación se puede llevar a cabo mediante ondas ultrasónicas, un molino de chorro o un tratamiento de dispersión por esfuerzo de corte.

El líquido de dispersión de material conductor de acuerdo con la presente invención, tal como se ha preparado anteriormente, presenta una baja viscosidad y una excelente estabilidad de almacenamiento. Específicamente, el líquido de dispersión del material conductor que incluye un contenido sólido de 4,8 % en peso puede tener una viscosidad de 40 Pa·s o menos, preferiblemente, 30 Pa·s o menos, medida a temperatura ambiente y 1 rpm.

Electrodo

A continuación, se describirá un electrodo de acuerdo con la presente invención.

Un electrodo de acuerdo con la presente invención incluye una capa de material activo de electrodo formada por una composición de suspensión de electrodo que incluye un material activo de electrodo, un líquido de dispersión de material conductor y un aglutinante. Específicamente, el electrodo incluye un colector de corriente de electrodo y una capa de material activo de electrodo formada sobre el colector de corriente de electrodo, en donde la capa de material activo de electrodo puede estar formada por una composición de suspensión de electrodo que incluye un material activo de electrodo, un líquido de dispersión de material conductor y un aglutinante.

En este caso, el líquido de dispersión de material conductor es el líquido de dispersión de material conductor descrito anteriormente de acuerdo con la presente invención. El líquido de dispersión del material conductor se puede incluir en una cantidad tal que el contenido de material conductor sea de 0,1 a 5 % en peso, preferiblemente de 0,3 a 4 % en peso basado en el contenido total de sólidos en la composición de suspensión de electrodo. Cuando el contenido del líquido de dispersión del material conductor satisface el rango descrito anteriormente, se exhibe un efecto superior de potenciar la conductividad eléctrica.

Dado que las descripciones del líquido de dispersión del material conductor son las mismas que las proporcionadas anteriormente, se omitirán las descripciones detalladas del mismo y, en lo sucesivo, se describirán los demás componentes.

El electrodo captador de corriente no es particularmente limitante mientras no provoque un cambio químico en la

pila y tenga conductividad. Por ejemplo, se puede usar cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, aleaciones de los mismos, cualquiera de los mismos tratado en superficie con carbono, níquel, titanio o plata, carbono calcinado o similares.

5 El colector de corriente del electrodo puede tener típicamente un grosor de 3 μm a 500 μm , y puede presentar finas irregularidades en una superficie del mismo para aumentar la adherencia de un material activo del electrodo. Adicionalmente, el electrodo colector de corriente se puede usar en cualquiera de las diversas formas tales como una película, una lámina, una chapa, una red, un material poroso, una espuma, una tela no tejida, y tal como.

10 Mientras tanto, el material activo de electrodo incluido en la capa de material activo de electrodo puede ser un material activo de electrodo positivo o un material activo de electrodo negativo comúnmente usado en la técnica, y los tipos de los mismos no son particularmente limitantes.

