

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 992 774**

51 Int. Cl.:

G01N 23/207 (2008.01)

G01N 1/30 (2006.01)

G01N 1/04 (2006.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/02 (2006.01)

G01N 1/28 (2006.01)

G01N 23/2202 (2008.01)

G01N 23/2257 (2008.01)

G01N 23/2252 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.05.2018** **PCT/KR2018/006076**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.12.2018** **WO18221929**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.05.2018** **E 18809590 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2024** **EP 3633359**

54 Título: **Método para medir la distribución de poros en un electrodo para una batería secundaria**

30 Prioridad:

29.05.2017 KR 20170065845

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

18.12.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HAN, JUNG HOON

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 992 774 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

Método para medir la distribución de poros en un electrodo para una batería secundaria

5 Referencias cruzadas a solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica la prioridad y el beneficio de La solicitud de patente coreana n.º 10-2017-0065845 presentada en la Oficina Coreana de la Propiedad Intelectual el 29 de mayo de 2017.

10 Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para medir una distribución de poros en un electrodo para una batería secundaria, que puede medir fácilmente una distribución de poros en el interior del electrodo para una batería secundaria.

15 Antecedentes de la invención

Una pila secundaria se compone en gran parte de electrodos, un separador y una solución electrolítica, y los electrodos se clasifican en un electrodo negativo y un electrodo positivo. Dado que los materiales constituyentes, como un material activo, un material conductor y un aglutinante, están distribuidos tridimensionalmente en los electrodos, existe una pluralidad de poros en los entrehierros entre ellos. Los poros presentes en los electrodos se rellenan con una solución electrolítica en la pila secundaria y se convierten así en canales para iones y similares. Por consiguiente, dado que el tamaño, el número, la distribución y similares de los poros afectan a la difusividad de los iones y repercuten significativamente en el rendimiento de una pila secundaria, es importante analizar con exactitud la distribución de los poros en el interior del electrodo.

Sin embargo, era difícil observar la distribución de los poros en la sección transversal del electrodo en la técnica relacionada, y como un microscopio electrónico de barrido (SEM) tiene una profundidad focal profunda, las señales de los materiales constituyentes del interior del electrodo, que están presentes en diferentes planos focales en el fondo del poro, se detectan simultáneamente, y como resultado, existe el problema de que los poros reales se expresan como materiales constituyentes del interior del electrodo en una imagen de microscopio electrónico de barrido, lo que hace imposible analizar con exactitud la distribución de los poros en el interior del electrodo.

Por lo tanto, se necesita un método que pueda distinguir claramente los materiales constitutivos y los poros del interior del electrodo entre sí y analizar simultáneamente la distribución de los poros en el interior del electrodo.

[Referencias del arte relacionado]

[Documento tipo patente]

(Documento de patente 1) Solicitud de patente coreana Laid-Open n.º 2014-0132956
(Documento de patente 2) Solicitud de patente coreana Laid-Open n.º 2017-0006663

45 Breve descripción de la invención

La presente invención se ha realizado en un esfuerzo por proporcionar un método para medir una distribución de poros en un electrodo para una batería secundaria, que pueda analizar fácilmente una distribución de poros en el interior del electrodo distinguiendo claramente los materiales constituyentes y los poros del interior del electrodo entre sí.

Sin embargo, un problema a resolver por la presente invención no se limita al problema mencionado, y los otros problemas que no se mencionan pueden ser claramente comprendidos por un experto en la materia a partir de la siguiente descripción.

La invención se define en la reivindicación 1. Modalidades adicionales se divulgan en las reivindicaciones dependientes.

Los efectos de la presente invención no se limitan a los descritos anteriormente, y los efectos, que no se mencionan, serán claramente comprendidos por un experto en la materia a partir de la especificación de la presente solicitud y de los dibujos que la acompañan.

Breve descripción de los dibujos

La FIGURA 1 es una vista que ilustra un dispositivo de fresado iónico utilizado en la producción de la muestra transversal del electrodo según una realización ejemplar de la presente invención.
La FIGURA 2A es un conjunto de vistas que ilustran secciones transversales de dos electrodos negativos para una

pila secundaria, y la FIGURA 2B es un gráfico que ilustra las características de carga de los dos electrodos negativos para una pila secundaria.

La FIGURA 3A es una vista que ilustra una imagen cartográfica EDS para los poros de una muestra transversal de electrodo negativo obtenida mediante espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) según una realización ejemplar de la presente invención, y la FIGURA 3B es una vista que ilustra una imagen extraída aplicando la imagen cartográfica EDS para los poros de la muestra transversal de electrodo negativo al procesamiento de imágenes.

La FIGURA 4A es una vista que ilustra una imagen de mapeo EDS para un aglutinante de la muestra transversal del electrodo negativo obtenida utilizando el EDS según una realización ejemplar de la presente invención, y la FIGURA 4B es una vista que ilustra una imagen extraída aplicando la imagen de mapeo EDS para el aglutinante de la muestra transversal del electrodo negativo al procesamiento de imágenes.

La FIGURA 5A es una fotografía de microscopio electrónico de barrido (SEM) de una muestra transversal de electrodo negativo producida en el Ejemplo 1, la FIGURA 5B es una fotografía de SEM de una muestra transversal de electrodo negativo producida en el Ejemplo 2, la FIGURA 5C es una fotografía de SEM de una muestra transversal de electrodo negativo producida en el Ejemplo comparativo 1, la FIGURA 5D es una fotografía de SEM de una muestra transversal de electrodo negativo producida en el Ejemplo comparativo 2, y la FIGURA 5E es una fotografía de SEM de una muestra transversal de electrodo negativo producida en el Ejemplo comparativo 3.

La FIGURA 6A es un conjunto de vistas que ilustran imágenes de mapeo EDS de las muestras de sección transversal de electrodo negativo según los Ejemplos 1 y 2 de la presente invención obtenidas mediante el uso del EDS, y la FIGURA 6B ilustra imágenes extraídas aplicando las imágenes de mapeo EDS de las muestras de sección transversal de electrodo negativo según los Ejemplos 1 y 2 al procesamiento de imágenes.

Descripción detallada

Cuando una parte "incluye" un elemento constitutivo a lo largo de la especificación de la presente solicitud, a menos que se describa específicamente lo contrario, esto no significa que se excluya otro elemento constitutivo, sino que significa que puede incluirse además otro elemento constitutivo.

A lo largo de la especificación de la presente solicitud, cuando un miembro está dispuesto "sobre" otro miembro, esto incluye no sólo un caso en el que el un miembro se pone en contacto con otro miembro, sino también un caso en el que aún otro miembro está presente entre los dos miembros.

A continuación, se describirá con más detalle la presente especificación.

La presente invención proporciona un método para medir una distribución de poros en un electrodo para una pila secundaria, el método incluye: preparar un electrodo para una pila secundaria que incluya un material activo para el electrodo, un aglutinante y un material conductor; rellenar los poros del interior del electrodo para una pila secundaria con un polímero que incluya silicio impregnando el polímero que incluya silicio en el electrodo para una pila secundaria; producir una muestra de la sección transversal del electrodo irradiando el electrodo de la pila secundaria con un haz de iones de un dispositivo de fresado de iones; detectar la presencia de silicio en la muestra de la sección transversal del electrodo utilizando un espectroscopio de rayos X de dispersión de energía; y confirmar la distribución de los poros analizando una imagen en la que se mapean los puntos de silicio detectados por el espectroscopio de rayos X de dispersión de energía.

Un método para medir una distribución de poros en un electrodo para una pila secundaria según una realización ejemplar de la presente invención puede confirmar una distribución de poros dentro del electrodo distinguiendo claramente los materiales constituyentes y los poros del electrodo entre sí, prediciendo así con exactitud el rendimiento del electrodo para una pila secundaria.

Según la presente invención, el electrodo para una pila secundaria incluye un material activo de electrodo, un aglutinante y un material conductor. Además, el electrodo de una pila secundaria puede incluir diversos aditivos capaces de mejorar el rendimiento de la misma. El material activo del electrodo, el aglutinante, el material conductor y similares están distribuidos tridimensionalmente en un electrodo para una pila secundaria, y una pluralidad de poros están presentes en los entrehierros entre ellos. Es decir, los materiales constituyentes del electrodo, como un material activo del electrodo, un aglutinante y un material conductor, y una pluralidad de poros constituyen el electrodo de una pila secundaria.

