

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 013 384**

51 Int. Cl.:

H01M 4/139 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

G01N 27/04 (2006.01)

G01N 29/34 (2006.01)

G01N 29/44 (2006.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/48 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.09.2018** **PCT/KR2018/011008**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.03.2019** **WO19059619**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2018** **E 18859308 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.01.2025** **EP 3686967**

54 Título: **Método para diseñar un electrodo para una batería secundaria de litio y método para fabricar un electrodo para una batería secundaria de litio que comprende el mismo**

30 Prioridad:

19.09.2017 KR 20170120604

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.04.2025

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.00%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR

72 Inventor/es:

PARK, JI HYE;
OH, SONG TAEK y
KIM, JEONG GIL

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 3 013 384 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 diseñar un electrodo para una batería secundaria de litio y método para fabricar un electrodo para una batería secundaria de litio que comprende el mismo

Campo técnico

Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para diseñar un electrodo para una batería secundaria de litio y a un método para fabricar un electrodo para una batería secundaria de litio que comprende el mismo, y más específicamente, a un método para diseñar un electrodo para una batería secundaria de litio que comprende medir la conductividad eléctrica de un electrodo con una corriente alterna para determinar si se ha formado de manera adecuada un trayecto eléctrico en el electrodo, y a un método para fabricar un electrodo para una batería secundaria de litio que comprende el mismo.

Antecedentes de la técnica

A medida que el desarrollo tecnológico y la demanda de dispositivos móviles han aumentado, la demanda de baterías secundarias como fuente de energía ha aumentado rápidamente. Entre tales baterías secundarias, las baterías secundarias de litio que tienen alta densidad de energía y potencial de funcionamiento, larga duración de la vida útil por ciclo y baja tasa de autodescarga se han comercializado y usado ampliamente.

En los últimos años, debido al creciente interés por cuestiones medioambientales, se han realizado muchos estudios sobre vehículos eléctricos (VE) y vehículos híbridos eléctricos (VHE) que pueden sustituir a los vehículos que usan combustibles fósiles, tales como vehículos de gasolina y vehículos diésel, que son una de las principales causas de contaminación del aire. Como fuente de alimentación de tales vehículos eléctricos (VE) y vehículos híbridos eléctricos (VHE), se usan principalmente las baterías secundarias de níquel-metal de hidrógeno (NI-MH). Sin embargo, se ha realizado activamente investigación sobre baterías secundarias de litio de alta densidad de energía, alto tensión de descarga y estabilidad de salida, algunas de las cuales están disponibles comercialmente.

En general, una batería secundaria de litio tiene una estructura en la que un conjunto de electrodos se impregna con un electrolito de litio, el conjunto que comprende un electrodo positivo que contiene un óxido de litio-metal de transición como material activo de electrodo, un electrodo negativo que contiene un material activo a base de carbono, y un separador. Una batería secundaria de litio de este tipo tiene una composición no acuosa. Un electrodo se fabrica generalmente recubriendo una lámina metálica con una suspensión de electrodo, y la suspensión de electrodo se prepara mezclando una mezcla de electrodo en un disolvente tal como N-metilpirrolidona, estando compuesta la mezcla de electrodo por un material activo de electrodo para almacenar energía, un agente conductor para impartir conductividad eléctrica, y un aglutinante para unir el material activo de electrodo y el agente conductor a una lámina de electrodo y proporcionar una fuerza de unión entre los mismos. En este caso, como material activo de electrodo positivo, se usan principalmente óxido a base de litio-cobalto, un óxido de litio-manganeso, un óxido a base de litio-níquel, un óxido complejo de litio, y similares, y como material activo de electrodo negativo, se usa principalmente un material a base de carbono.

En general, un agente conductor se añade a una mezcla de electrodo positivo y una mezcla de electrodo negativo para mejorar la conductividad eléctrica de un material activo. En particular, puesto que un óxido de litio-metal de transición usado como material activo de electrodo positivo tiene baja conductividad eléctrica, un agente conductor se añade esencialmente a una mezcla de electrodo positivo.

La conductividad eléctrica de un electrodo varía dependiendo del contenido de un agente conductor y un aglutinante contenido en una mezcla de electrodo de una batería secundaria de litio. Además, dependiendo del tipo y la forma del agente conductor usado, varía la salida de una batería secundaria de litio.

Por consiguiente, existe la necesidad de ajustar de manera variable el contenido, el tipo, y similares de un material activo, un agente conductor, y un aglutinante según las propiedades de una batería secundaria de litio que va a fabricarse, y para evaluar de manera más precisa el efecto del ajuste, una celda de batería secundaria célula debe fabricarse directamente para evaluar las propiedades de salida y similares. Sin embargo, la fabricación de una celda de batería secundaria tiene el problema de que se acompañan operaciones que consumen mucho tiempo y costes.

Por consiguiente, existe la necesidad de desarrollar un método para diseñar un electrodo para una batería secundaria de litio que sea capaz de determinar fácilmente el contenido óptimo de un agente conductor identificando si está suficientemente formado o no un trayecto eléctrico en un electrodo cuando se compara con la fabricación de una celda de batería secundaria, y un método para fabricar un electrodo para una batería secundaria de litio usando el mismo.

El documento de patente 1 (US 2015/0311533 A1) describe un método de producción de una suspensión de

electrones para un electrodo positivo para una batería secundaria de litio, incluyendo amasar un material de carbono como material electroconductor y un disolvente para dar una dispersión.

5 El documento de patente 2 (US 2013/0209893 A1) divulga un material híbrido orgánico de nanopartículas que contiene una corona polimérica orgánica que tiene un peso molecular en un intervalo de 100-50.000 g/mol, en el que la corona polimérica orgánica está unida covalentemente a un núcleo de nanopartículas inorgánico.

Divulgación de la invención

10 Problema técnico

Un aspecto de la presente invención proporciona un método para diseñar un electrodo para una batería secundaria de litio capaz de determinar si un trayecto eléctrico en un electrodo se ha formado de manera adecuada midiendo la conductividad eléctrica del electrodo con una corriente alterna, y un método para fabricar un electrodo para una
15 batería secundaria de litio que comprende determinar la composición de un electrodo para una batería secundaria de litio usando el mismo.

Solución técnica

20 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un método para diseñar un electrodo para una batería secundaria que comprende: (1) fabricar una pluralidad de electrodos que comprende cada uno un material activo, un aglutinante, y un agente conductor, y que tiene un contenido diferente de únicamente el agente conductor entre sí; (2) aplica una corriente alterna a cada uno de la pluralidad de electrodos fabricados anteriormente mientras se
25 cambia la frecuencia y usando espectrómetro dieléctrico de banda ancha (BDS) para medir la conductividad de cada uno de los electrodos; (3) identificar la frecuencia específica (Fc) en un punto en el que la conductividad de cada uno de los electrodos cambia de una conductividad de CC a una conductividad de CA; y (4) comparar la frecuencia específica (Fc) con una frecuencia de referencia preestablecida (Fr) de 10^7 Hz para determinar el contenido del agente conductor contenido en un electrodo correspondiente a un caso en el que la desviación entre la frecuencia de referencia (Fr) y la frecuencia específica (Fc) está dentro de una desviación de referencia de 3×10^6 Hz, como un
30 valor adecuado.

Además, según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para fabricar un electrodo para una batería secundaria de litio que comprende determinar la composición de un electrodo según el método de diseño.

35 Efectos ventajosos

Un método para diseñar un electrodo para una batería secundaria según la presente invención comprende usar un espectrómetro dieléctrico de banda ancha para observar el comportamiento de la conductividad eléctrica de un electrodo para una batería secundaria de litio, establecer un método para determinar si un trayecto eléctrico se
40 forma de manera adecuada en el electrodo usando datos obtenidos mediante el mismo, y determinar el contenido de un agente conductor incluido en el electrodo usando el mismo. Por tanto, es posible determinar la composición del electrodo de una manera simple sin un procedimiento de fabricación de una batería secundaria de litio para confirmar el rendimiento del electrodo.

45 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un gráfico para ilustrar un estado en el que la conductividad eléctrica de un electrodo cambia de una conductividad de CC a una conductividad de CA según una frecuencia;

50 la figura 2 es una vista que muestra el resultado de medir la resistencia a la transferencia de masa a una frecuencia específica de los electrodos positivos fabricados en el ejemplo 1;

la figura 3 es una vista que muestra el resultado de medir la resistencia a la transferencia de masa a una frecuencia específica de los electrodos positivos fabricados en el ejemplo 2;

55 la figura 4 es una vista que muestra el resultado de medir la resistencia a la transferencia de masa a una frecuencia específica de los electrodos positivos fabricados en el ejemplo 3; y

60 la figura 5 es una vista que muestra el resultado de medir la resistencia a la transferencia de masa a una frecuencia específica de los electrodos positivos fabricados en el ejemplo 3.

Modo para llevar a cabo la invención

65 A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle la presente invención para facilitar la comprensión de la presente invención.

Se entenderá que las expresiones o los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como el significado definido en los diccionarios usados habitualmente. Se entenderá además que las expresiones o los términos deben interpretarse como que tienen un significado consecuente con su significado en el contexto de la técnica relevante y la idea técnica de la invención, basándose en el principio de que un inventor puede definir de manera adecuada el significado de las expresiones o los términos para explicar mejor la invención.