15 Por ejemplo, el material activo del electrodo positivo puede ser un óxido de litio que incluya litio y uno o más tipos de metales tales como cobalto, manganeso, níquel y aluminio. Más específicamente, el óxido de litio puede ser un óxido a base de litio-manganeso (por ejemplo, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , etc.), un óxido a base de litio-cobalto (por ejemplo, LiCoO_2 , etc.), un óxido a base de litio-níquel (por ejemplo, LiNiO_2 , etc.), un óxido a base de litio-níquel-manganeso (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-Y_1}\text{Mn}_{Y_1}\text{O}_2$ (en donde $0 < Y_1 < 1$), $\text{LiNi}_{Z_1}\text{Mn}_{2-Z_1}\text{O}_4$ (en donde $0 < Z_1 < 2$), etc.), un óxido a base de litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-Y_2}\text{Co}_{Y_2}\text{O}_2$ (en donde $0 < Y_2 < 1$), etc.), un óxido a base de litio-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{LiCo}_{1-Y_3}\text{Mn}_{Y_3}\text{O}_2$ (en donde $0 < Y_3 < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z_2}\text{Co}_{Z_2}\text{O}_4$ (en donde $0 < Z_2 < 2$), etc.), un óxido a base de litio-níquel-cobalto-manganeso (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{P_1}\text{Co}_{Q_1}\text{Mn}_{R_1})\text{O}_2$ (en donde $0 < P_1 < 1$, $0 < Q_1 < 1$, $0 < R_1 < 1$, $P_1 + Q_1 + R_1 = 1$) o $\text{Li}(\text{Ni}_{P_2}\text{Co}_{Q_2}\text{Mn}_{R_2})\text{O}_4$ (en donde $0 < P_2 < 2$, $0 < Q_2 < 2$, $0 < R_2 < 2$, $P_2 + Q_2 + R_2 = 2$), etc.), o un óxido de litio-níquel-cobalto-manganeso-otros metales (M) (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{P_3}\text{Co}_{Q_3}\text{Mn}_{R_3}\text{M}_1\text{S})\text{O}_2$ (en donde M1 se selecciona del grupo que consiste en Al, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Ta, Nb, Mg, N, W, y Mo, P3, Q3, R3 y S son fracciones atómicas respectivas de elementos independientes entre sí, y $0 < P_3 < 1$, $0 < Q_3 < 1$, $0 < R_3 < 1$, $0 < S < 1$, $P_3 + Q_3 + R_3 + S = 1$), etc.), que se pueden usar solos o en combinación de dos o más de los mismos.

20 Mientras tanto, el material activo del electrodo negativo puede ser, por ejemplo, un material carbonoso tal como grafito artificial, grafito natural, fibra de carbono grafitizada, carbono amorfo, o tal como; un compuesto metálico capaz de alearse con litio, tal como Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, una aleación de Si, una aleación de Sn, una aleación de Al, o tal como; un óxido metálico capaz de dopar y desdoblar litio, tal como SiO_v ($0 < v < 2$), SnO_2 , óxido de vanadio u óxido de vanadio y litio; o un compuesto que incluya el compuesto metálico y el material carbonoso, tal como un compuesto Si-C o un compuesto Sn-C, que se puede usar solo o en combinación de dos o más de los mismos. Adicionalmente, como material activo del electrodo negativo, se puede usar una película fina de metal de litio. Adicionalmente, como material de carbono, se puede usar tanto carbono de bajo cristalino como carbono de alto cristalino.

30 El material activo del electrodo se puede incluir en una proporción de 70 a 99 % en peso, preferiblemente de 80 a 98 % en peso, basado en el contenido total de sólidos en la composición de la suspensión del electrodo. Cuando el contenido del material activo del electrodo satisface el rango descrito anteriormente, se puede conseguir una excelente densidad de energía, una excelente adherencia al electrodo y una excelente conductividad eléctrica.

35 El aglutinante sirve para garantizar la adherencia entre los materiales activos de los electrodos o la adherencia entre el material activo de los electrodos y el colector de corriente, y se puede usar cualquier aglutinante sin limitaciones particulares siempre que se use comúnmente en la técnica. El aglutinante puede ser, por ejemplo, fluoruro de polivinilideno (PVDF), un copolímero de fluoruro de vinilideno y hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), alcohol polivinílico, poliácridonitrilo, carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno (SBR), fluorocaucho, diversos copolímeros de los mismos, o similares, que se pueden usar solos o en combinación de dos o más de los mismos.

40 El aglutinante se puede incluir en 5 % en peso o menos, preferiblemente, de 1 a 3 % en peso basado en el contenido total de sólidos en la composición de la suspensión de electrodos. Cuando el contenido del aglutinante satisface el rango descrito anteriormente, se puede lograr una excelente adherencia al electrodo con un aumento minimizado de la resistencia del electrodo.