Como material activo del electrodo, aglutinante, material conductor y similares, que se incluyen en el electrodo para una pila secundaria, pueden adoptarse y utilizarse materiales típicamente utilizados en la técnica sin ninguna limitación particular. En concreto, cuando el electrodo de una pila secundaria es un electrodo negativo, es posible utilizar, como aglutinante, carboximetilcelulosa (CMC), un aglutinante a base de dieno como el butadieno, un aglutinante acrílico y similares. Además, como material activo del electrodo negativo, es posible utilizar un material a base de carbono en diversas formas, como grafito artificial, grafito natural o carbono duro capaz de intercalar y desintercalar litio, un material no a base de carbono, como silicio (Si), óxido de litio y titanio (LTO), y similares.

Según la presente invención, el relleno de poros en el interior del electrodo para una pila secundaria con el polímero

que incluye silicio consiste en hacer penetrar el polímero que incluye silicio en el interior del electrodo para una pila secundaria impregnando el polímero que incluye silicio en el interior del electrodo para una pila secundaria. Como polímero que incluye silicio, puede utilizarse un polímero en fase líquida. Al utilizar un polímero en fase líquida que incluye silicio, es posible rellenar más eficazmente los poros del electrodo para una pila secundaria con el polímero que incluye silicio. Un método de impregnación del polímero que incluye silicio en los poros del electrodo para una pila secundaria puede llevarse a cabo mediante un método típico en la técnica. Por ejemplo, el polímero que incluye silicio puede impregnarse en los poros del electrodo para una pila secundaria mediante un método de aplicación del polímero que incluye silicio sobre el electrodo para una pila secundaria, sumergiendo el electrodo para una pila secundaria en una solución de polímero que incluye silicio, o similares.

La FIGURA 1 es una vista que ilustra un dispositivo de fresado iónico utilizado en la producción de la muestra transversal del electrodo según una realización ejemplar de la presente invención. En referencia a la FIGURA 1, un haz de iones focalizado producido por una pistola de iones puede atravesar una máscara y, a continuación, la superficie de la muestra puede irradiarse con el haz de iones focalizado.

Según una realización ejemplar de la presente invención, los materiales del electrodo pueden bombardearse irradiando el electrodo de una pila secundaria con un haz iónico producido por una pistola de iones de un dispositivo de fresado iónico. Por consiguiente, es posible producir una muestra de sección transversal de electrodo que tenga una sección transversal limpia que no esté dañada físicamente. Como la muestra de la sección transversal del electrodo tiene una sección transversal limpia que no está dañada físicamente, los poros del electrodo de una pila secundaria pueden analizarse con mayor precisión.

Según una realización ejemplar de la presente invención, el haz de iones puede ser un haz de iones de argón. La muestra transversal del electrodo puede producirse de forma más estable irradiando el electrodo para una pila secundaria con un haz de iones de argón.

Según una realización ejemplar de la presente invención, una corriente de haz de iones del dispositivo de fresado iónico puede ser de 100 μA o más y de 250 μA o menos. En concreto, la corriente del haz de iones del dispositivo de fresado iónico puede ser igual o superior a 110 μA e igual o inferior a 150 μA , o igual o superior a 200 μA e igual o inferior a 230 μA . Ajustando la corriente del haz de iones del dispositivo de fresado iónico a la gama descrita anteriormente, es posible acortar el tiempo necesario para producir la muestra de la sección transversal del electrodo y evitar un fenómeno en el que los materiales del electrodo se redepositan en la sección transversal de la muestra, produciendo así una muestra de la sección transversal del electrodo que tiene una sección transversal más limpia. Por consiguiente, es posible aumentar la eficacia del análisis de los poros en el interior del electrodo para una pila secundaria.

Según una realización ejemplar de la presente invención, una corriente de descarga del dispositivo de fresado iónico puede ser de 250 μA o más y de 450 μA o menos. En concreto, la corriente de descarga del dispositivo de fresado iónico puede ser igual o superior a 370 μA e igual o inferior a 450 μA , o igual o superior a 400 μA e igual o inferior a 430 μA . Ajustando la corriente de descarga del dispositivo de fresado iónico a la gama descrita anteriormente, es posible evitar que disminuya la eficacia de funcionamiento del dispositivo de fresado iónico y reducir al mínimo el tiempo necesario para producir la muestra de la sección transversal del electrodo.

Según una realización ejemplar de la presente invención, en la detección del silicio presente en la muestra de la sección transversal del electrodo, se capta un punto en el que el silicio está presente en la muestra de la sección transversal del electrodo utilizando la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva. Específicamente, los poros del electrodo para una pila secundaria están rellenos del polímero que incluye silicio, y es posible detectar el silicio incluido en el polímero que rellena los poros utilizando la espectroscopia de rayos X de dispersión de energía. En consecuencia, es posible captar el punto en el que se encuentran los poros en el electrodo de una pila secundaria, así como el tamaño, el número, la distribución y similares de los poros.

Dado que los poros formados en los entrehierros entre los materiales que constituyen el electrodo pueden convertirse en canales para los iones, y similares, el tamaño, el número, la distribución y similares de los poros presentes en el electrodo pueden afectar significativamente al rendimiento de la pila secundaria.

La FIGURA 2A es un conjunto de vistas de secciones transversales de dos electrodos negativos para una pila secundaria, y la FIGURA 2B es un gráfico que ilustra las características de carga de los dos electrodos negativos para una pila secundaria. Específicamente, la FIGURA 2A ilustra las secciones transversales de los dos electrodos negativos para una batería secundaria, que tienen la misma distribución de poros totales, pero las diferentes distribuciones de poros en la porción superior y la porción inferior en la sección transversal de cada uno de los electrodos negativos para una batería secundaria.

El electrodo negativo 1 y el electrodo negativo 2 tienen la misma distribución de poros totales del 25% en la misma superficie. Sin embargo, en referencia a la FIGURA 2A, en el caso del electrodo negativo 1, los poros que tienen tamaños similares están distribuidos uniformemente en la porción superior y en la porción inferior de la sección transversal del electrodo negativo. Por el contrario, en el caso del electrodo negativo 2, los poros presentes en la

porción superior de la sección transversal del electrodo negativo son mayores que los presentes en la porción inferior, y hay un mayor número de poros en la porción superior que en la inferior. La FIGURA 2B es un gráfico que ilustra las características de carga (estado de carga; SOC) en función de la tensión aplicada al electrodo negativo 1 y al electrodo negativo 2. Observando la FIGURA 2B, se puede ver que el electrodo negativo 2, en el que los poros presentes en la porción superior de la sección transversal del electrodo negativo son mayores que los de la porción inferior y hay un mayor número de poros presentes en la porción superior que en la inferior, tiene mejores características de carga que las del electrodo negativo 1, en el que los poros que tienen tamaños similares están distribuidos uniformemente en la porción superior y en la porción inferior de la sección transversal del electrodo negativo.

Por consiguiente, cuando se analizan con exactitud el tamaño, el número, la distribución y similares de los poros en el interior del electrodo, es posible predecir con mayor eficacia el rendimiento de un electrodo para una pila secundaria y de una pila secundaria que incluya el mismo.

En la técnica relacionada, se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) para analizar el tamaño, el número, la distribución y similares de los poros presentes en un electrodo para una pila secundaria. Sin embargo, dado que el microscopio electrónico de barrido (SEM) tiene una profundidad focal profunda, existe el problema de que se detectan simultáneamente las señales de un material activo del electrodo, un aglutinante y similares de un electrodo para una pila secundaria, que están presentes en diferentes planos focales en el fondo del poro. Así, los poros se expresan, a pesar de los poros presentes en un electrodo para una pila secundaria, como materiales constitutivos del electrodo para una pila secundaria en una imagen producida por un microscopio electrónico de barrido, lo que hace imposible analizar con exactitud los poros presentes en el electrodo para una pila secundaria.

En cambio, según la presente invención, al rellenar los poros del electrodo para una pila secundaria con un polímero que incluye silicio y detectar el silicio presente en la muestra transversal del electrodo producida a partir del electrodo para una pila secundaria, los materiales constituyentes y los poros del electrodo para una pila secundaria pueden distinguirse claramente unos de otros, y el tamaño, el número, la distribución y similares de los poros pueden confirmarse fácilmente.

Concretamente, al rellenar los poros del electrodo para una pila secundaria con el polímero que incluye silicio, es posible evitar un fenómeno de detección simultánea de señales procedentes de los materiales constituyentes del electrodo para una pila secundaria, que puede generarse al estar presentes los materiales constituyentes del electrodo para una pila secundaria en los distintos planos focales del fondo del poro. Por consiguiente, incluso cuando se observa con un microscopio electrónico de barrido una muestra transversal del electrodo en la que los poros del electrodo para una pila secundaria están rellenos del polímero que incluye silicio, es posible distinguir los poros de los materiales constituyentes del electrodo para una pila secundaria. Además, el silicio del polímero que rellena los poros del electrodo para una pila secundaria se detecta mediante una espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, con lo que se distinguen claramente los materiales constituyentes y los poros del electrodo para una pila secundaria entre sí para analizar fácilmente el tamaño, el número, la distribución y similares de los poros.