Un método para diseñar un electrodo para una batería secundaria según la presente invención comprende: (1) fabricar una pluralidad de electrodos que comprende cada uno un material activo, un aglutinante, y un agente conductor, y que tiene un contenido diferente de únicamente el agente conductor entre sí; (2) aplicar una corriente alterna a cada uno de la pluralidad de electrodos fabricados anteriormente mientras se cambia la frecuencia y usando un espectrómetro dieléctrico de banda ancha (BDS) para medir la conductividad de cada uno de los electrodos; (3) identificar una frecuencia específica (F_c) en un punto en el que la conductividad de cada uno de los electrodos cambia de una conductividad de CC a una conductividad de CA; y (4) comparar la frecuencia específica (F_c) con una frecuencia de referencia preestablecida (F_r) de 10^7 Hz para determinar el contenido del agente conductor contenido en un electrodo correspondiente a un caso en el que la desviación entre la frecuencia de referencia (F_r) y la frecuencia específica (F_c) está dentro de una desviación de referencia de 3×10^6 Hz, como valor adecuado.

El método para diseñar un electrodo para una batería secundaria de la presente invención es proporcionar una manera que puede determinar si un agente conductor contenido en un electrodo para una batería secundaria de litio ha formado o no un trayecto eléctrico suficiente en el electrodo únicamente midiendo la conductividad del electrodo usando un espectrómetro dieléctrico de banda ancha (BDS) sin fabricar una batería que contenga el electrodo para medir la resistencia del mismo.

El método para diseñar un electrodo para una batería secundaria según la presente invención en primer lugar comprende (1) fabricar una pluralidad de electrodos que comprende cada uno un material activo, un aglutinante, y un agente conductor, y que tiene un contenido diferente de únicamente el agente conductor entre sí.

En la etapa (1), para determinar un contenido adecuado del agente conductor contenido en un electrodo, puede realizarse un procedimiento de fabricación de electrodos que tienen contenidos diferentes del agente conductor, teniendo los electrodos, por ejemplo, el mismo tipo de material activo y aglutinante, pero contenidos diferentes de agente conductor en toda la suspensión de electrodo.

Cada uno de los electrodos en la etapa (1) puede comprender un material conductor adicional distinto del agente conductor, y cuando cada uno de los electrodos comprende un material conductor adicional distinto del agente conductor, la conductividad del electrodo, es decir, el estado de conexión eléctrica puede cambiarse debido al material conductor. En este momento, la pluralidad de electrodos en la etapa (1) pueden fabricarse variando el contenido del agente conductor y el material conductor.

El electrodo puede fabricarse mediante un método de fabricación típico de un electrodo. Por ejemplo, el electrodo puede fabricarse a través de etapas de preparación de una suspensión de material activo que contiene un material activo, un aglutinante, y un agente conductor, aplicar la suspensión de material activo preparada sobre una lámina metálica, y luego secar y prensar con rodillos la misma.

En la etapa (2), usando un espectrómetro dieléctrico de banda ancha (BDS), la conductividad de cada uno de los electrodos se mide aplicando una corriente alterna a cada uno de la pluralidad de electrodos fabricados anteriormente mientras se cambia la frecuencia.

En la etapa (2), la conductividad se mide aplicando una corriente alterna a un electrodo usando un espectrómetro dieléctrico de banda ancha. La medición de la conductividad de un electrodo en la etapa (2) comprende una etapa de observar el cambio en la conductividad del electrodo según el cambio en la corriente alterna. Específicamente, midiendo la conductividad de un electrodo mientras se aumenta la frecuencia de la corriente alterna en un determinado intervalo, se obtiene el valor de conductividad eléctrica del electrodo correspondiente a la frecuencia de la corriente alterna.

En la etapa (3), se identifica una frecuencia específica (F_c) en un punto en el que la conductividad de los electrodos cambia de una conductividad de CC a una conductividad de CA.

Cuando la conductividad del electrodo se mide aplicando una corriente alterna mientras se aumenta la frecuencia de la misma en un determinado intervalo usando el espectrómetro dieléctrico de banda ancha, la conductividad medida se cambia de una conductividad de CC a una conductividad de CA después de un determinado valor de frecuencia.

Tal como se muestra en la figura 1, midiendo la conductividad del electrodo según el cambio en la frecuencia, puede identificarse la frecuencia en un punto en el que la conductividad de CC se cambia a la conductividad de CA, y en el método para diseñar un electrodo para una batería secundaria de litio, la frecuencia de corriente alterna en el punto en el que la conductividad del electrodo se cambia de la conductividad de CC a la conductividad de CA se define

como la frecuencia específica (Fc).

En la etapa (4), comparando la frecuencia específica (Fc) identificada con una frecuencia de referencia preestablecida (Fr) de 10^7 Hz, puede realizarse una etapa de determinar el contenido de un agente conductor contenido en el electrodo correspondiente a un caso en el que la desviación entre la frecuencia de referencia (Fr) y la frecuencia específica (Fc) está dentro de una desviación de referencia de 3×10^6 Hz como un valor adecuado.

Cuando hay una pluralidad de electrodos correspondiente al caso en el que la desviación entre la frecuencia de referencia (Fr) de 10^7 Hz y la frecuencia específica (Fc) está dentro de una desviación de referencia de 3×10^6 Hz, es posible determinar el contenido del agente conductor contenido en un electrodo que tiene una menor frecuencia específica (Fc) para que sea un valor óptimo.

La conductividad de un electrodo para una batería secundaria tiene un valor diferente dependiendo de la conectividad eléctrica en el electrodo que se cambia según la distribución de un agente conductor en el electrodo. Cuando se aumenta el contenido de un agente conductor en un electrodo, se aumenta la conductividad del electrodo. Sin embargo, la resistencia a la transferencia de masa no se disminuye adicionalmente después de alcanzar un determinado nivel. Por consiguiente, si el contenido del agente conductor puede determinarse en el momento en el que la resistencia a la transferencia de masa no se disminuye adicionalmente, sino que se mantiene constante a pesar del aumento en el contenido del agente conductor, el contenido del agente conductor en ese punto corresponde a un contenido óptimo del agente conductor contenido en el electrodo.

Cuando se aumenta adicionalmente el contenido del agente conductor en el electrodo, puede aumentarse de manera continua la conductividad del electrodo y la frecuencia específica (Fc) del punto en el que la conductividad del electrodo se cambia de la conductividad de CC a la conductividad de CA puede tener un valor incluso mayor. Sin embargo, a diferencia del aumento en la conductividad del electrodo, resistencia a la transferencia de masa del electrodo no se disminuye adicionalmente cuando el contenido del agente conductor supera un determinado grado. Por consiguiente, cuando el agente conductor está contenido en exceso en el electrodo, puede aumentarse el valor de frecuencia específica (Fc) del electrodo, pero a diferencia del aumento en el valor de frecuencia específica (Fc), no se cambia la resistencia a la transferencia de masa del electrodo. Por tanto, el contenido del agente conductor contenido en el electrodo que tiene la frecuencia específica (Fc) correspondiente a un punto en el que no hay ningún cambio en la resistencia a la transferencia de masa del electrodo puede evaluarse como un contenido adecuado del agente conductor.

Después de realizar experimentos en diversos electrodos que tienen diferentes condiciones de fabricación usando el método para diseñar un electrodo para una batería secundaria de litio, los inventores de la presente invención han hallado que la frecuencia específica (Fc) correspondiente al punto en el que no hay ningún cambio en la resistencia a la transferencia de masa del electrodo, es decir, la frecuencia de referencia (Fr) converge en un determinado intervalo independientemente de la composición del electrodo.

La frecuencia de referencia preestablecida (Fr) impulsada así es de 10^7 Hz. Después de repetir un procedimiento para determinar la frecuencia de referencia (Fr) del método para diseñar un electrodo para una batería secundaria de litio según una realización de la presente invención, se ha confirmado que el valor de la frecuencia de referencia (Fr) presenta un valor de 10^7 Hz, y que cuando la frecuencia de la corriente alterna del espectrómetro dieléctrico de banda ancha supera 10^7 Hz, no hay ningún cambio en la resistencia a la transferencia de masa del electrodo incluso cuando varían la composición, el método de fabricación, y el contenido de un agente conductor del electrodo.

En la etapa (4), la desviación de referencia es de 3×10^6 Hz. Por ejemplo, cuando la frecuencia de referencia (Fr) es de 10^7 Hz y la frecuencia específica (Fc) medida del electrodo es de 10^4 Hz, la desviación entre la frecuencia de referencia (Fr) y la frecuencia específica (Fc) es como mucho de $9,99 \times 10^6$ Hz. Por tanto, puede determinarse que el contenido del agente conductor contenido en el electrodo no es adecuado. Por tanto, según los criterios de desviación, el contenido del agente conductor del electrodo puede determinarse que es adecuado. Cuando un agente conductor o un material conductor distinto del agente conductor forma un trayecto eléctrico en un electrodo de manera más adecuada, la frecuencia específica (Fc) del electrodo se aproxima más a la frecuencia de referencia (Fr). Por consiguiente, cuando la frecuencia específica (Fc) del electrodo identificada en la etapa (3) está muy próxima a la frecuencia de referencia (Fr), el contenido del agente conductor contenido en el electrodo en ese momento puede determinarse que es un valor óptimo.