45 Mientras tanto, la composición de suspensión de electrodo puede incluir además un disolvente, de acuerdo con sea necesario, para ajustar la viscosidad. En este caso, el disolvente puede ser agua, un disolvente orgánico o una mezcla de los mismos. El disolvente orgánico puede ser, por ejemplo, un disolvente orgánico polar a base de amida, tal como dimetilformamida (DMF), dietilformamida, dimetilacetamida (DMAc), N-metilpirrolidona (NMP), o tal como; un alcohol tal como metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol (alcohol isopropílico), 1-butanol (*n*-butanol), 2-metil-1-propanol (isobutanol), 2-butanol (*sec*-butanol), 1-metil-2-propanol (*terc*-butanol), pentanol, hexanol, heptanol, octanol, o similares un glicol tal como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanediol, 1,3-butanediol, 1,5-pentanediol, hexilenglicol, o similares; un alcohol polihídrico tal como glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, o similares; un éter de glicol, tal como éter monometílico de etilenglicol,

éter monometílico de dietilenglicol, éter monometílico de trietilenglicol, éter monometílico de tetraetilenglicol, éter monoetilico de etilenglicol, éter monoetilico de dietilenglicol éter monoetilico de trietilenglicol, éter monoetilico de tetraetilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, éter monobutílico de trietilenglicol, éter monobutílico de tetraetilenglicol, o similares; una cetona tal como acetona, metiletilcetona, metilpropilcetona, ciclopentanona o similares; un éster tal como acetato de etilo, γ -butillactona, ϵ -propiolactona o similares; o similares, que se pueden usar solos o en combinación de dos o más de los mismos, pero la presente invención no se limita a tal fin.

El disolvente se puede incluir en una cantidad tal que el contenido de sólidos en la suspensión de electrodos sea de 60 a 85 % en peso, preferiblemente de 65 a 80 % en peso. Cuando el contenido de sólidos en la suspensión es menor a 60 % en peso, una cantidad de la suspensión cargada en el electrodo es disminuida de modo tal que los costos del proceso pueden aumentar, y la migración de aglutinante ocurre tal que la adhesión al electrodo puede disminuir, y un defecto en el recubrimiento puede ocurrir. Por otra parte, cuando el contenido de sólidos en la suspensión es mayor de 85 % en peso, la viscosidad de la suspensión de electrodos aumenta excesivamente de modo tal que se degrada la procesabilidad y se produce un defecto en el recubrimiento.

El electrodo de acuerdo con la presente invención se puede fabricar al formar una capa de material activo de electrodo al aplicar y secar una composición de suspensión de electrodo que contenga los componentes descritos anteriormente. Específicamente, la capa de material activo de electrodo se puede formar al aplicar una suspensión de electrodo sobre un colector de corriente de electrodo y al secar posteriormente la misma o al laminar, sobre un colector de corriente de electrodo, una película preparada al aplicar una suspensión de electrodo sobre un soporte separado y retirándola posteriormente del soporte. Si es necesario, después de formar la capa de material activo del electrodo mediante el método descrito anteriormente, se puede llevar a cabo un proceso de laminado. En este caso, el proceso de secado y laminado se puede llevar a cabo en condiciones apropiadas teniendo en cuenta las propiedades físicas del electrodo que se va a fabricar finalmente, y las condiciones no son particularmente limitantes.

Batería secundaria de litio

A continuación, se describirá una pila secundaria conforme a la presente invención.

Una batería secundaria de acuerdo con la presente invención incluye el electrodo descrito anteriormente de acuerdo con la presente invención. En este caso, el electrodo puede ser al menos uno de los dos siguientes: un electrodo positivo y un electrodo negativo. Específicamente, la pila secundaria de acuerdo con la presente invención puede incluir un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito, y, en este caso, al menos uno de los electrodos positivo y negativo puede ser el electrodo descrito anteriormente de acuerdo con la presente invención. Preferiblemente, el electrodo de acuerdo con la presente invención es un electrodo positivo.

Dado que las descripciones del electrodo de acuerdo con la presente invención se han proporcionado anteriormente, se omitirán las descripciones detalladas del mismo y, en lo sucesivo, se describirán los demás componentes.