Por consiguiente, según la presente invención, al distinguir claramente los materiales constituyentes y los poros del electrodo para una batería secundaria entre sí, se pueden analizar exactamente los poros y confirmar la distribución de los mismos, con lo que se puede predecir con mayor eficacia el rendimiento del electrodo para una batería secundaria y de una batería secundaria que lo incluya.

Según una realización ejemplar de la presente invención, el polímero que incluye silicio puede incluir uno o más seleccionados del grupo que consiste en polidimetilsiloxano, polisiloxano, polisilano y polisilazano. El silicio puede incluirse en una unidad de repetición del polímero que incluye silicio. Un componente de silicio incluido en el polímero puede maximizar el efecto de contraste causado por la diferencia de número atómico, distinguiendo así claramente entre sí los poros y los materiales constituyentes del electrodo para una pila secundaria.

Según la presente invención, es posible confirmar al menos la distribución y opcionalmente el tamaño, número, posición y similares de los poros presentes en el electrodo para una pila secundaria analizando una imagen en la que se mapean los puntos de silicio detectados por la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva.

Como espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS), puede utilizarse uno acoplado a un microscopio electrónico de barrido. La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva es un aparato de análisis de medición de los componentes de una muestra mediante la detección de los rayos X generados cuando la superficie de la muestra se irradia con un haz de electrones, y tiene ventajas en que el aparato es de funcionamiento sencillo y puede detectar simultáneamente las energías de todos los elementos incluidos en la muestra.

Según la presente invención, como espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, se utiliza un aparato que tiene una resolución energética de 5,9 keV o más y 136 keV o menos y un límite de detección mínimo de 0,1 en peso.

Utilizando una espectroscopia de rayos X de energía dispersiva que reúna las condiciones, es posible detectar con mayor exactitud el silicio del polímero que rellena los poros del electrodo para una pila secundaria.

Según la presente invención, utilizando la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, es posible detectar el silicio del polímero que rellena los poros del electrodo para una pila secundaria y extraer una imagen cartográfica EDS en la que se marcan las posiciones del silicio detectado. A través de la imagen en la que se cartografían las posiciones del silicio, es posible confirmar la posición, la forma, el tamaño, el número, la distribución y similares de los poros del electrodo para una pila secundaria.

Según la presente invención, la confirmación de la distribución de los poros puede incluir el análisis cuantitativo de la distribución de los poros del electrodo de una pila secundaria. En concreto, la distribución de los poros en cada porción del electrodo de una pila secundaria puede analizarse cuantitativamente aplicando una imagen cartográfica EDS extraída mediante la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva al procesamiento de imágenes. Por ejemplo, convirtiendo la imagen cartográfica EDS en blanco y negro mediante el procesamiento de imágenes y utilizando la diferencia de brillo en cada porción en la imagen cartográfica EDS convertida en blanco y negro, es posible distinguir eficazmente los poros y los materiales constituyentes del electrodo, que se muestran en la sección transversal de la muestra transversal del electrodo, unos de otros. La distribución de los poros en cada porción del electrodo de una pila secundaria puede analizarse cuantitativamente distinguiendo entre los poros y los materiales constituyentes del electrodo de la muestra de la sección transversal del electrodo.

Es posible clasificar la sección transversal de la muestra de la sección transversal del electrodo para una batería secundaria en la porción superior, la porción media y la porción inferior, y analizar cuantitativamente la distribución de los poros con precisión clasificando cada una de la porción superior, la porción media y la porción inferior en regiones unitarias más pequeñas.

Por consiguiente, según la presente invención, la distribución de los poros del electrodo para una pila secundaria puede analizarse cuantitativamente utilizando una imagen cartográfica extraída mediante la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, calculando así de antemano el rendimiento de una pila secundaria que incluya el electrodo para una pila secundaria.

La FIGURA 3A es una vista que ilustra una imagen cartográfica EDS para los poros de una muestra transversal de electrodo negativo obtenida mediante espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) según una realización ejemplar de la presente invención, y la FIGURA 3B es una vista que ilustra una imagen extraída aplicando la imagen cartográfica EDS para los poros de la muestra transversal de electrodo negativo al procesamiento de imágenes.

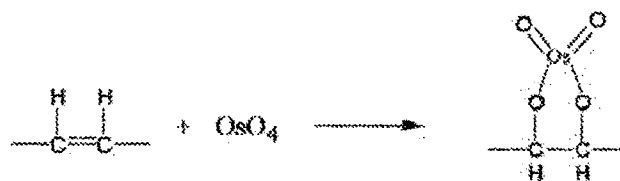
En referencia a la FIGURA 3A, se puede confirmar que en la imagen cartográfica EDS en la que se marcan los puntos de silicio detectados por la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, se distinguen claramente entre sí los materiales constituyentes del electrodo negativo para una pila secundaria expresados como un color oscuro y los poros expresados como un color más brillante. Como en la FIGURA 3B, es posible clasificar la imagen de la sección transversal de la muestra transversal del electrodo negativo extraída mediante el procesamiento de imágenes en las regiones superior, media e inferior. Además, es posible clasificar la imagen en un total de nueve regiones unitarias dividiendo por igual cada región, que se clasifica en superior, media e inferior, en tres partes en dirección vertical y analizar cuantitativamente los poros del electrodo negativo de una pila secundaria mediante el mismo.

Según la presente invención, el método incluye la tinción del aglutinante antes de la producción de la muestra transversal del electrodo. La tinción del aglutinante puede realizarse antes del llenado de los poros del electrodo para una pila secundaria con el polímero que incluye silicio, y también puede realizarse después del llenado de los poros del electrodo para una pila secundaria con el polímero que incluye silicio. Incluso cuando la muestra transversal del electrodo se observa con un microscopio electrónico de barrido, es posible distinguir el aglutinante, el material activo del electrodo, los poros y similares entre sí tiñendo el aglutinante.

En consecuencia, según una realización ejemplar de la presente invención, al teñir un aglutinante incluido en el electrodo para una pila secundaria, el aglutinante, el material activo del electrodo, los poros y similares pueden distinguirse claramente unos de otros, analizando así con mayor precisión los poros del electrodo para una pila secundaria.

Según una realización ejemplar de la presente invención, la tinción del aglutinante puede incluir la tinción del aglutinante con un material de tinción que incluya al menos uno de un compuesto de osmio y un compuesto de rutenio. A modo de ejemplo, puede utilizarse un óxido de osmio, como OsO_4 , como compuesto de osmio, y un óxido de rutenio, como RuO_4 , como compuesto de rutenio. Concretamente, cuando se utiliza butadieno a base de dieno como aglutinante incluido en el electrodo de una pila secundaria y se utiliza OsO_4 como material de tinción, el OsO_4 puede reaccionar con un doble enlace del butadieno y unirse a él como en la siguiente fórmula de reacción 1.

[R] [Fórmula de reacción 1]



Un componente de osmio incluido en el compuesto de osmio puede maximizar el efecto de contraste causado por la diferencia de número atómico, distinguiendo así claramente entre sí el aglutinante, los poros, el material activo del electrodo y similares del electrodo para una pila secundaria.

Según la presente invención, el método incluye: detectar un material de tinción en el aglutinante mediante una espectroscopia de rayos X de energía dispersiva; y calcular una proporción de área del aglutinante analizando una imagen en la que se mapean puntos del material de tinción detectados por la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva.

A continuación se describirá en detalle un caso en el que se utiliza OsO₄ como material de tinción.

Según una realización ejemplar de la presente invención, cuando se utiliza OsO₄ como material de tinción, es posible detectar el osmio teñido por la tinción del aglutinante utilizando la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, y extraer una imagen cartográfica EDS en la que se marcan los puntos del osmio detectado. A través de la imagen en la que se cartografían los puntos de osmio, es posible captar el área, la posición, la distribución y similares del aglutinante incluido en el electrodo para una pila secundaria. Por consiguiente, es posible confirmar con mayor exactitud la distribución, el tamaño, el número, la posición y similares de los poros presentes en el electrodo de una pila secundaria.

Según una realización ejemplar de la presente invención, el cálculo de la proporción de área del aglutinante mediante el análisis de la imagen en la que se mapean los puntos del material de tinción detectados por la espectroscopia de rayos X de dispersión de energía puede incluir el análisis cuantitativo de un área del aglutinante en cada porción del electrodo para una pila secundaria aplicando la imagen de mapeo EDS extraída por la espectroscopia de rayos X de dispersión de energía al procesamiento de imágenes. Además, es posible clasificar la sección transversal de la muestra transversal del electrodo producida a partir del electrodo para una pila secundaria en la porción superior, la porción media y la porción inferior, y calcular con precisión la proporción de área del aglutinante clasificando cada una de la porción superior, la porción media y la porción inferior en regiones unitarias más pequeñas.