El ajuste de la frecuencia de referencia (Fr) puede realizarse mediante un método que comprende las siguientes etapas. El ajuste de la frecuencia de referencia (Fr) puede lograrse mediante un método que comprende: (i) fabricar una pluralidad de electrodos que tienen composiciones o procedimientos de fabricación diferentes; (ii) usar un espectrómetro dieléctrico de banda ancha (BDS) para aplicar una corriente alterna a cada uno de la pluralidad de electrodos fabricados anteriormente mientras se cambia la frecuencia y medir la conductividad de cada uno de los electrodos; (iii) identificar la frecuencia específica (Fc) en un punto en el que la conductividad de cada uno de los electrodos cambia de una conductividad de CC a una conductividad de CA; (iv) fabricar una pluralidad de baterías secundarias de litio que comprenden cada una los electrodos respectivos, e identificar el valor de resistencia a la transferencia de masa (RM) en la frecuencia específica (Fc) de cada una de las baterías secundarias de litio; y (v)

observar el comportamiento del valor de resistencia a la transferencia de masa (RM) según la frecuencia específica (Fc) y establecer la frecuencia específica (Fc) que presenta el valor más bajo de resistencia a la transferencia de masa (Rm) como la frecuencia de referencia (Fr).

- 5 En la etapa (i) del ajuste de la frecuencia de referencia (Fr), se fabrican una pluralidad de electrodos que tienen composiciones o procedimientos de fabricación diferentes.

10 El electrodo fabricado a través de la etapa (i) puede ser un electrodo variando condiciones tales como el tipo de un material activo, el tipo de un agente conductor, el contenido de los mismos, un material activo para preparar una suspensión de electrodo, las condiciones de mezclado del agente conductor y un aglutinante, las condiciones de adición de un aditivo tal como un dispersante para preparar la suspensión de electrodo, el contenido de sólidos de la suspensión de electrodo. La frecuencia de referencia (Fr) que tiene un valor adecuado puede ajustarse a medida que se obtienen los electrodos de diversas clases.

- 15 Las etapas (ii) y (iii) pueden realizarse de la misma manera que en las etapas (2) y (3) del método para diseñar un electrodo para una batería secundaria de litio según la presente invención, y a través de las etapas (2) y (3), puede identificarse el valor de frecuencia específica (Fc) de cada electrodo fabricado en la etapa (i).

20 En la etapa (iv), se fabrican una pluralidad de baterías secundarias de litio que comprenden cada uno de los electrodos, y luego se identifica el valor de la resistencia a la transferencia de masa (RM) en la frecuencia específica (Fc) de cada una de las baterías secundarias de litio.

25 El electrodo puede tener una conectividad eléctrica diferente en el mismo que depende de condiciones tales como el tipo de un material activo, el tipo de un agente conductor, el contenido de los mismos, un material activo para preparar una suspensión de electrodo, las condiciones de mezclado del agente conductor y un aglutinante, las condiciones de adición de un aditivo tal como un dispersante para preparar la suspensión de electrodo, el contenido de sólidos de la suspensión de electrodo, y la resistencia a la transferencia de masa (Rm) de una batería secundaria de litio que comprende el electrodo varía dependiendo de la conectividad eléctrica del electrodo.

- 30 Después de la etapa (iv), pueden identificarse el valor de frecuencia específica (Fc) de cada electrodo fabricado en la etapa (i), y el valor de resistencia a la transferencia de masa (Rm) de una batería secundaria de litio que comprende el electrodo.

35 En la etapa (V), el comportamiento del valor de la resistencia a la transferencia de masa (RM) según la frecuencia específica (Fc) se observa para ajustar la frecuencia específica (Fc) que presenta el valor más bajo de resistencia a la transferencia de masa (Rm) como frecuencia de referencia (Fr).

40 Tal como se describió anteriormente, la conductividad de un electrodo para una batería secundaria tiene un valor diferente dependiendo de la conectividad eléctrica en el electrodo que se cambia según la distribución de un agente conductor en el electrodo. Cuando se aumenta el contenido de un agente conductor en un electrodo, se aumenta la conductividad del electrodo Sin embargo, resistencia a la transferencia de masa no se disminuye adicionalmente después de alcanzar un determinado nivel. Es decir, cuando se aumenta adicionalmente el contenido del agente conductor en el electrodo, la conductividad del electrodo y la frecuencia específica (Fc) del punto en el que la conductividad del electrodo se cambia de la conductividad de CC a la conductividad de CA pueden tener valores incluso mayores. Sin embargo, a diferencia del aumento en la conductividad del electrodo, la resistencia a la transferencia de masa del electrodo no se disminuye adicionalmente cuando el contenido del agente conductor supera un determinado grado. Por consiguiente, cuando el valor de frecuencia específica (Fc) de cada uno de los electrodos fabricados en la etapa (i) y el valor de resistencia a la transferencia de masa (RM) de una batería secundaria de litio que contiene el electrodo correspondiente se muestran en un gráfico, puede observarse que incluso cuando se aumenta el valor de frecuencia específica (Fc) de los electrodos, el valor de resistencia a la transferencia de masa (RM) de la batería secundaria de litio no se disminuye adicionalmente por debajo de un determinado valor.

55 En la etapa (v), cuando hay una pluralidad de frecuencias específicas (Fc) que presentan el valor más bajo de resistencia a la transferencia de masa (Rm), la frecuencia específica (Fc) que presenta el valor de frecuencia más bajo puede establecerse como la frecuencia de referencia (Fr). Es decir, la frecuencia específica (Fc) correspondiente al punto en el que no hay ningún cambio en la resistencia a la transferencia de masa puesto que la transferencia de masa del electrodo no se disminuye adicionalmente por debajo de un determinado valor puede establecerse como la frecuencia de referencia (Fr).

60 Tal como se describió anteriormente, los inventores de la presente invención han hallado que la frecuencia específica (Fc) correspondiente al punto en el que no hay ningún cambio en la resistencia a la transferencia de masa puesto que la transferencia de masa del electrodo no se disminuye adicionalmente por debajo de un determinado valor, es decir, la frecuencia de referencia (Fr) converge en un determinado intervalo independientemente de la composición o el procedimiento de fabricación del electrodo. Por consiguiente, cuando se fabrican electrodos variando el contenido de un agente conductor, o el contenido del agente conductor y un material conductor si el

material conductor está contenido adicionalmente, y luego se mide la frecuencia específica (F_c) de cada uno de los electrodos. Si los valores de la frecuencia específica (F_c) están próximos a la frecuencia de referencia (F_r) de 10^7 Hz, la conectividad eléctrica de los electrodos puede determinarse que se forma de manera adecuada.

El método para diseñar un electrodo para una batería secundaria de litio de la presente invención puede usarse de manera útil para determinar la composición de un electrodo que va a fabricarse. Por tanto, la presente invención proporciona un método para fabricar un electrodo para una batería secundaria de litio que comprende un procedimiento de determinar la composición del electrodo según el método para diseñar un electrodo para una batería secundaria de litio.

El electrodo para una batería secundaria de litio puede ser un electrodo positivo para una batería secundaria de litio o un electrodo negativo para una batería secundaria de litio, específicamente, un electrodo positivo para una batería secundaria de litio. La presente invención proporciona un electrodo para una batería secundaria de litio fabricado según el método para fabricar un electrodo para una batería secundaria de litio, y una batería secundaria de litio que comprende el electrodo para la batería secundaria de litio.

En la presente invención, la batería secundaria de litio puede comprender un electrodo positivo, un electrodo negativo, y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

El electrodo positivo puede fabricarse mediante un método típico conocido en la técnica. Por ejemplo, un electrodo positivo puede fabricarse mediante mezclado y agitación de un material activo de electrodo positivo con un disolvente, si es necesario, un aglutinante, un agente conductor, y un dispersante, para preparar una suspensión, y aplicar (recubrir) la suspensión sobre un colector de corriente de un material metálico seguido de prensado y secado.

El colector de corriente de un material metálico es un metal que tiene alta conductividad, y no está particularmente limitado siempre que sea un metal al que pueda unirse fácilmente la suspensión del material activo de electrodo positivo y que tenga alta conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería. Por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbón cocido, o aluminio o acero inoxidable que se trata superficialmente con uno de carbono, níquel, titanio, plata, y similares. Además, pueden formarse irregularidades microscópicas sobre la superficie del colector de corriente para mejorar la adhesión del material activo de electrodo positivo. El colector de corriente puede usarse en diversas formas tales como la de una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de material textil no tejido, y similares, y puede tener un grosor de $3\text{ }\mu\text{m}$ a $500\text{ }\mu\text{m}$.