El separador sirve para separar el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporcionar un paso para la migración de iones de litio, y cualquier separador comúnmente usado en una batería secundaria de litio se puede usar sin limitaciones particulares. Específicamente, como separador, se puede usar una película de polímero poroso, por ejemplo, una película de polímero poroso formada por un polímero a base de poliolefina tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno, un copolímero de etileno/metacrilato, o tal como una estructura apilada que tenga dos o más capas del mismo. Además, se puede usar una tela no tejida porosa común, por ejemplo, una tela no tejida hecha de fibra de vidrio de alto punto de fusión, fibra de tereftalato de polietileno o similar. Además, para garantizar la termorresistencia o la resistencia mecánica, se puede usar un separador recubierto que incluya un componente cerámico o un material polimérico y que, opcionalmente, tenga una estructura de una o varias capas.

Como electrolito, se puede usar un electrolito líquido orgánico, un electrolito líquido inorgánico, un electrolito polimérico sólido, un electrolito polimérico de tipo gel, un electrolito sólido inorgánico, un electrolito inorgánico de tipo fundido, o similares, que sean usables en la fabricación de una pila secundaria de litio, sin limitaciones particulares.

Específicamente, el electrolito puede incluir un disolvente orgánico no acuoso y una sal metálica.

Como disolvente orgánico no acuoso, por ejemplo, un disolvente orgánico aprótico tal como N-metil-2-pirrolidona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, gamma-butirolactona, 1,2-dimetoxietano, tetrahidrofurano, 2-metil tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster de fosfato, trimetoximetano, derivados del dioxolano, sulfolano, metilsulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona,

derivados del carbonato de propileno, derivados del tetrahidrofurano, éteres, propionato de metilo, propionato de etilo o similares.

Entre los disolventes orgánicos a base de carbonatos, se usan preferiblemente el carbonato de etileno y el carbonato de propileno, que son carbonatos cíclicos, porque son disolventes orgánicos de alta viscosidad y tienen una alta permitividad, disolviendo satisfactoriamente por lo mismo una sal de litio. Cuando tales carbonatos cíclicos se mezclan con un carbonato lineal de baja viscosidad y baja permeabilidad, tal como el carbonato de dimetilo y el carbonato de dietilo, en una relación apropiada y se usan, se puede preparar un electrolito que tenga alta conductividad eléctrica, y por lo tanto, tales mezclas se usan más preferiblemente.

Como sal metálica, se puede usar una sal de litio, y la sal de litio es una sustancia fácil de disolver en la solución electrolítica no acuosa. Por ejemplo, como anión de la sal de litio, uno o varios seleccionados del grupo que consiste en F^- , Cl^- , 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 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$.

Además de los componentes electrolíticos anteriormente descritos, uno o más tipos de aditivos tales como un compuesto a base de carbonato de haloalquileno tal como carbonato de difluoroetileno o similar, piridina, trietilfosfito, trietanolamina, un éter cíclico, etilendiamina, *n*-glicma, triamida hexafosfórica, un derivado de nitrobenzeno, azufre, un tinte de quinona imina, una oxazolidinona *N*-sustituida, una imidazolidina *N,N*-sustituida, un éter dialquílico de etilenglicol, una sal de amonio, pirrol, 2-metoxietanol, tricloruro de aluminio, y similares se pueden incluir además en el electrolito con el fin de potenciar las características de vida útil de la batería, suprimir una reducción de la capacidad de la batería, potenciar la capacidad de descarga de la batería, y similares.

A continuación, la presente invención se describirá con más detalle por medio de ejemplos específicos.

Ejemplo 1

4 partes en peso de nanotubos de carbono (BT1003 disponible comercialmente en LG Chem.) con una superficie específica BET de 190 m²/g como material conductor y 0,8 partes en peso de un copolímero A (peso molecular promedio ponderado: 32.000 g/mol) que incluye una unidad de estireno, una unidad de acrilonitrilo y una unidad de acrilato de butilo en una relación molar de 5:40:55 como dispersante se añadieron a *N*-metilpirrolidona para preparar un líquido de dispersión de material conductor que incluye un contenido sólido de 4,8 % en peso.