La FIGURA 4A es una vista que ilustra una imagen de mapeo EDS para un aglutinante de la muestra transversal del electrodo negativo obtenida utilizando el EDS según una realización ejemplar de la presente invención, y la FIGURA 4B es una vista que ilustra una imagen extraída aplicando la imagen de mapeo EDS para el aglutinante de la muestra transversal del electrodo negativo al procesamiento de imágenes.

En referencia a la FIGURA 4A, se puede confirmar que en la imagen cartográfica EDS en la que se marcan los puntos de osmio detectados por la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, se distinguen claramente entre sí los materiales constituyentes del electrodo negativo para una pila secundaria expresados como un color oscuro y el aglutinante expresado como un color más brillante. Como se ilustra en la FIGURA 4B, es posible clasificar la imagen de la sección transversal de la muestra transversal del electrodo negativo extraída mediante el procesamiento de imágenes en las regiones superior, media e inferior. Además, es posible clasificar la imagen en un total de nueve regiones unitarias dividiendo cada región, que se clasifica en superior, media e inferior, en tres partes en dirección vertical y analizar cuantitativamente el área del aglutinante del electrodo negativo de una pila secundaria utilizando la misma.

En consecuencia, según la presente invención, la relación de área del aglutinante del electrodo para una pila secundaria puede analizarse cuantitativamente utilizando una imagen cartográfica extraída mediante la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva. En consecuencia, la distribución de los poros del electrodo para una pila secundaria puede captarse con mayor exactitud, y el rendimiento del electrodo para una pila secundaria y de una pila secundaria que incluya el mismo puede calcularse de antemano.

El método para medir una distribución de poros de un electrodo para una pila secundaria según una realización ejemplar de la presente invención puede aplicarse a un electrodo positivo y a un electrodo negativo para una pila secundaria.

En lo sucesivo, la presente invención se describirá con más detalle a través de Ejemplos. Los siguientes Ejemplos

se refieren a un electrodo negativo de los electrodos para una pila secundaria, y estos Ejemplos se proporcionan únicamente con fines ilustrativos, y no pretenden limitar el alcance de la presente invención.

Producción de la muestra transversal del electrodo negativo

Los siguientes ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 3 no forman parte de la presente invención. En

Ejemplo 1

Se preparó un electrodo negativo para una pila secundaria (fabricada por LG CHEM) y se preparó OsO_4 como material de tinción y polidimetilsiloxano (PDMS) como polímero que incluye silicio. El aglutinante del electrodo negativo para una pila secundaria se tiñó utilizando el OsO_4 preparado, y los poros del electrodo negativo para una pila secundaria se rellenaron con el PDMS impregnando el electrodo negativo para una pila secundaria en el PDMS preparado. A continuación, la superficie del electrodo negativo para una pila secundaria se recortó irradiando el electrodo negativo para una pila secundaria con un haz de iones de argón (Ar) focalizado utilizando un dispositivo de fresado de iones (IM 4000, fabricado por Hitachi, Ltd.) que irradia un haz de iones de argón, produciendo así una muestra transversal del electrodo negativo que tiene una sección transversal limpia. La irradiación con haz de iones de argón se realizó ajustando una corriente de descarga y una corriente de haz de iones a $400\text{ }\mu\text{A}$ y $130\text{ }\mu\text{A}$, respectivamente, y se llevó a cabo con un flujo de gas de $1\text{ cm}^3/\text{min}$ durante 3 horas.

Ejemplo 2

Se preparó un electrodo negativo para una pila secundaria, que es el mismo que el del ejemplo 1, y se produjo una muestra transversal del electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que los poros del electrodo negativo para una pila secundaria se rellenaron con polidimetilsiloxano en un estado en el que no se manchó un aglutinante del electrodo negativo para una pila secundaria.

Ejemplo comparativo 1

Se preparó un electrodo negativo para una pila secundaria, que es el mismo que el del ejemplo 1, y se produjo una muestra transversal del electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que un aglutinante del electrodo negativo para una pila secundaria se tiñó con OsO_4 , y los poros del electrodo negativo para una pila secundaria se rellenaron con un polímero que incluía epoxi.

Ejemplo comparativo 2

Se preparó un electrodo negativo para una pila secundaria, que es el mismo que el del ejemplo 1, y se produjo una muestra transversal del electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que no se tiñó un aglutinante del electrodo negativo para una pila secundaria, y los poros del electrodo negativo para una pila secundaria no se rellenaron con un polímero que incluyera silicio.

Ejemplo comparativo 3

Se preparó un electrodo negativo para una pila secundaria, que es el mismo que el del ejemplo 1, y se produjo una muestra transversal del electrodo negativo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que no se tiñó un aglutinante del electrodo negativo para una pila secundaria, y los poros del electrodo negativo para una pila secundaria se rellenaron con un polímero que incluía epoxi.

Análisis fotográfico SEM del electrodo negativo de la pila secundaria

Las muestras transversales del electrodo negativo producidas en los Ejemplos 1 y 2 y en los Ejemplos comparativos 1 a 3 se observaron con un microscopio electrónico de barrido (SU8020, fabricado por Hitachi, Ltd.), y se capturaron las fotografías SEM de las mismas.

La FIGURA 5A es una fotografía de microscopio electrónico de barrido (SEM) de la muestra transversal del electrodo negativo producida en el Ejemplo 1, la FIGURA 5B es una fotografía de SEM de la muestra transversal del electrodo negativo producida en el Ejemplo 2, la FIGURA 5C es una fotografía de SEM de la muestra transversal del electrodo negativo producida en el Ejemplo comparativo 1, la FIGURA 5D es una fotografía de SEM de la muestra transversal del electrodo negativo producida en el Ejemplo comparativo 2, y la FIGURA 5E es una fotografía de SEM de la muestra transversal del electrodo negativo producida en el Ejemplo comparativo 3.

En referencia a las FIGURAS 5A y 5B, se confirmó que los materiales constituyentes del electrodo negativo para una pila secundaria, como un material activo presente en diferentes planos focales en el fondo del poro, no se observaban porque los poros de los electrodos negativos para una pila secundaria según los Ejemplos 1 y 2 estaban impregnados en el PDMS, y como resultado, los materiales constituyentes del electrodo negativo para una pila secundaria y los poros se distinguían claramente entre sí. Además, en referencia a la FIGURA 5A, se pudo

observar que en el caso del Ejemplo 1 en el que el aglutinante del electrodo negativo para una pila secundaria se tiñó utilizando OsO_4 , los materiales constituyentes del electrodo negativo para una pila secundaria, el aglutinante y los poros se distinguieron claramente entre sí y, como resultado, los poros se pudieron confirmar con mayor exactitud.

Por el contrario, en referencia a la FIGURA 5D, se confirmó que en el caso del Ejemplo comparativo 2 en el que los poros del electrodo negativo para una pila secundaria no estaban impregnados con un polímero que incluía silicio, los materiales constituyentes del electrodo negativo para una pila secundaria, como un material activo presente en diferentes planos focales en el fondo del poro, se observaban juntos mediante una profundidad focal profunda de un microscopio electrónico de barrido y, como resultado, era difícil distinguir los materiales constituyentes del electrodo negativo para una pila secundaria y los poros entre sí. Además, se confirmó que en el caso del ejemplo comparativo 2, el aglutinante no estaba teñido y, como resultado, era difícil distinguir entre sí los materiales constituyentes del electrodo negativo, los poros y el aglutinante.

En referencia a las FIGURAS 5C y 5E, se pudo confirmar que en el caso de los Ejemplos comparativos 1 y 3 en los que los poros del electrodo negativo para una pila secundaria se rellenaron con un polímero que incluía epoxi, los poros y el material activo del electrodo negativo no se distinguían fácilmente entre sí, en comparación con los Ejemplos 1 y 2 en los que los poros se impregnaron en el PDMS. Además, por la diferencia, puede verse que cuando a las fotografías SEM de los Ejemplos 1 y 2 y de los Ejemplos comparativos 1 y 3 se les aplica el procesamiento de imágenes, los poros y el material activo del electrodo negativo pueden distinguirse más claramente entre sí en comparación con los Ejemplos 1 y 2.

Por consiguiente, según un ejemplo que no forma parte de la presente invención, es posible distinguir claramente los poros y los materiales constituyentes negativos del electrodo entre sí rellenando los poros del electrodo para una pila secundaria con un polímero que incluya silicio, y distinguir claramente un aglutinante del electrodo para una pila secundaria tiñendo el aglutinante, confirmando así con mayor precisión los poros del electrodo para una pila secundaria.