El material activo de electrodo positivo puede ser, por ejemplo, un óxido de litio-cobalto (LiCoO_2); un óxido de litio-níquel (LiNiO_2); $\text{Li}[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}^1_d]\text{O}_2$ (en la que M^1 es un elemento seleccionado del grupo que consiste en Al, Ga, y In, o dos o más elementos de los mismos, y $0,3 \leq a < 1,0$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0 \leq c \leq 0,5$, $0 \leq d \leq 0,1$, y $a+b+c+d=1$); un compuesto dispuesto en capas tal como $\text{Li}(\text{Li}_e\text{M}^2_{f-e}\text{M}^3_f)\text{O}_{2-g}\text{A}_g$ (en la que $0 \leq e \leq 0,2$, $0,6 \leq f \leq 1$, $0 \leq g \leq 0,2$, y $0 \leq g \leq 0,2$, y M^2 comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en Mn, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn, y Ti, M^3 es uno o más seleccionados del grupo que consiste en Al, Mg, y B, y A uno o más seleccionados del grupo que consiste en P, F, S, y N), o un compuesto sustituido con uno o más metales de transición; un óxido de litio-manganeso tal como $\text{Li}_{1+h}\text{Mn}_{2-h}\text{O}_4$ (en la que $0 \leq h \leq 0,33$), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , y LiMnO_2 ; un óxido de litio-cobre (Li_2CuO_2); un óxido de vanadio tal como LiV_3O_8 , V_2O_5 , y $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$; un óxido de litio-níquel de tipo sitio de Ni representado por la fórmula $\text{LiNi}_{1-i}\text{M}^4_i\text{O}_2$ (en la que M^4 es uno cualquiera de Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B, o Ga y $0,01 \leq i \leq 0,3$); un óxido complejo de litio-manganeso representado por la fórmula $\text{LiMn}_2\text{M}^5_j\text{O}_2$ (en la que M^5 es uno cualquiera de Co, Ni, Fe, Cr, Zn, o Ta, y $0,01 \leq j \leq 0,1$) o la fórmula $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{M}^6\text{O}_8$ (en la que M^6 es uno cualquiera de Fe, Co, Ni, Cu, o Zn); LiMn_2O_4 en el que una parte del Li en la fórmula se sustituye por un ion de metal alcalinotérreo; compuestos de disulfuro; LiFe_3O_4 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, y similares, pero no se limita a los mismos.

Los ejemplos del disolvente para formar el electrodo positivo pueden comprender disolventes orgánicos tales como N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), acetona, y dimetilacetamida, o agua, y estos disolventes pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos. La cantidad del disolvente que va a usarse es suficiente si el disolvente puede disolver y dispersar el material activo de electrodo positivo, el aglutinante, y el agente conductor teniendo en cuenta el grosor de aplicación de una suspensión y el rendimiento de preparación.

Los ejemplos específicos del aglutinante pueden comprender un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(fluoruro de vinilideno), poli(acrilonitrilo), poli(metacrilato de metilo), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho fluorado, y poli(ácido acrílico), o un polímero que tiene el hidrógeno del mismo sustituido con Li, Na, o Ca, y similares, o diversas clases de polímeros aglutinantes tales como diversos copolímeros de los mismos.

El agente conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería. Por ejemplo, puede usarse grafito tal como natural grafito o artificial grafito; a material a base

de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, y negro térmico; fibra conductora tal como fibra de carbono y fibra de metal; un tubo conductor tal como un nanotubo de carbono; polvo de metal tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio, y polvo de níquel; una fibra corta monocristalina conductora tal como óxido de zinc y titanato de potasio; un óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; un material conductor tal como un derivado de polifenileno, y similares. El aglutinante puede usarse en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso basado en el peso total de la suspensión de electrodo positivo.

El dispersante puede ser un dispersante acuoso o un agente dispersante orgánico tal como N-metil-2-pirrolidona.

El electrodo negativo puede fabricarse mediante un método típico conocido en la técnica. Por ejemplo, el electrodo negativo puede fabricarse mediante el mezclado y agitación del material activo de electrodo negativo con aditivos tales como a aglutinante y un agente conductor para preparar una suspensión de electrodo negativo, y aplicar (recubrir) la suspensión sobre un colector de corriente de electrodo negativo seguido de secado y prensado.

Los ejemplos del disolvente para formar el electrodo negativo pueden comprender disolventes orgánicos tales como N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), acetona, y dimetilacetamida, o agua, y estos disolventes pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos. La cantidad del disolvente que va a usarse es suficiente si el disolvente puede disolver y dispersar el material activo de electrodo negativo, el aglutinante, y el agente conductor teniendo en cuenta un grosor de aplicación de una suspensión y el rendimiento de preparación.

El aglutinante puede usarse para unir partículas de material activo de electrodo negativo para sostener un cuerpo moldeado, y no está particularmente limitado siempre que sea un aglutinante usado normalmente en la fabricación de una suspensión para un material activo de electrodo negativo. Por ejemplo, pueden usarse aglutinantes no acuosos tales como poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa, hidroxipropilencelulosa, diacetilencelulosa, poli(cloruro de vinilo), polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno (PTFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF), polietileno o polipropileno. Además, puede usarse uno cualquiera del grupo que consiste en caucho de acrilonitrilo-butadieno, caucho de estireno-butadieno, y caucho acrílico, que son aglutinantes acuosos, o una mezcla de dos o más de los mismos. Un aglutinante acuoso es económico y ecológico cuando se compara con un aglutinante acuoso, y también inofensivo para la salud de un operario. Puesto que un aglutinante acuoso tiene un excelente efecto de unión cuando se compara con un aglutinante no acuoso, puede aumentarse la razón del material activo por volumen unitario, permitiendo de ese modo una alta capacidad. Preferiblemente, puede usarse caucho de estireno-butadieno como aglutinante acuoso.

El aglutinante puede incluirse en una cantidad del 10 % en peso o menos basado en el peso total de la suspensión para un material activo de electrodo negativo, específicamente en una cantidad del 0,1 % en peso al 10 % en peso. Si el contenido del aglutinante es menor del 0,1 % en peso, el efecto de usar el aglutinante es insignificante, y si es mayor del 10 % en peso, no es preferible puesto que existe un problema de que la capacidad por volumen puede deteriorarse debido a una disminución relativa en el contenido del material activo con un aumento en el contenido del aglutinante.

El agente conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería. Los ejemplos del agente conductor pueden comprender grafito tal como grafito natural o grafito artificial; un material a base de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, y negro térmico; fibra conductora tal como fibra de carbono y fibra de metal; un tubo conductor tal como un nanotubo de carbono; polvo de metal tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio, y polvo de níquel; una fibra corta monocristalina conductora tal como óxido de zinc y titanato de potasio; un óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; o un material conductor tal como un derivado de polifenileno, y similares puede usarse. El agente conductor puede usarse en una cantidad del 1 % en peso al 9 % en peso basado en el peso total de la suspensión para un material activo de electrodo negativo.

Un colector de corriente de electrodo negativo usado en el electrodo negativo según una realización de la presente invención puede tener un grosor de 3 μm a 500 μm . El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería. Por ejemplo, cobre, oro, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbón cocido, cobre o acero inoxidable que se trata superficialmente con uno de carbono, níquel, titanio, plata, y similares, y puede usarse una aleación de aluminio-cadmio. Además, pueden formarse irregularidades microscópicas sobre la superficie del colector de corriente de electrodo negativo para mejorar la adhesión de un material activo de electrodo negativo, y el colector de corriente de electrodo negativo puede usarse en diversas formas de tal como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, y un cuerpo de material textil no tejido.

Además, como separador, puede usarse una película polimérica porosa típica usada como separador, por ejemplo, una película polimérica porosa preparada con 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, y un copolímero de etileno/metacrilato solo, o puede usarse una estructura laminada de los mismos. Alternativamente, puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado por fibras de

vidrio de alto punto de fusión o fibras de poli(tereftalato de etileno), pero la realización de la presente invención no se limita a las mismas.

Una sal de litio que puede incluirse como electrolito usado en la presente invención puede usarse sin limitación siempre que se use normalmente como electrolito para una batería secundaria de litio. Por ejemplo, como ion de electrodo negativo de la sal de litio puede ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- , y $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$.

Un disolvente orgánico incluido en el electrolito usado en la presente invención puede usarse sin limitación siempre que se use normalmente en un electrolito para una batería secundaria. Ejemplos representativos del mismo puede ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de etilo y metilo (EMC), carbonato de metilo y propilo, carbonato de dipropilo, dimetilsulfóxido, acetonitrilo, dimetoxietano, dietoxietano, carbonato de vinileno, sulfolano, gamma-butirolactona, sulfito de propileno, y tetrahidrofurano, o una mezcla de dos o más de los mismos. Específicamente, entre los disolventes orgánicos a base de carbonato, carbonato de etileno y carbonato de propileno, que son carbonatos cíclicos, son disolventes orgánicos de alta viscosidad y tienen una alta constante dieléctrica para disociar bien una sal de litio en un electrolito y, por tanto, pueden usarse preferiblemente. Cuando un carbonato cíclico de este tipo se mezcla con un carbonato lineal de baja viscosidad, baja constante dieléctrica tal como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo en una razón adecuada, puede prepararse un electrolito que tenga una alta conductividad eléctrica y, por tanto, puede usarse más preferiblemente.

Opcionalmente, el electrolito almacenado según la presente invención puede comprender además un aditivo tal como agente de protección contra la sobrecarga contenido en un electrolito típico.

La forma externa de la batería secundaria de litio no está particularmente limitada, pero puede ser una forma cilíndrica usando una lata, una forma cuadrada, una forma de bolsa, una forma de botón, y similares.

La batería secundaria de litio puede usarse en una celda de batería usada como fuente de alimentación de un dispositivo pequeño, y puede ser una celda unitaria de un módulo de batería que comprende una pluralidad de celdas de batería o una celda unitaria de un módulo de batería de tamaño mediano y grande usado en un dispositivo de tamaño mediano y grande.

Los ejemplos preferibles de los dispositivos de tamaño mediano y grande anteriores comprenden vehículos eléctricos, vehículos híbridos eléctricos, vehículos híbridos eléctricos enchufables, y sistemas de almacenamiento de energía eléctrica, pero no se limitan a los mismos.

