

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 975 435**

51 Int. Cl.:

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.08.2020 E 20190695 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2024 EP 3783701**

54 Título: **Electrodo para batería secundaria y batería secundaria de litio que comprende el mismo**

30 Prioridad:

19.08.2019 KR 20190101343

05.08.2020 KR 20200098150

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

05.07.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SONG, IN YOUNG;
BAEK, JOO YUL;
LEE, JEONG KYU;
OH, SUNG JOON y
LEE, JONG CHAN**

74 Agente/Representante:

LÓPEZ CAMBA, María Emilia

ES 2 975 435 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

Electrodo para batería secundaria y batería secundaria de litio que comprende el mismo

5 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a un electrodo para una batería secundaria y una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

Descripción de la técnica relacionada

15 Recientemente, con la rápida expansión de los dispositivos electrónicos que usan baterías, como teléfonos móviles, ordenadores portátiles y vehículos eléctricos, ha aumentado rápidamente la demanda de baterías secundarias con una capacidad relativamente alta, así como de pequeño tamaño y ligeras. En particular, dado que la batería secundaria de litio es ligera y tiene una alta densidad energética, la batería secundaria de litio está en el punto de mira como fuente de energía motriz para dispositivos portátiles. En consecuencia, se han realizado activamente esfuerzos de investigación y desarrollo para mejorar el rendimiento de la batería secundaria de litio.

20 En la batería secundaria de litio en un estado donde una solución electrolítica orgánica o una solución electrolítica polimérica se rellena entre un electrodo positivo y un electrodo negativo que incluyen respectivamente materiales activos capaces de intercalar y desintercalar iones de litio, la energía eléctrica se produce por reacciones de oxidación y reducción cuando los iones de litio se intercalan/desintercalan en/desde el electrodo positivo y el electrodo negativo.

25 Con respecto al material activo del electrodo, un agente conductor y un colector de corriente que constituyen el electrodo de la batería secundaria de litio, las fuerzas de unión entre los componentes del electrodo pueden incrementarse mediante un aglutinante polimérico, y puede suprimirse un fenómeno de exfoliación del electrodo durante los procedimientos de recubrimiento, secado y laminado del electrodo. Además, las características de salida pueden mejorarse aumentando la conductividad eléctrica a través del agente conductor.

30 Sin embargo, es deseable que una cantidad del aglutinante polimérico que tiene propiedades aislantes en un espacio limitado del electrodo se reduzca al mínimo para aumentar la capacidad del electrodo. Sin embargo, si se disminuye la cantidad de aglutinante polimérico, puede producirse un fenómeno de fallo cohesivo debido a la disminución de la fuerza de unión. El fallo cohesivo es un fenómeno donde se produce una grieta o exfoliación en una capa de mezcla de material de electrodo porque se pierde la cohesión entre las moléculas de aglutinante (adhesivo) debido a la rotura o desgarramiento entre partícula-aglutinante-partícula cuando se aplica tensión al electrodo debido a la expansión/contracción durante los ciclos de carga y descarga, impacto externo, etc., donde el rendimiento de la batería se degrada cuando se produce el fallo cohesivo. Además, el aglutinante puede estar distribuido de forma no uniforme según las condiciones del procedimiento y, en este caso, también puede producirse el fallo cohesivo.

35 Además, con respecto a un electrodo multicapa donde los materiales activos del electrodo, que son respectivamente ventajosos en las características de vida de la batería, capacidad y características de resistencia, están configurados en multicapas, puede producirse un fallo cohesivo entre las capas del electrodo debido a las diferencias de adhesión y resistencia de los diferentes materiales activos del electrodo y, en consecuencia, pueden degradarse las características de vida.

40 En particular, con respecto a un electrodo multicapa donde el grafito artificial que tiene excelentes características de vida útil y características de capacidad y el grafito natural que tiene excelente resistencia y adherencia están formados en multicapas, es ventajoso para la reducción de costes mientras se mejoran las características de la batería, pero pueden producirse fallos de cohesión, en particular, fallos de cohesión entre capas en el electrodo debido a las diferencias de adherencia y resistencia entre el grafito artificial y el grafito natural y, en consecuencia, las características de vida útil pueden degradarse.