Análisis de poros del electrodo negativo para batería secundaria

A partir de la muestra transversal del electrodo negativo producida en el ejemplo 1, se detectaron los componentes de silicio del PDMS que rellena los poros del electrodo negativo para una pila secundaria y los componentes de osmio de un material de tinción de OsO_4 que tiñe el aglutinante del electrodo negativo para una pila secundaria, utilizando un espectroscopio de rayos X de energía dispersiva acoplado a un microscopio electrónico de barrido (SU8020, fabricado por Hitachi, Ltd.). A continuación, se extrajeron imágenes cartográficas EDS en las que se marcaron los puntos del silicio y el osmio detectados. A continuación, se extrajeron imágenes para analizar cuantitativamente los poros aplicando las imágenes de mapeo EDS extraídas al procesamiento de imágenes. En este caso, como espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, se utilizó una espectroscopia de rayos X de energía dispersiva con una resolución energética de 5,9 keV o más y 136 keV o menos y un límite de detección mínimo de 0,1 en peso %.

A partir de la muestra transversal del electrodo negativo producida en el ejemplo 2, se detectaron los componentes de silicio del PDMS que rellenan los poros del electrodo negativo para una pila secundaria y se extrajo una imagen cartográfica EDS en la que se marcaron los puntos del silicio detectado, mediante la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva. A continuación, se extrajo una imagen para analizar cuantitativamente los poros aplicando la imagen cartográfica EDS extraída al procesamiento de imágenes.

La FIGURA 6A es un conjunto de vistas que ilustran las imágenes de mapeo EDS de las muestras transversales de electrodo negativo según los Ejemplos 1 y 2 obtenidas mediante el EDS, y la FIGURA 6B ilustra imágenes extraídas aplicando las imágenes de mapeo EDS de las muestras transversales de electrodo negativo según los Ejemplos 1 y 2 al procesamiento de imágenes.

En referencia a la FIGURA 6A, se pudo confirmar que en el caso del Ejemplo 1, los poros, el material activo del electrodo negativo y el aglutinante se distinguían claramente entre sí en la muestra transversal del electrodo negativo, y se confirmó que en el caso del Ejemplo 2, el aglutinante no estaba teñido y, como resultado, sólo se podían distinguir entre sí los poros y el material activo del electrodo negativo. Además, como se ilustra en la FIGURA 6B, las imágenes de la sección transversal de la muestra transversal del electrodo negativo extraídas mediante el procesamiento de imágenes pueden clasificarse en las regiones superior, media e inferior, y la imagen se clasificó en un total de nueve regiones unitarias dividiendo cada región, que se clasificó en las regiones superior, media e inferior, en tres partes en dirección vertical, analizando así cuantitativamente los poros de un electrodo negativo para una pila secundaria.

La siguiente Tabla 1 describe una porosidad que muestra la distribución de los poros presentes en cada área de las 9 regiones unitarias del electrodo negativo para una pila secundaria producida en el Ejemplo 1 y la proporción del material activo del electrodo negativo y la región aglutinante, y la siguiente Tabla 2 describe la porosidad de cada área de las 9 regiones unitarias del electrodo negativo para una pila secundaria producida en el Ejemplo 2.

[Tabla 1]

Región	Superior			Medio			Bajo			Promedio
Región de la unidad	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Material activo del electrodo negativo (%)	65,1	59,6	57,2	61,0	58,7	60,3	59,8	54,4	57,4	59,3
Aglutinante (%)	0,7	2,1	2,0	2,5	1,7	3,1	1,1	1,4	1,3	1,8
Porosidad (%)	34,2	38,3	40,8	36,5	39,6	36,6	39,1	44,2	41,3	38,9

[Tabla 2]

Región	Superior			Medio			Bajo			Promedio
Región de la unidad	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Material activo del electrodo negativo (%)	65,7	58,8	56,4	61,3	57,3	60,7	60,8	54,6	57,2	59,2
Porosidad (%)	34,3	41,2	43,6	38,7	42,7	39,3	39,2	45,4	42,8	40,8

5 En referencia a las tablas 1 y 2, se puede observar que la distribución de los poros del electrodo negativo para una pila secundaria se pudo confirmar con mayor exactitud en el ejemplo 1, en el que los poros se impregnaron en el PDMS y el aglutinante se tiñó con OsO_4 , en comparación con el ejemplo 2, en el que el aglutinante no se tiñó. Concretamente, se pudo confirmar que en el caso del ejemplo 1 en el que el aglutinante estaba teñido, los poros y el material activo del electrodo negativo se distinguían del aglutinante y, como resultado, la porosidad en una región unitaria era menor que en el ejemplo 2 y, en consecuencia, se pudo comprobar que la porosidad del electrodo negativo para una pila secundaria se podía confirmar con mayor exactitud.

10 Por consiguiente, según una realización ejemplar de la presente invención, es posible analizar cuantitativamente los poros, el material activo y el aglutinante presentes en el electrodo para una pila secundaria, prediciendo así el rendimiento de una pila secundaria en la que se utiliza un electrodo para una pila secundaria.

REIVINDICACIONES

1. Método para medir una distribución de poros en un electrodo para una pila secundaria, que comprende:

- 5 preparar un electrodo para una pila secundaria que comprenda un material activo para el electrodo, un aglutinante y un material conductor;
rellenar los poros del interior del electrodo para una pila secundaria con un polímero que comprenda silicio impregnando el polímero que comprenda silicio en el electrodo para una pila secundaria;

caracterizado por:

- 10 teñir el aglutinante con un material de tñido antes de producir una muestra transversal del electrodo irradiando el electrodo para una pila secundaria con un haz de iones de un dispositivo de fresado de iones;
detectar el material de tñin en el aglutinante y el silicio presente en la muestra de la seccin transversal del electrodo mediante una espectroscopia de rayos X de energa dispersiva; y
15 calcular una relacin de rea del aglutinante y confirmar una distribucin de poros analizando una imagen en la que se mapean puntos del material de tñin y puntos de silicio detectados por la espectroscopia de rayos X de energa dispersiva,
en el que la espectroscopia de rayos X de energa dispersiva tiene una resolucin energtica igual o superior a 5,9 keV e igual o inferior a 136 keV y un lmite de deteccin mnimo de 0,1 % en peso.

2. El mtodo de acuerdo con la reivindicacin 1, en el que el polímero que comprende silicio comprende uno o ms seleccionados del grupo que consiste en polidimetilsiloxano, polisiloxano, polisilano y polisilazano.

3. El mtodo de acuerdo con la reivindicacin 1, el material de tñin comprende al menos uno de un compuesto de osmio y un compuesto de rutenio.

4. El mtodo de acuerdo con la reivindicacin 1, en el que el haz de iones es un haz de iones de argn.

5. El mtodo de acuerdo con la reivindicacin 1, en el que una corriente del haz de iones del dispositivo de fresado iónico es de 100 μ A a 250 μ A.

6. El mtodo de acuerdo con la reivindicacin 1, en el que una corriente de descarga del dispositivo de fresado iónico es de 250 μ A a 450 μ A o inferior.