Modo para llevar a cabo la invención

Ejemplos

A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle la presente invención con referencia a los ejemplos y los ejemplos experimentales. Sin embargo, la presente invención no se limita a estos ejemplos y ejemplos experimentales. Las realizaciones según la presente invención pueden modificarse en diversas formas diferentes, y el alcance de la presente invención no debe interpretarse como limitado por las realizaciones descritas a continuación. Las realizaciones de la presente invención se proporcionan para describir más completamente la presente invención a los expertos en la técnica.

Ejemplo 1

<Fabricación de electrodos positivos 1 a 14>

Se usó el 98,38 % en peso de $Li(Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2})O_2$ que tenía un diámetro de partícula de 10 μm como material activo de electrodo positivo, el 0,35 % en peso de nanotubo de carbono (CNT) como agente conductor, el 1,2 % en peso de poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) como aglutinante, un dispersante en el que se mezcló el 0,07 % en peso de poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) en N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente, y N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente.

Se preparó una suspensión de electrodo positivo de 14 maneras diferentes tal como se muestra en la tabla 1 a continuación. Específicamente, en el caso de los electrodos positivos 1 a 7, se mezclaron un dispersante y un agente conductor, y luego se añadieron un aglutinante y un material activo de electrodo positivo a los mismos y se mezclaron una vez para preparar una suspensión de electrodo positivo. En el caso de los electrodos positivos 8 a 14, se mezclaron un dispersante y un agente conductor, y luego se añadió aglutinante a los mismos. Después de eso, se mezcló un material activo de electrodo positivo en los mismos para preparar una suspensión de electrodo positivo.

Cada una de las 14 mezclas de suspensiones de electrodo positivo se aplicó a una película delgada de aluminio (Al) que tenía un grosor de aproximadamente 20 μm , que es un colector de corriente de electrodo positivo, se secó y luego se prensó con rodillos para fabricar un electrodo positivo.

5

[Tabla 1]

Tipo	Procedimiento de fabricación
Electrodo positivo 1	Mezclar un dispersante y un agente conductor.
Electrodo positivo 2	Mezclar un dispersante y un agente conductor y luego mezclar una vez durante 30 minutos a 45 rpm usando un agitador.
Electrodo positivo 3	Mezclar un dispersante y un agente conductor y luego mezclar una vez durante 30 minutos a 60 rpm usando un agitador.
Electrodo positivo 4	Mezclar un dispersante y un agente conductor y luego mezclar una vez durante 30 minutos a 80 rpm usando un agitador.
Electrodo positivo 5	Mezclar un dispersante y un agente conductor y luego mezclar una vez durante 30 minutos a 45 rpm usando un agitador.
Electrodo positivo 6	Mezclar un dispersante y un agente conductor y luego mezclar dos veces durante 30 minutos a 60 rpm usando un agitador.
Electrodo positivo 7	Mezclar un dispersante y un agente conductor y luego mezclar dos veces durante 30 minutos a 80 rpm usando un agitador.
Electrodo positivo 8	Mezclar un dispersante y un agente conductor, y luego mezclar una disolución de aglutinante en la que se dispersa un aglutinante en un disolvente con una disolución mixta del dispersante y el agente conductor.
Electrodo positivo 9	Mezclar un dispersante y un agente conductor, y luego, en primer lugar, mezclar una disolución de aglutinante en la que se dispersa un aglutinante en un disolvente con una disolución mixta del dispersante y el agente conductor a una razón de 8:2, mezclar la disolución de aglutinante restante, y mezclar una vez.
Electrodo positivo 10	Mezclar un dispersante y un agente conductor, y luego, en primer lugar, mezclar una disolución de aglutinante en la que se dispersa un aglutinante en un disolvente con una disolución mixta del dispersante y el agente conductor a una razón de 8:2, y mezclar la disolución de aglutinante restante, y mezclar dos veces.
Electrodo positivo 11	Mezclar un dispersante y un agente conductor, y luego, en primer lugar, mezclar una disolución de aglutinante en la que se dispersa un aglutinante en un disolvente con una disolución mixta del dispersante y el agente conductor a una razón de 7:3, mezclar la disolución de aglutinante restante, y mezclar una vez.
Electrodo positivo 12	Mezclar un dispersante y un agente conductor, y luego, en primer lugar, mezclar una disolución de aglutinante en la que se dispersa un aglutinante en un disolvente con una disolución mixta del dispersante y el agente conductor a una razón de 7:3, y mezclar la disolución de aglutinante restante, y mezclar dos veces.
Electrodo positivo 13	Mezclar un dispersante y un agente conductor, y luego, en primer lugar, mezclar una disolución de aglutinante en la que se dispersa un aglutinante en un disolvente con una disolución mixta del dispersante y el agente conductor a una razón de 6:4, mezclar la disolución de aglutinante restante, y mezclar una vez.
Electrodo positivo 14	Mezclar un dispersante y un agente conductor, y luego, en primer lugar, mezclar una disolución de aglutinante en la que se dispersa un aglutinante en un disolvente con una disolución mixta del dispersante y el agente conductor a una razón de 6:4, y mezclar la disolución de aglutinante restante, y mezclar dos veces.

10 A cada uno de los 14 electrodos positivos fabricados anteriormente, según la presente invención, se aplicó una corriente alterna mientras se cambiaba la frecuencia de 10^5 Hz a 10^9 Hz usando un espectrómetro dieléctrico de banda ancha para identificar la frecuencia específica (F_c) en un punto en el que la conductividad de cada uno de los electrodos cambia de una conductividad de CC a una conductividad de CA.

<Fabricación de electrodo negativo>

15 Se añadió el 96 % en peso de grafito natural como material activo de electrodo negativo, el 1 % en peso de negro de

Denka (agente conductor), el 2 % en peso de SRB (aglutinante), y el 1 % en peso de CMC (espesante) a agua para preparar una mezcla de suspensión de electrodo negativo.

5 Luego, se recubrió la mezcla de suspensión de electrodo negativo sobre una superficie de un colector de corriente de cobre, se secó, se laminó y luego se troqueló en un tamaño predeterminado para fabricar un electrodo negativo.

<Fabricación de batería secundaria de litio>

10 Después de identificarse la frecuencia específica (F_c), se interpuso un separador de polietileno poroso que tenía un grosor de 17 μm entre cada uno de los 14 electrodos positivos y el electrodo negativo fabricados anteriormente. Después de eso, se añadió un electrolito en el que se disuelve 1 M de LiPF_6 en un disolvente en el que se mezclan carbonato de etileno (EC) y carbonato de dietilo (DEC) en una razón en volumen de 30:70 para fabricar una batería secundaria de tipo bolsa, respectivamente.

15 Se midió resistencia a la transferencia de masa de cada una de las baterías secundarias fabricadas anteriormente, y los resultados se muestran en la figura 1.

20 Haciendo referencia a la figura 1, una semicelda fabricada respectivamente usando los 14 electrodos positivos anteriores tiene la misma composición de electrodo positivo. Sin embargo, la frecuencia específica (F_c) en un punto en el que la conductividad del electrodo cambia de una conductividad de CC a una conductividad de CA y el valor de resistencia del material en este momento eran diferentes entre sí. Se determinó que esto es debido a la diferencia en las condiciones del procedimiento de fabricación de cada electrodo. Se confirmó que la frecuencia a la que el valor de resistencia a la transferencia de masa de los 14 electrodos positivos comienza a representar un valor mínimo está próxima a 10^7 Hz.

25 Ejemplo 2

<Fabricación de electrodos positivos i a iv>

30 Se mezclaron el 96,25 % en peso de $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$ que tenía un diámetro de partícula de 10 μm como material activo de electrodo positivo, el 1,5 % en peso de negro de carbono como agente conductor, el 2,025 % en peso de poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) como aglutinante, un dispersante en el que se mezcla el 0,225 % en peso de poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) en N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente, y N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente.

35 Se preparó una suspensión de electrodo positivo de 4 maneras diferentes tal como se muestra en la tabla 2 a continuación. Cada una de las 4 mezclas de suspensiones de electrodo positivo se aplicó a una película delgada de aluminio (Al) que tenía un grosor de aproximadamente 20 μm , que es un colector de corriente de electrodo positivo, se secó y luego se prensó con rodillos para fabricar un electrodo positivo.

40 [Tabla 2]

Tipo	Procedimiento de fabricación
Electrodo positivo i	Se añadieron juntos un agente conductor, un aglutinante, y un material activo de electrodo positivo y se mezclaron en un disolvente, y no se usó dispersante (contenido de sólidos: 60 %).
Electrodo positivo ii	Se añadieron juntos un agente conductor, un aglutinante, y un material activo de electrodo positivo y se mezclaron en un disolvente, y no se usó dispersante (contenido de sólidos: 65 %).
Electrodo positivo iii	Se mezclaron un dispersante y un agente conductor una vez, se añadieron con un aglutinante, y luego se añadieron con un material activo de electrodo positivo para preparar una suspensión de electrodo positivo.
Electrodo positivo iv	Se mezclaron un dispersante y un agente conductor dos veces, se añadieron con un aglutinante, y luego se añadieron con un material activo de electrodo positivo para preparar una suspensión de electrodo positivo.

45 A cada uno de los 4 electrodos positivos fabricados como anteriormente, según la presente invención, se aplicó una corriente alterna mientras se cambiaba la frecuencia de 10^5 Hz a 10^9 Hz usando un espectrómetro dieléctrico de banda ancha para identificar la frecuencia específica (F_c) en un punto en el que la conductividad de cada uno de los electrodos cambia de una conductividad de CC a conductividad de CA.