Ejemplo 2

Se preparó un líquido de dispersión de material conductor de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que un copolímero B (peso molecular promedio ponderado: 36.000 g/mol) que incluye una unidad de estireno, una unidad de acrilonitrilo y una unidad de acrilato de butilo en una relación molar de 10:40:50 se usó como dispersante en lugar del copolímero A.

Ejemplo 3

Se preparó un líquido de dispersión de material conductor de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que un copolímero C (peso molecular promedio ponderado: 35.000 g/mol) que incluye una unidad de estireno, una unidad de acrilonitrilo y una unidad de acrilato de butilo en una relación molar de 15:40:45 se usó como dispersante en lugar del copolímero A.

Ejemplo 4

Se preparó un líquido de dispersión de material conductor de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que un copolímero D (peso molecular promedio ponderado: 43.000 g/mol) que incluye una unidad de estireno, una unidad de acrilonitrilo y una unidad de acrilato de laurilo en una relación molar de 15:40:45 se usó como dispersante en lugar del copolímero A.

Ejemplo de referencia 5

Se preparó un líquido de dispersión de material conductor de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que un copolímero E (peso molecular promedio ponderado: 50.000 g/mol) que incluye una unidad de estireno, una unidad de acrilonitrilo y una unidad de butadieno hidrogenado en una relación molar de 15:20:65 se usó como dispersante en lugar del copolímero A.

Ejemplo de referencia 6

Se preparó un líquido de dispersión de material conductor de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que un copolímero F (peso molecular promedio ponderado: 90.000 g/mol) que incluye una unidad de estireno, una

unidad de acrilonitrilo y una unidad de butadieno hidrogenado en una relación molar de 10:20:70 se usó como dispersante en lugar del copolímero A.

Ejemplo comparativo 1

Se preparó un líquido de dispersión de material conductor de la misma manera que en el Ejemplo 1, salvo que se usó DISPERBYK-2200 (disponible comercialmente en BYK Additives & Instruments) como dispersante en lugar del copolímero A.

Ejemplo comparativo 2

Se preparó un líquido de dispersión de material conductor de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que un copolímero G (peso molecular promedio ponderado: 150.000 g/mol) que incluye una unidad de estireno y una unidad de acrilonitrilo en una relación molar de 55:45 se usó como dispersante en lugar del copolímero A.

Ejemplo comparativo 3

Se preparó un líquido de dispersión de material conductor de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que un copolímero H (peso molecular promedio ponderado: 61.000 g/mol) que incluye una unidad de acrilonitrilo y una unidad de acrilato de butilo en una relación molar de 40:60 se usó como dispersante en lugar del copolímero A.

Ejemplo comparativo 4

Se preparó un líquido de dispersión de material conductor de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que un copolímero I (peso molecular promedio ponderado: 165.000 g/mol) que incluye una unidad de estireno y una unidad de acrilato de butilo en una relación molar de 30:70 se usó como dispersante en lugar del copolímero A.

Ejemplo comparativo 5

Se preparó un líquido de dispersión de material conductor de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que un copolímero J (peso molecular promedio ponderado: 34.000 g/mol) que incluye una unidad de estireno y una unidad de butadieno en una relación molar de 21:79 se usó como dispersante en lugar del copolímero A.

Ejemplo comparativo 6

Se preparó un líquido de dispersión de material conductor del mismo modo que en el Ejemplo 1, salvo que se usó agua en lugar de N-metilpirrolidona.

Ejemplo experimental 1: Medición de la viscosidad inicial

Se mezclaron 500 g de cada uno de los líquidos de dispersión de material conductor preparados en los Ejemplos 1 a 6 y en los Ejemplos comparativos 1 a 6 con perlas de circonio de 1 mm de diámetro, y se dispersaron posteriormente por una hora mediante un proceso de molienda a 3.000 rpm al usar un instrumento Mini-Cer disponible comercialmente en NETZSCH, y se midió una viscosidad inicial. La viscosidad se midió a 25 °C y 1 rpm al usar un viscosímetro (TVE-22L comercializado por Toki).