DIBUJOS

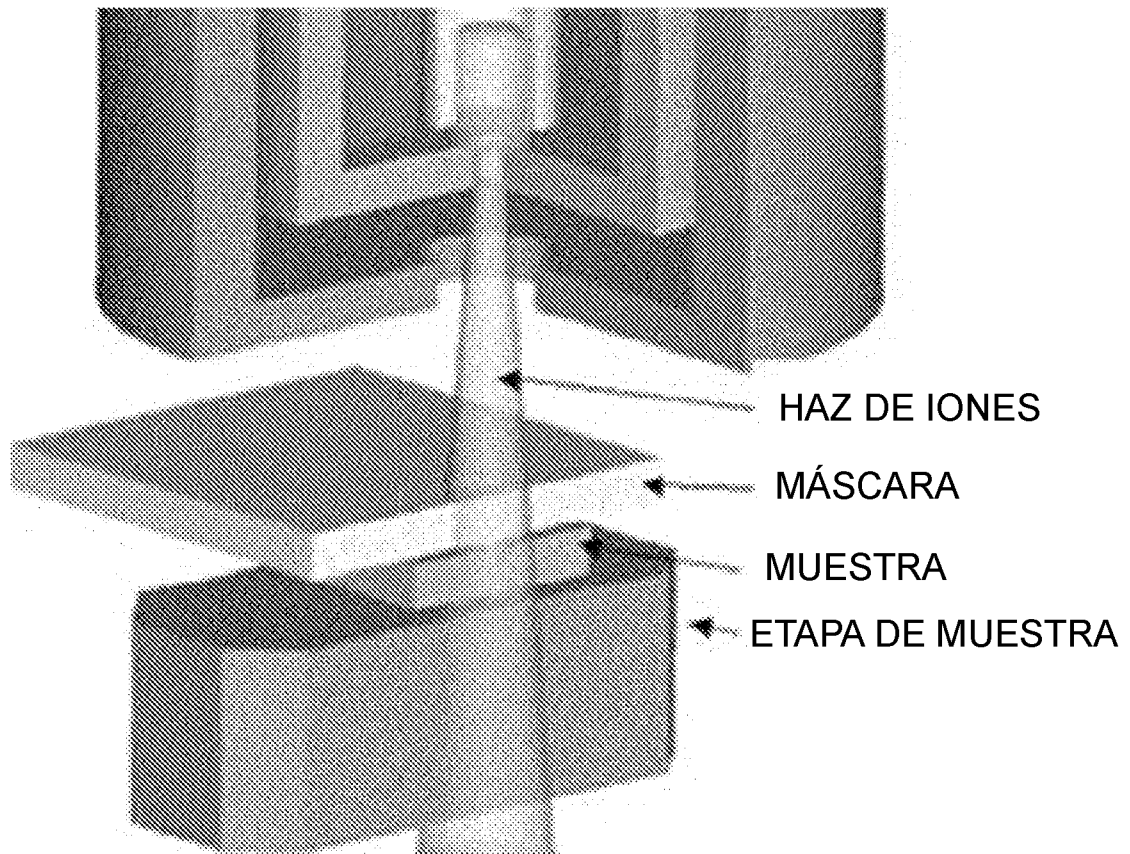
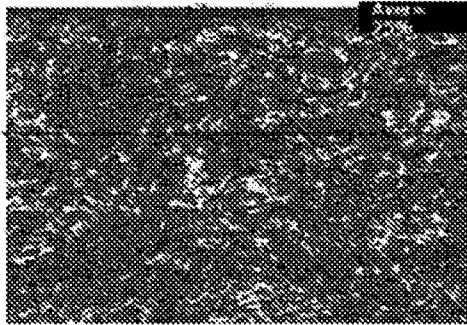


Figura 1

ELECTRODO NEGATIVO 1:

PORCIÓN SUPERIOR CON POROSIDAD
SIMILAR



PORCIÓN
SUPERIOR

PORCIÓN
INFERIOR

ELECTRODO NEGATIVO 2:

PORCIÓN SUPERIOR DE ALTA
POROSIDAD Y PORCIÓN INFERIOR DE
BAJA POROSIDAD

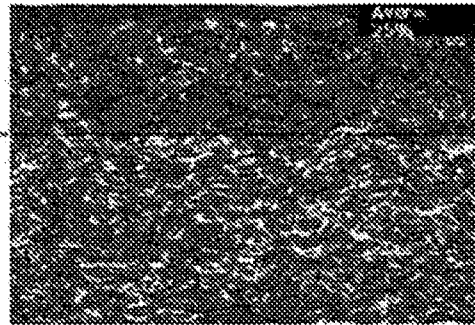


Figura 2A

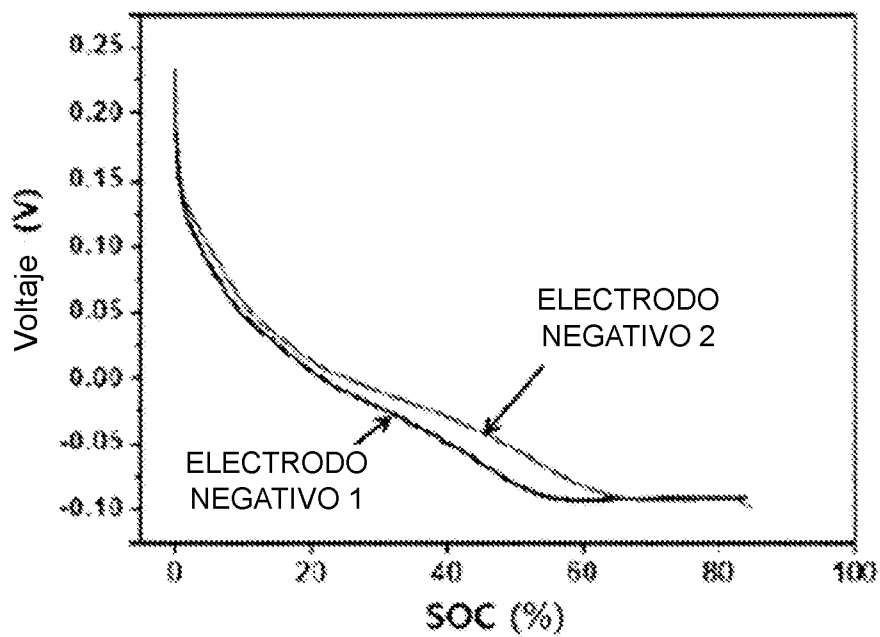


Figura 2B

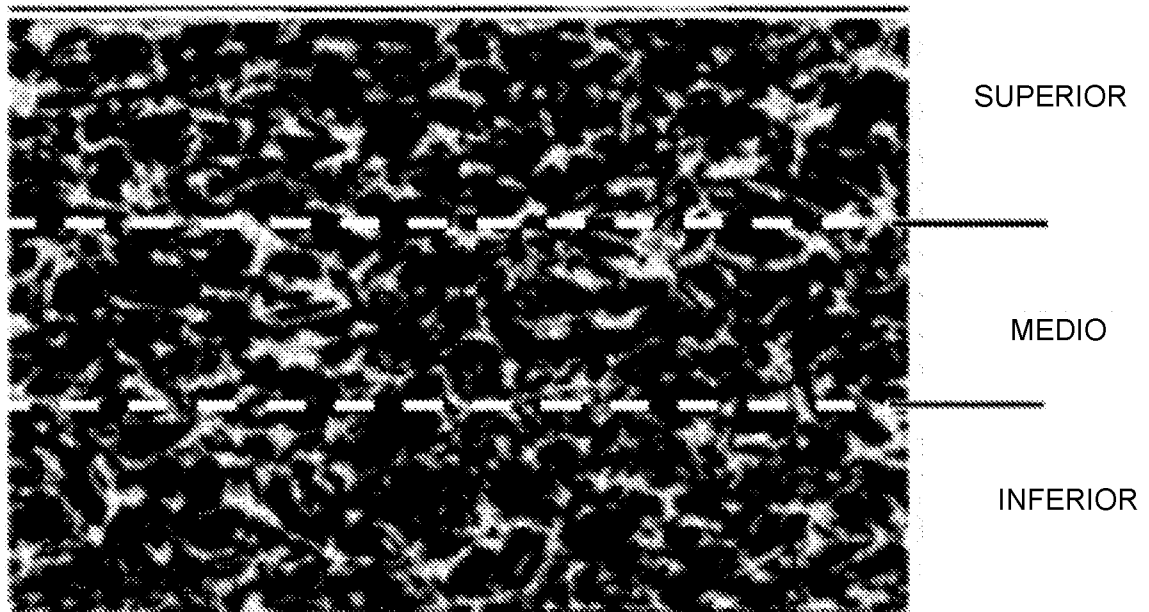


Figura 3A

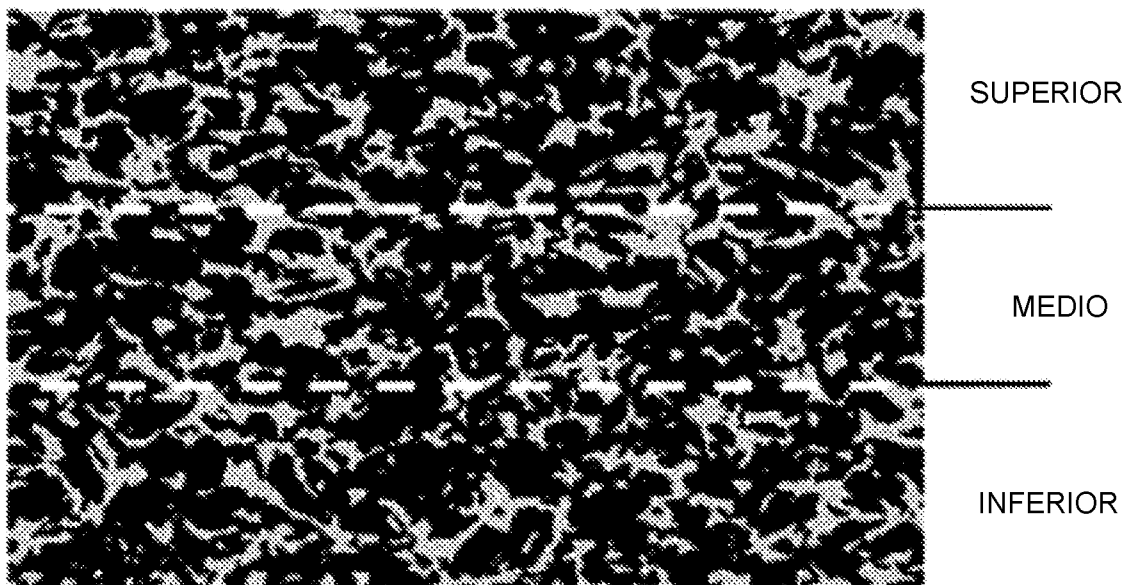


Figura 3B

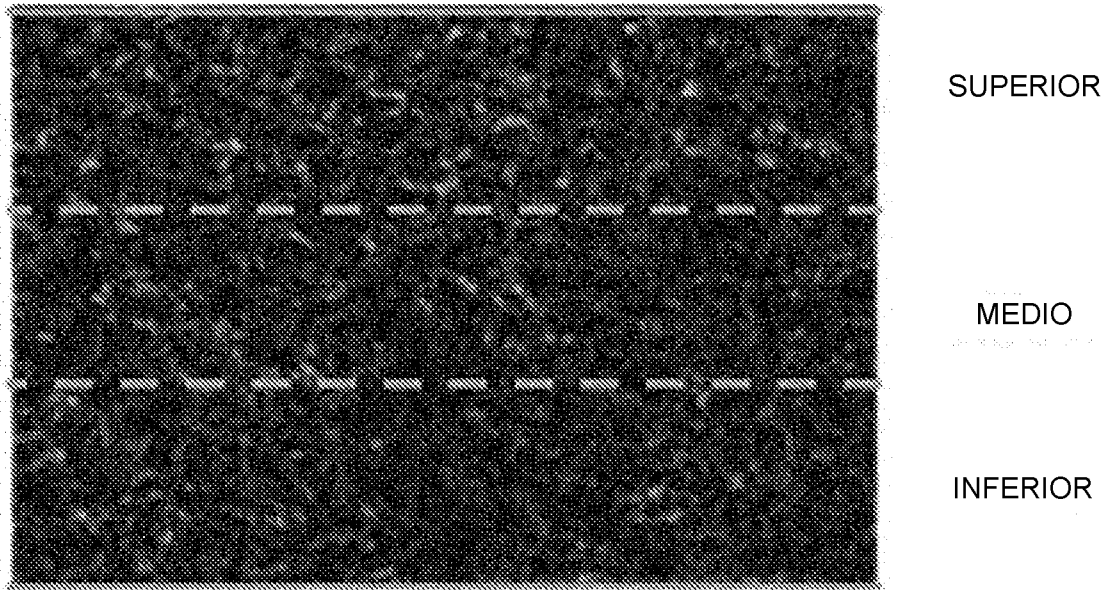


Figura 4A

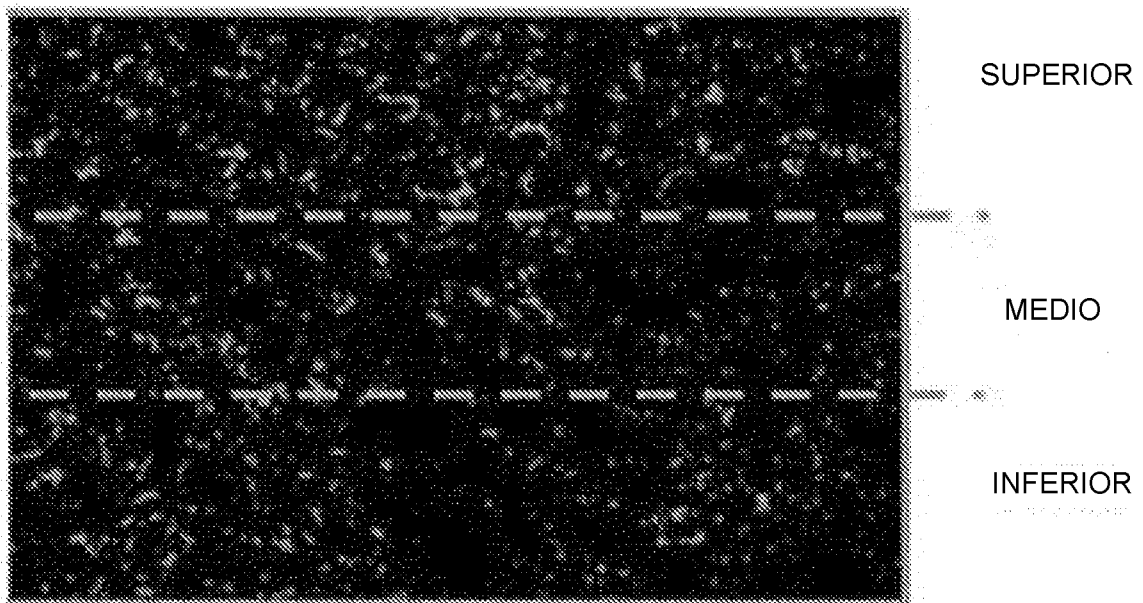
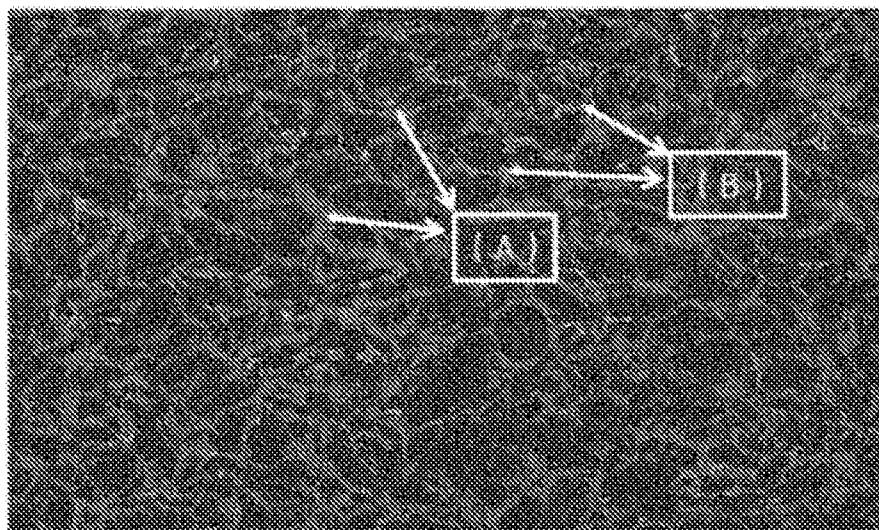
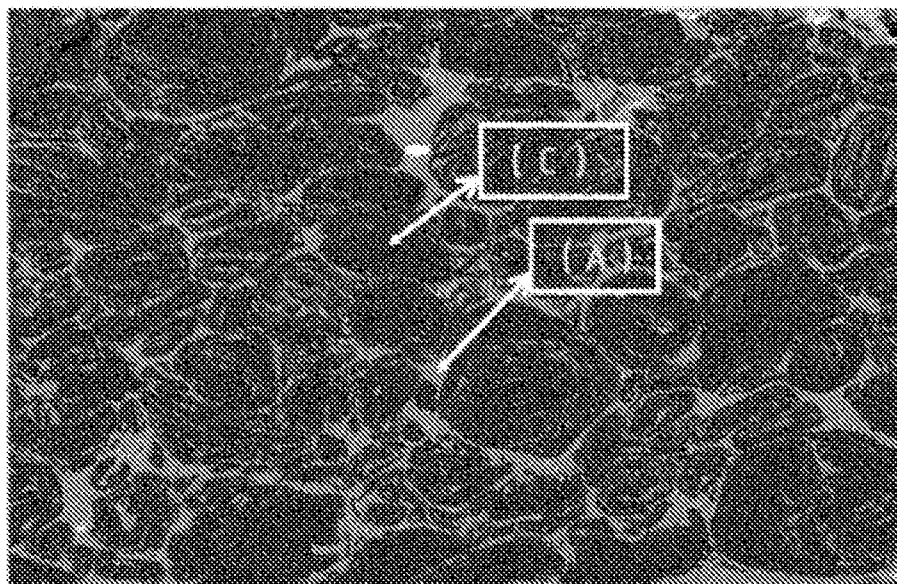