50 Después de identificarse la frecuencia específica (F_c), se interpuso un separador de polietileno poroso que tenía un grosor de 17 μm entre cada uno de los 4 electrodos positivos y el electrodo negativo fabricados en el ejemplo 1. Después de eso, se añadió un electrolito en el que se disuelve 1 M de LiPF_6 en un disolvente en el que se mezclan carbonato de etileno (EC) y carbonato de dietilo (DEC) en una razón en volumen de 30:70 para fabricar una batería

secundaria de tipo bolsa, respectivamente.

Se midió la resistencia a la transferencia del material de cada una de las baterías secundarias fabricadas anteriormente, y los resultados se muestran en la figura 2.

Haciendo referencia a la figura 2, las semiceldas fabricadas respectivamente usando los 4 electrodos positivos anteriores tienen la misma composición de electrodo positivo. Sin embargo, la frecuencia específica (F_c) en un punto en el que la conductividad del electrodo cambia de una conductividad de CC a una conductividad de CA y el valor de resistencia del material en este momento eran diferente entre sí. Se determinó que esto es debido a la diferencia en las condiciones de mezclado del procedimiento de fabricación de cada electrodo. Se confirmó que la frecuencia comienza a representar un valor mínimo del valor de resistencia a la transferencia de masa de las semiceldas fabricadas respectivamente usando los cuatro electrodos positivos está próxima a 10^7 Hz como en el ejemplo 1.

Mediante los resultados de los ejemplos 1 y 2 mostrados en las figuras 1 y 2, se confirmó que cuando se cambian diversas condiciones de un procedimiento de fabricación de un electrodo positivo que pueden afectar a la formación de un trayecto eléctrico en el interior del electrodo positivo, la frecuencia específica (F_c) en un punto en el que la conductividad del electrodo medida usando un espectrómetro dieléctrico de banda ancha cambia de la conductividad de CC a la conductividad de CA representa un valor diferente, respectivamente. Además, la resistencia a la transferencia de masa también se confirmó que representaba un valor diferente. Sin embargo, la resistencia a la transferencia de masa de los electrodos positivos fabricados en el ejemplo 1 y los electrodos positivos fabricados en el ejemplo 2 no disminuyó adicionalmente después de alcanzar un determinado punto, respectivamente. Cuando se cambiaron diversas condiciones de un procedimiento de fabricación de un electrodo positivo, se confirmó que la frecuencia específica (F_c) del electrodo positivo estaba próxima a 10^7 Hz.

Ejemplo 3

<Fabricación de electrodo positivo a>

Se añadió el 97,1 % en peso de $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ que tenía un diámetro de partícula de 5 μm como material activo de electrodo positivo, el 1 % en peso de negro de carbono como agente conductor, el 1,8 % en peso de poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) como aglutinante, y un dispersante en el que se mezcla el 0,225 % en peso de poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) en N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente a N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente. Se aplicó la suspensión de electrodo positivo en una película delgada de aluminio (Al) que tenía un grosor de aproximadamente 20 μm , que es un colector de corriente de electrodo positivo, se secó y luego se prensó con rodillo para fabricar un electrodo positivo.

<Fabricación de electrodos positivos b a d>

Se fabricó un electrodo positivo de la misma manera que en la fabricación de electrodo positivo a excepto porque el peso del material activo positivo se cambió al 96,6 % en peso, el 96,1 % en peso, y el 95,1 % en peso, respectivamente, y el contenido del agente conductor se cambió al 1,5 % en peso, el 2 % en peso, y el 3 % en peso, respectivamente.

A cada uno de los 4 electrodos positivos fabricados tal como anteriormente, según la presente invención, se aplicó una corriente alterna mientras se cambiaba la frecuencia de 10^5 Hz a 10^9 Hz usando un espectrómetro dieléctrico de banda ancha para identificar la frecuencia específica (F_c) en un punto en el que la conductividad de cada uno de los electrodos cambia de una conductividad de CC a una conductividad de CA.

Después de identificarse la frecuencia específica (F_c), se interpuso un separador de polietileno poroso que tenía un grosor de 17 μm entre cada uno de los 4 electrodos positivos y el electrodo negativo fabricados en el ejemplo 1. Después de eso, se añadió un electrolito en el que se disuelve 1 M de LiPF_6 a un disolvente en el que se mezclan carbonato de etileno (EC) y carbonato de dietilo (DEC) en una razón en volumen de 30:70 para fabricar una batería secundaria de tipo bolsa, respectivamente.

Se midió la resistencia a la transferencia del material de cada una de las baterías secundarias fabricadas anteriormente, y los resultados se muestran en la figura 4.

Los cuatro electrodos positivos se fabricaron variando el contenido de un agente conductor de los mismos mientras se usaba un material activo de electrodo positivo que tenía un tamaño de partícula pequeño. Haciendo referencia a la figura 4, a medida que aumentó el contenido del agente conductor, se confirmó que se aumentó la frecuencia en un punto (frecuencia específica) en el que la conductividad de los cuatro electrodos cambió de la conductividad de CC a la conductividad de CA. Sin embargo, el valor de la resistencia a la transferencia de masa de cada batería que comprende el electrodo positivo no se disminuyó adicionalmente después de haber alcanzado un determinado nivel, y la frecuencia específica (F_c) del electrodo positivo (electrodo positivo b) incluido en la batería en un punto en el que el valor de la resistencia a la transferencia de masa ya no se disminuye estaba próxima a 10^7 Hz. En el caso del electrodo positivo c y el electrodo positivo d que contienen más agente conductor, el valor de frecuencia específica

(Fc) se presentó en un punto que superó 10^7 Hz a medida que aumentó el contenido del agente conductor. Sin embargo, el valor de la resistencia a la transferencia de masa de cada batería que comprende los electrodos positivos era igual que el de una batería que comprende el electrodo positivo B. Como resultado, se confirmó que el contenido de un agente conductor por encima de un determinado nivel no afectó a la resistencia a la transferencia de masa de un electrodo positivo. Además, se confirmó que cuando el valor de la resistencia a la transferencia de masa de una batería comienza a presentar un valor mínimo, un electrodo positivo incluido en la batería en este momento tiene un contenido óptimo de un agente conductor. En este momento, se confirmó que la frecuencia comienza a representar un valor mínimo del valor de resistencia a la transferencia de masa de las semiceldas fabricadas respectivamente usando los cuatro electrodos positivos está próxima a 10^7 Hz como en el ejemplo 1.

Ejemplo 4

<Fabricación de electrodo positivo A>

Se añadió el 99,3 % en peso de $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$ que tenía un diámetro de partícula de $12\ \mu\text{m}$ como material activo de electrodo positivo, el 0,4 % en peso de negro de carbono como agente conductor, el 0,17 % en peso de poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) como aglutinante, y un dispersante en el que se mezcla el 0,1 % en peso de poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) en N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente a N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente. Se aplicó la suspensión de electrodo positivo a una película delgada de aluminio (Al) que tenía un grosor de aproximadamente $20\ \mu\text{m}$, que es un colector de corriente de electrodo positivo, se secó y luego se prensó con rodillos para fabricar un electrodo positivo.

<Fabricación de electrodos positivos B a D>

Se fabricó un electrodo positivo de la misma manera que en la fabricación de electrodo positivo A excepto porque el peso del material activo positivo se cambió al 99 % en peso, el 98,7 % en peso, el 97,3 % en peso, y el 96,3 % en peso, respectivamente, y el contenido del agente conductor se cambió al 0,7 % en peso, el 1 % en peso, el 2 % en peso, y el 3 % en peso, respectivamente.

A cada uno de los 5 electrodos positivos fabricados tal como anteriormente, según la presente invención, se aplicó una corriente alterna mientras se cambiaba la frecuencia de 10^5 Hz a 10^9 Hz usando un espectrómetro dieléctrico de banda ancha para identificar la frecuencia específica (Fc) en un punto en el que la conductividad de cada uno de los electrodos cambia de una conductividad de CC a una conductividad de CA.

Después de identificarse la frecuencia específica (Fc), se interpuso un separador de polietileno poroso que tenía un grosor de $17\ \mu\text{m}$ entre cada uno de los 5 electrodos positivos y el electrodo negativo fabricados en el ejemplo 1. Después de eso, se añadió un electrolito en el que se disuelve 1 M de LiPF_6 a un disolvente en el que se mezclan carbonato de etileno (EC) y carbonato de dietilo (DEC) en una razón en volumen de 30:70 para fabricar una batería secundaria de tipo bolsa, respectivamente.

Se midió la resistencia a la transferencia del material de cada una de las baterías secundarias fabricadas anteriormente, y los resultados se muestran en la figura 5.

Los cinco electrodos positivos se fabricaron variando el contenido de un agente conductor de los mismos mientras se usaba un material activo de electrodo positivo que tenía un tamaño de partícula grande. Haciendo referencia a la figura 5, a medida que aumentó el contenido del agente conductor, se confirmó que la frecuencia en un punto (frecuencia específica) en el que la conductividad de los cinco electrodos positivos cambió de la conductividad de CC a la conductividad de CA se aumentó como en el ejemplo 3. Sin embargo, el valor de la resistencia a la transferencia de masa de cada batería que comprende el electrodo positivo no se disminuyó adicionalmente después de haber alcanzado también un determinado nivel, y la frecuencia específica (Fc) del electrodo positivo (electrodo positivo C) incluido en la batería en un punto en el que el valor de la resistencia a la transferencia de masa ya no se disminuye estaba próxima a 10^7 Hz. En el caso del electrodo positivo D y el electrodo positivo E que contienen más agente conductor, un valor de frecuencia específica (Fc) se presentó en un punto que superó 10^7 Hz a medida que aumentó el contenido del agente conductor. Sin embargo, el valor de la resistencia a la transferencia de masa de cada batería que comprende los electrodos positivos era igual que el de una batería que comprende el electrodo positivo C. Mientras tanto, el valor de la resistencia a la transferencia de masa de las cinco baterías fabricadas en el ejemplo 4 era menor que el de las cuatro baterías fabricadas en el ejemplo 3.