Los resultados de las mediciones se muestran en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1: Los ejemplos 5 y 6 son ejemplos de referencia.

Clasificación	Viscosidad inicial [Pa·s]
Ejemplo 1	18
Ejemplo 2	15
Ejemplo 3	24
Ejemplo 4	25
Ejemplo 5	5
Ejemplo 6	10
Ejemplo comparativo 1	55
Ejemplo comparativo 2	45
Ejemplo comparativo 3	47
Ejemplo comparativo 4	50
Ejemplo comparativo 5	10
Ejemplo comparativo 6	No se puede medir

Ejemplo experimental 2: Estabilidad de almacenamiento

500 g de cada uno de los líquidos de dispersión de material conductor preparados en los Ejemplos 1 a 6 y en el

Ejemplo comparativo 5 se mezclaron con perlas de circonio de 1 mm de diámetro, posteriormente se dispersaron por una hora a través de un proceso de molienda a 3.000 rpm al usar un instrumento Mini-Cer disponible comercialmente en NETZSCH, y se dejaron reposar por una semana. Después, se midió la viscosidad. La viscosidad se midió a 25 °C y 1 rpm al usar un viscosímetro (TVE-22L disponible comercialmente en Toki), y los resultados de las mediciones se muestran en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2: Los ejemplos 5 y 6 son ejemplos de referencia.

Clasificación	Viscosidad después de 1 semana [Pa·s]
Ejemplo 1	22
Ejemplo 2	18
Ejemplo 3	26
Ejemplo 4	29
Ejemplo 5	6
Ejemplo 6	13
Ejemplo comparativo 5	30

Como se muestra en las Tablas 1 y 2, los líquidos de dispersión de material conductor según los Ejemplos 1 a 6, en los que se usó el dispersante copolímero de la presente invención, exhibieron una baja viscosidad inicial de menos de 30 Pa·s y no mostraron un aumento significativo de la viscosidad incluso después de 1 semana de almacenamiento, y por lo tanto, se puede ver basado en estos resultados que exhibieron una excelente estabilidad de almacenamiento.

Por otra parte, los líquidos de dispersión de material conductor de acuerdo con los Ejemplos comparativos 1 a 4 presentaban una viscosidad inicial alta, de más de 40 Pa·s, y aunque el líquido de dispersión de material conductor según el Ejemplo comparativo 5 presentaba una viscosidad inicial baja, la viscosidad del mismo aumentó significativamente después de 1 semana de almacenamiento, y por lo tanto, se puede ver basado en estos resultados que la estabilidad de almacenamiento se degradó.

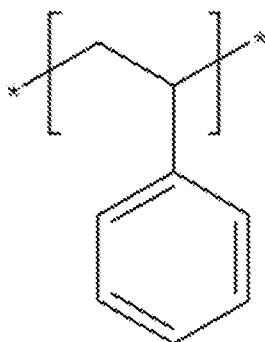
Mientras tanto, en el caso del Ejemplo comparativo 6 en el que se usó agua como medio de dispersión, la molienda fue imposible debido a la aglomeración de nanotubos de carbono, por lo que no se pudo medir una viscosidad inicial.

REIVINDICACIONES

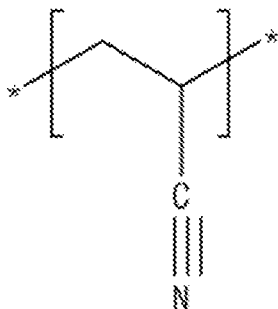
1. Un líquido de dispersión de material conductor que comprende un material conductor a base de carbono, un dispersante y un medio de dispersión,

en donde el dispersante es un copolímero que incluye una primera unidad repetitiva representada por la Fórmula Química 1 a continuación, una segunda unidad repetitiva representada por la Fórmula Química 2 a continuación, y una tercera unidad repetitiva representada por la Fórmula Química 3 a continuación, y el medio de dispersión es un disolvente no acuoso,