Figura 4B



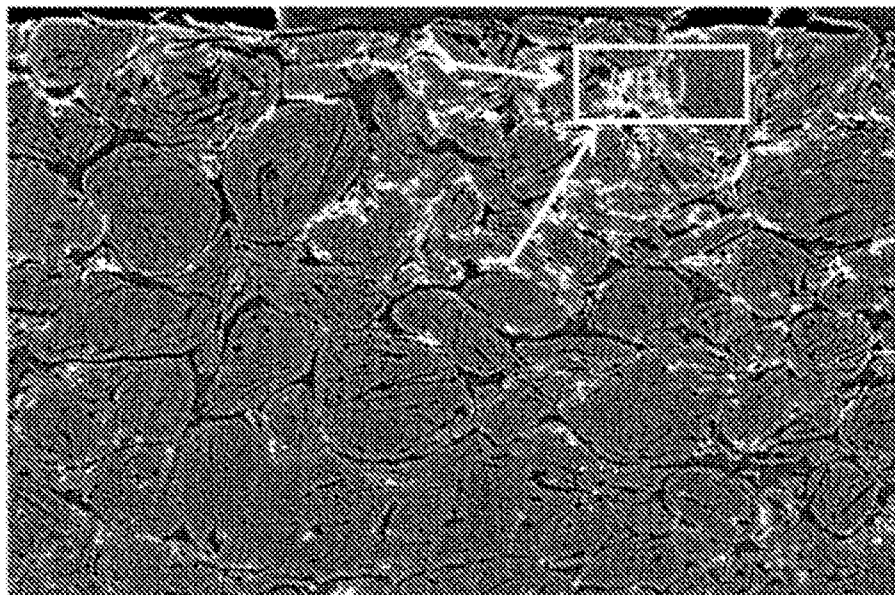
(A) : PORO
(B) : AGLUTINANTE

Figura 5A



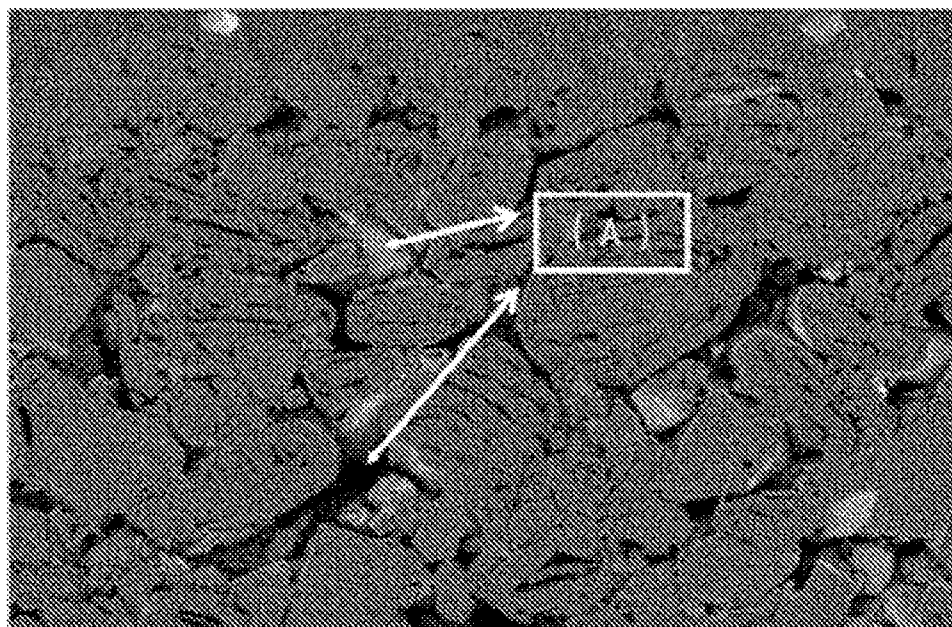
(A) : PORO
(C) : MATERIAL ACTIVO

Figura 5B



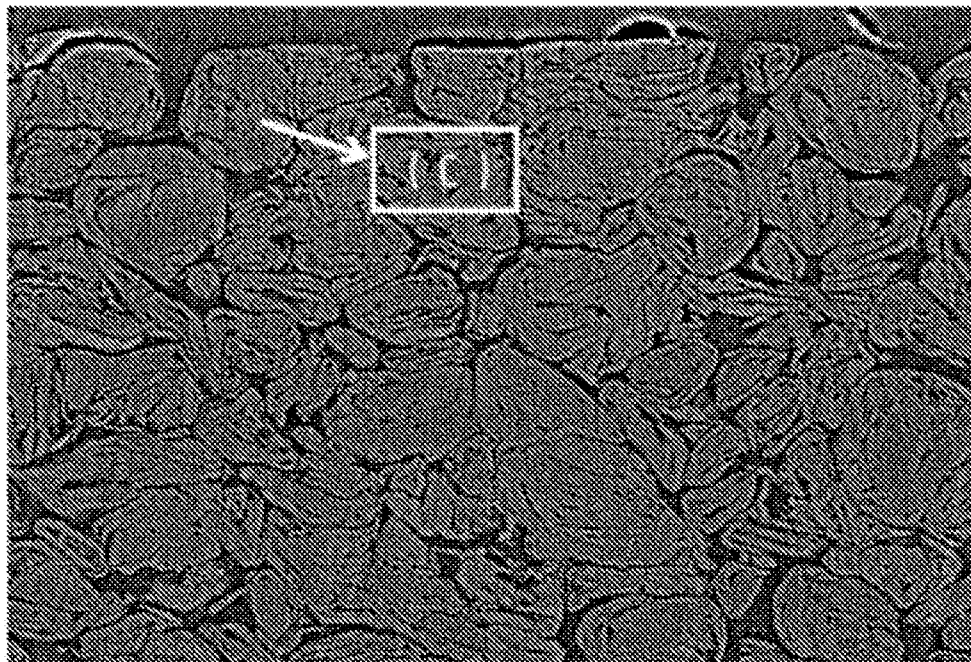
(B) : AGLUTINANTE

Figura 5C



(A) : REGIÓN POROSA PERO OBSERVADA COMO MATERIAL ACTIVO

Figura 5D



(C) : MATERIAL ACTIVO

Figura 5E

EJEMPLO 1

EJEMPLO 2

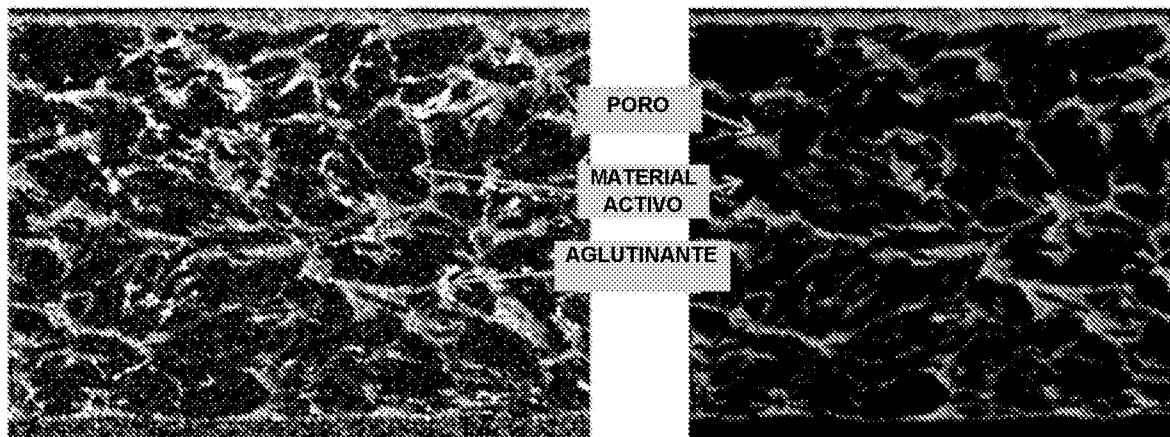


Figura 6A

EJEMPLO 1

EJEMPLO 2

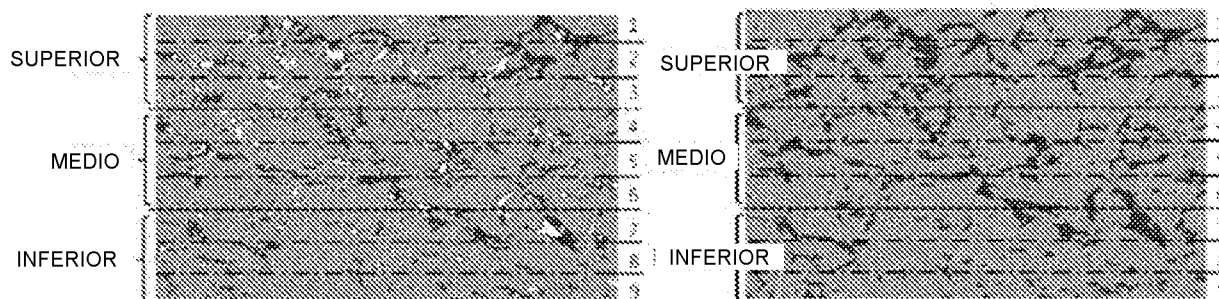


Figura 6B