Mediante los experimentos de los ejemplos 3 y 4, se confirmó que incluso si se aumenta la formación de un canal de conexión eléctrica en un electrodo positivo, la resistencia a la transferencia de masa del electrodo positivo no se disminuye adicionalmente por debajo de un determinado nivel. Es decir, se confirmó que incluso aunque la frecuencia específica en la que la conductividad del electrodo positivo cambia de una conductividad de CC a una conductividad de CA puede cambiarse o aumentarse según el tipo y la composición de los materiales incluidos en el electrodo positivo, la resistencia a la transferencia de masa del electrodo que tiene una frecuencia específica que supera un determinado valor no se reduce por debajo de un determinado valor.

La resistencia a la transferencia de masa de la batería secundaria, es decir, la frecuencia específica (F_c) en un punto en el que la resistencia a la transferencia de masa del electrodo positivo comienza a no disminuir adicionalmente presentaba el mismo valor o valores similares en los ejemplos 1 a 4. Por consiguiente, el contenido del agente conductor del electrodo que tiene una frecuencia específica (F_c) del valor anterior se convierte en el contenido del agente conductor mínimo para permitir que el electrodo positivo tenga la resistencia a la transferencia de masa, y cuando la frecuencia específica (F_c) en el momento en el que la resistencia a la transferencia de masa comienza a no disminuir adicionalmente se establece como la frecuencia de referencia (F_r) de 10^7 Hz, sólo identificando la frecuencia específica (F_c) de un electrodo positivo que va a fabricarse después de eso y comparando la misma con la frecuencia de referencia (F_r) de 10^7 Hz, es posible determinar si la resistencia a la transferencia de masa del electrodo positivo fabricado puede disminuirse adicionalmente o no.

Por consiguiente, en el diseño de un electrodo, es posible diseñar y fabricar el electrodo preparando electrodos que van a someterse a prueba, midiendo una frecuencia de corriente CA (frecuencia específica) en la que la conductividad del electrodo cambia de una conductividad de CC a una conductividad de CA para determinar si un electrodo cuya frecuencia está próxima a una frecuencia de referencia (F_r) de 10^7 Hz es un electrodo que tiene un trayecto eléctrico interno bien formado en el mismo.

REIVINDICACIONES

1. Método para diseñar un electrodo para una batería secundaria de litio, comprendiendo el método:
 - 5 (1) fabricar una pluralidad de electrodos que contiene cada uno un material activo, un aglutinante, y un agente conductor, y que tiene un contenido diferente de únicamente el agente conductor entre sí;
 - 10 (2) aplicar una corriente alterna a cada uno de la pluralidad de electrodos fabricados anteriormente mientras se cambia la frecuencia y usando un espectrómetro dieléctrico de banda ancha (BDS) para medir la conductividad de cada uno de los electrodos;
 - 15 (3) identificar una frecuencia específica (F_c) en un punto en el que la conductividad de cada uno de los electrodos cambia de una conductividad de CC a una conductividad de CA; y
 - 20 (4) comparar la frecuencia específica (F_c) con una frecuencia de referencia preestablecida (F_r) de 10^7 Hz para determinar el contenido del agente conductor contenido en un electrodo correspondiente a un caso en el que una desviación entre la frecuencia de referencia (F_r) y la frecuencia específica (F_c) está dentro de una desviación de referencia de 3×10^6 Hz, como un valor adecuado.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el electrodo en la etapa (1) comprende un material conductor adicional distinto del agente conductor, y la pluralidad de electrodos tienen un contenido diferente del agente conductor y el material conductor.
3. Método según la reivindicación 1, en el que la medición de la conductividad de los electrodos en la etapa (2) comprende observar un cambio en la conductividad de los electrodos según un cambio de la corriente alterna.
4. Método según la reivindicación 1, que comprende además, si hay una pluralidad de electrodos correspondientes al caso en el que la desviación entre la frecuencia de referencia (F_r) y la frecuencia específica (F_c) está dentro de la desviación de referencia, determinar el contenido óptimo del agente conductor como el contenido en un electrodo que tiene una frecuencia específica (F_c) menor.
5. Método según la reivindicación 1, en el que el electrodo para batería secundaria de litio es un electrodo positivo.
6. Método para fabricar un electrodo para una batería secundaria de litio que comprende determinar la composición de un electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