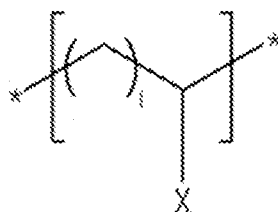
[Fórmula Química 1]



[Fórmula Química 2]

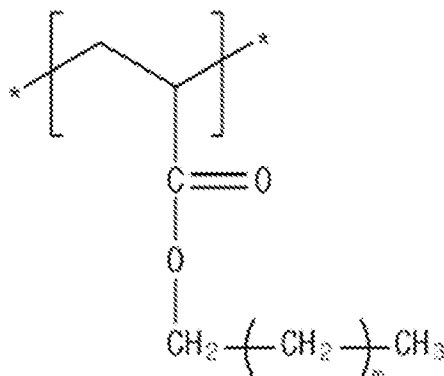


[Fórmula Química 3]



en la Fórmula Química 3, X es hidrógeno, un grupo alquilo de C1 a C30, o un grupo éster alquílico de C1 a C30, e l es un número entero en un rango de 1 a 10, y en donde la tercera unidad de repetición representada por la Fórmula Química 3 es una unidad de repetición representada por la Fórmula Química 3-1 a continuación,

[Fórmula Química 3-1]



en la Fórmula Química 3-1, m es un número entero en un rango de 1 a 20.

- 5 2. El líquido de dispersión de material conductor de la reivindicación 1, en donde el copolímero incluye:
la primera unidad de repetición representada por la Fórmula Química 1 en una proporción de 1 a 25 % en mol;
la segunda unidad de repetición representada por la Fórmula Química 2 en una proporción de 10 a 50 % en mol;
y
la tercera unidad repetitiva representada por la Fórmula Química 3 en una proporción de 30 a 80 % en mol.

- 10 3. El líquido de dispersión de material conductor de la reivindicación 1, en donde el copolímero incluye además una cuarta unidad repetitiva representada por la Fórmula Química 4 a continuación.

[Fórmula Química 4]



- 15 4. El líquido de dispersión de material conductor de la reivindicación 3, en donde el copolímero incluye la cuarta unidad repetitiva representada por la Fórmula Química 4 en una proporción de 35 % en mol o menos.

- 20 5. El líquido de dispersión de material conductor de la reivindicación 1, en donde el copolímero tiene un peso molecular promedio ponderado de 10.000 a 100.000 g/mol, en donde el peso molecular promedio ponderado se mide de acuerdo con la descripción.

- 25 6. El líquido de dispersión de material conductor de la reivindicación 1, en donde el material conductor a base de carbono se incluye en una proporción de 0,1 a 30 % en peso basado en un peso total del líquido de dispersión de material conductor.

- 30 7. El líquido de dispersión de material conductor de la reivindicación 1, que satisface la Expresión (1) a continuación cuando se supone que un contenido del dispersante copolímero con respecto a 100 partes en peso del material conductor a base de carbono es a (unidades: partes en peso), y una superficie específica BET del material conductor a base de carbono es b.

$$\text{Expresión (1): } 0,05 \times b \leq a \leq 0,15 \times b$$

- 35 8. El líquido de dispersión de material conductor de la reivindicación 1, en donde el material conductor a base de carbono es un nanotubo de carbono o un negro de carbono.

- 40 9. El líquido de dispersión de material conductor de la reivindicación 1, en donde el medio de dispersión es un disolvente orgánico que incluye uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en un átomo de nitrógeno (N) y un átomo de oxígeno (O) que tienen un par solitario de electrones.

10. El líquido de dispersión de material conductor de la reivindicación 1, en donde el medio de dispersión es N-metilpirrolidona.

- 45 11. Un electrodo que comprende una capa de material activo de electrodo formada por una composición de suspensión de electrodo que incluye un material activo de electrodo, el líquido de dispersión de material conductor

de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, un aglutinante y un disolvente.

12. El electrodo de la reivindicación 11, que es un electrodo positivo.

- 5 13. Una pila secundaria de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito, en donde el electrodo positivo es el electrodo de la reivindicación 11.