FIG. 1

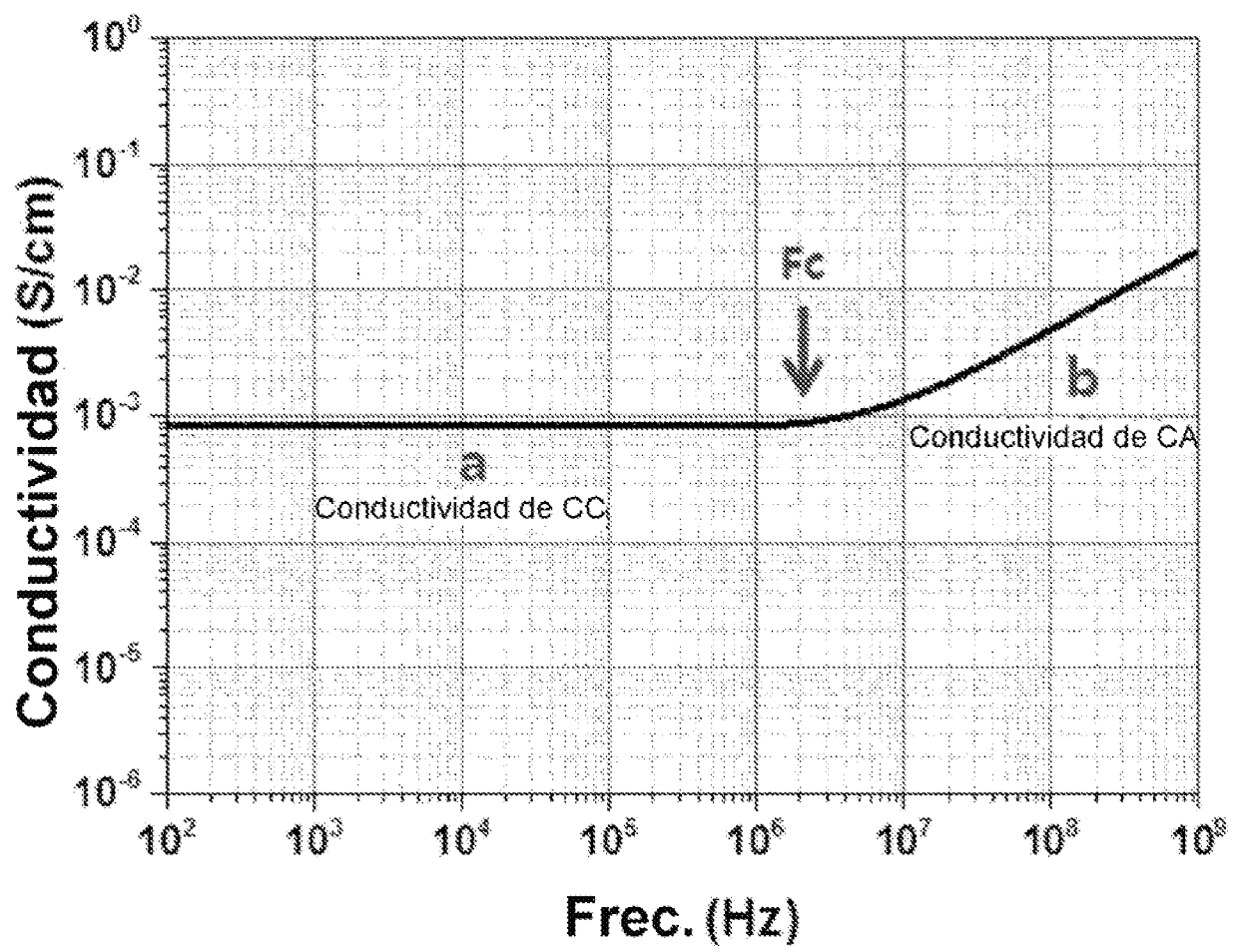


FIG. 2

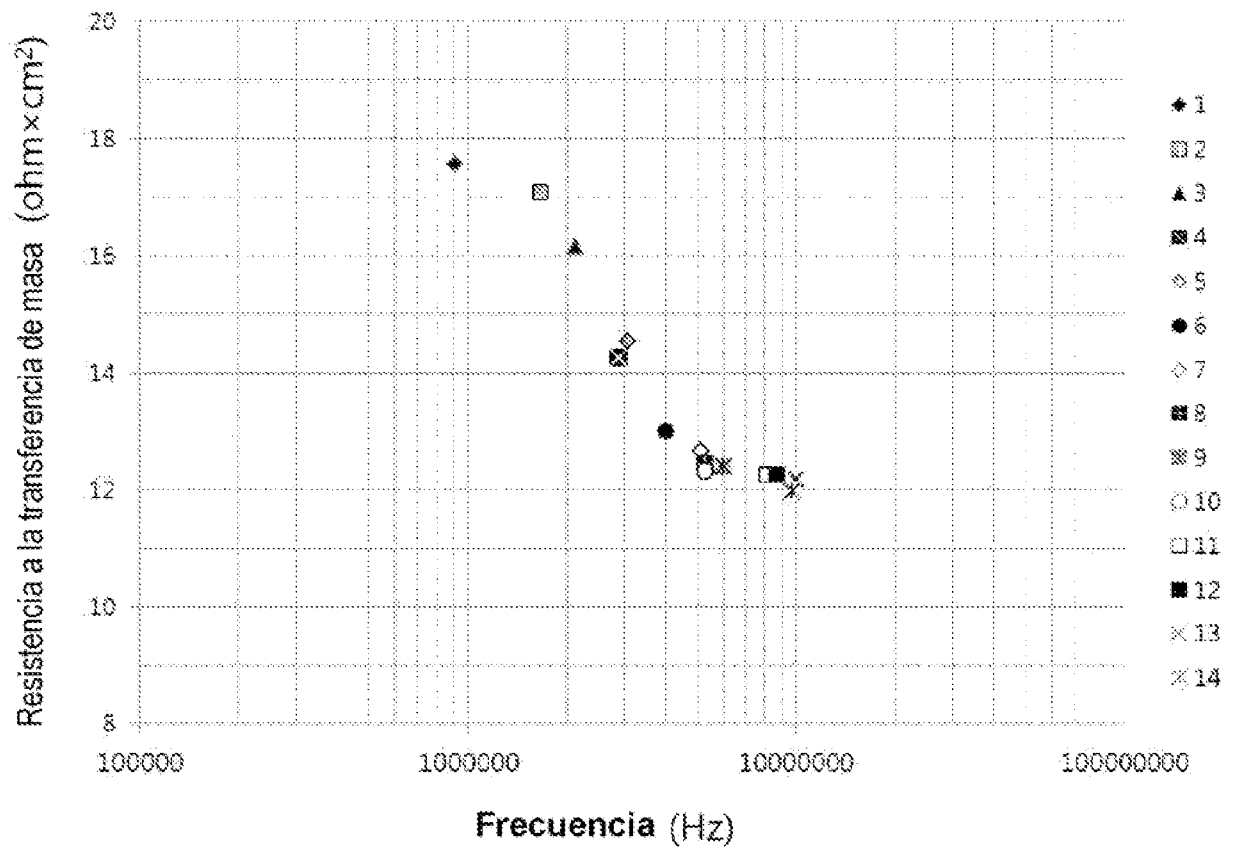


FIG. 3

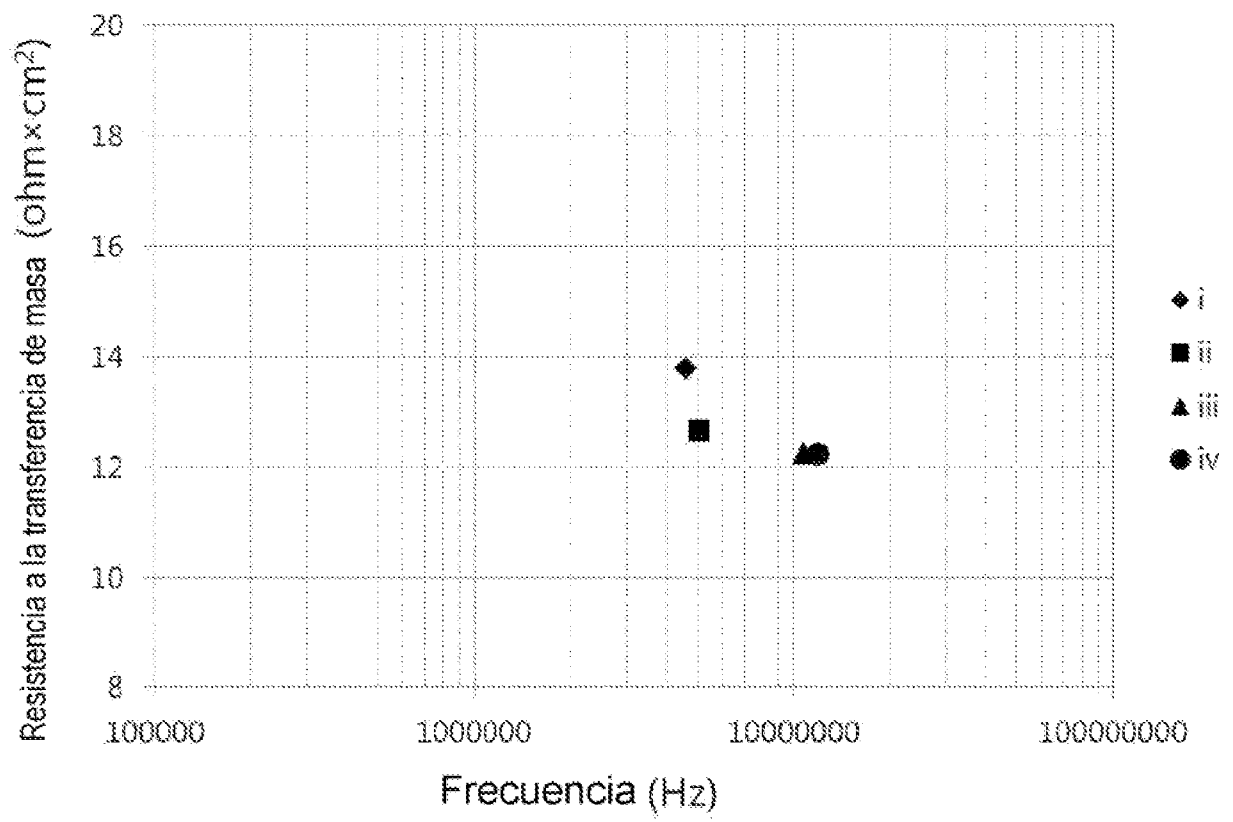


FIG. 4

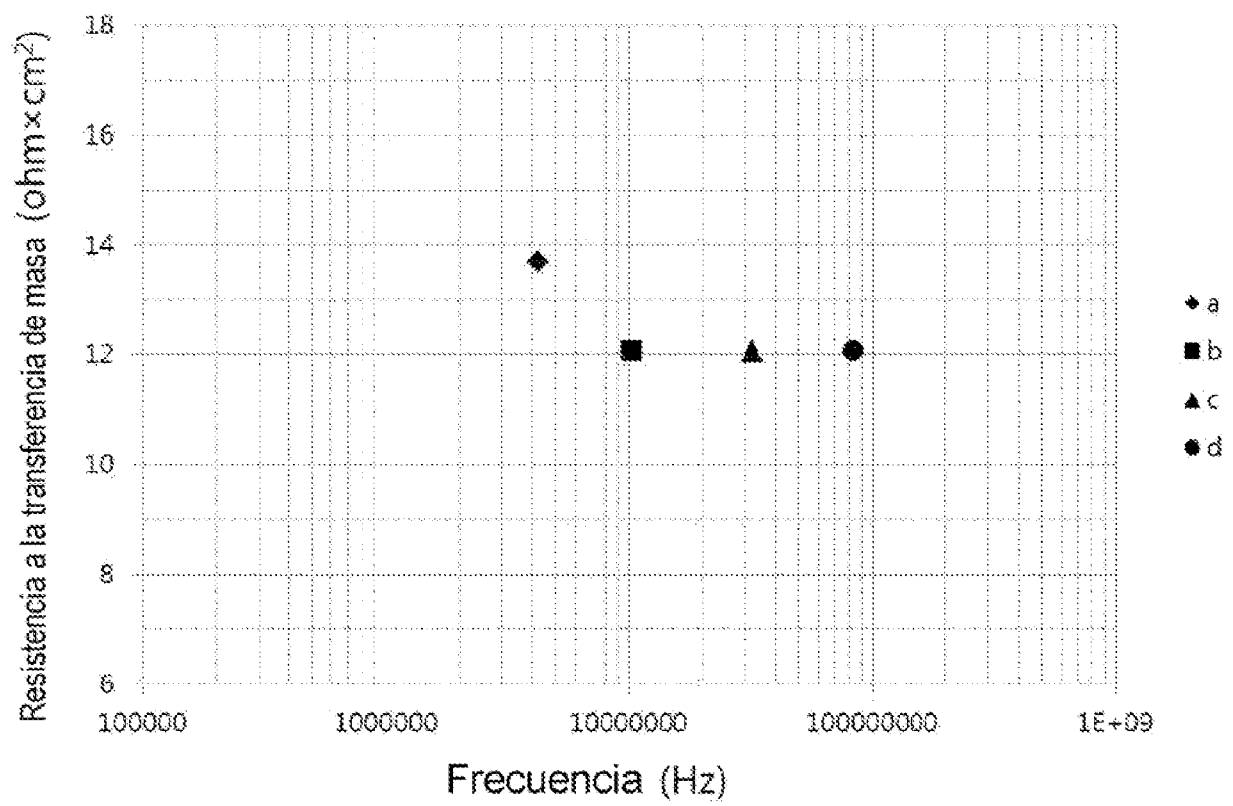


FIG. 5