55 **Documento de la técnica anterior**

Documento de patente

60 (Documento de patente 1) Publicación de Patente de los EE. UU. N.º 2014-0295248.

BONGKI SON y col. ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES, vol. 6, n.º 1, 8 de enero de 2014 (2014-01-08), páginas 526-531, describe Medición y análisis de la propiedad de adhesión de electrodos de baterías de iones de litio con SAICAS.

65 El documento US 2016/163812 A1 describe un dispositivo semiconductor que incluye un sustrato semiconductor y un electrodo formado a partir de una aleación que contiene aluminio, silicio y titanio. El contenido de silicio en el electrodo

es de 0,5 a 1,0 % en peso en relación con el peso total del electrodo, el contenido de titanio en el electrodo es de 0,8 a 3,0 % en peso en relación con el peso total del electrodo, y el espesor del electrodo es de al menos 1 μm .

RESUMEN DE LA INVENCION

5 Un aspecto de la presente invención proporciona un electrodo para una batería secundaria que suprime la aparición de fallos cohesivos, en particular, fallos cohesivos entre capas en el electrodo durante el funcionamiento de la batería secundaria de litio y tiene excelentes características de vida útil y características de capacidad al tiempo que tiene competitividad de costes.

10 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un electrodo para una batería secundaria que incluye un colector de corriente y al menos una capa de mezcla de material de electrodo sobre una superficie del colector de corriente, la al menos una capa de mezcla de material de electrodo incluye un material activo de electrodo negativo, un agente conductor y un aglutinante, donde el electrodo tiene una propiedad tal que en una curva de regresión obtenida por análisis de regresión de datos de resistencia al cizallamiento en función de una profundidad de corte que se miden mientras se corta oblicuamente la capa de mezcla de material de electrodo desde una superficie de la misma hasta alcanzar el colector de corriente usando un sistema de análisis de corte superficial e interfacial (SAICAS - *Surface And Interfacial Cutting Analysis System*), una relación entre un valor máximo ($\sigma_{\text{máx}}$) y un valor mínimo ($\sigma_{\text{mín}}$) de resistencia al cizallamiento es 1,7 o menos.

20 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye el electrodo para una batería secundaria.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

25 Los siguientes dibujos adjuntos a la memoria descriptiva ilustran ejemplos preferidos de la presente invención por ejemplo, y sirven para permitir que los conceptos técnicos de la presente invención se entiendan mejor junto con la descripción detallada de la invención que se proporciona a continuación, y por lo tanto, la presente invención no debe interpretarse solo con aspectos en tales dibujos.

- 30 La FIG. 1 es una vista esquemática que ilustra un procedimiento de corte de una capa de mezcla de material de electrodo usando un sistema de análisis de corte superficial e interfacial;
- La FIG. 2 es un gráfico que ilustra los datos de resistencia al cizallamiento y una curva de regresión de un electrodo según el Ejemplo 1;
- 35 La FIG. 3 es un gráfico que ilustra los datos de resistencia al cizallamiento y una curva de regresión de un electrodo según el Ejemplo 2;
- La FIG. 4 es un gráfico que ilustra los datos de resistencia al cizallamiento y una curva de regresión de un electrodo según el Ejemplo 3;
- 40 La FIG. 5 es un gráfico que ilustra los datos de resistencia al cizallamiento y una curva de regresión de un electrodo según el Ejemplo comparativo 1;
- La FIG. 6 es un gráfico que ilustra los datos de resistencia al cizallamiento y una curva de regresión de un electrodo según el Ejemplo comparativo 2; y
- 45 La FIG. 7 es un gráfico que ilustra los datos de resistencia al cizallamiento y una curva de regresión de un electrodo según el Ejemplo comparativo 3.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

50 A continuación, la presente invención se describirá con más detalle para permitir una comprensión más clara de la presente invención. En este caso, se entenderá que las palabras o términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no se interpretarán como el significado definido en diccionarios de uso común, y se entenderá además que las palabras o términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones deben interpretarse como teniendo un significado que sea coherente con su significado en el contexto de la técnica pertinente y la idea técnica de la invención, basándose en el principio de que un inventor puede definir adecuadamente el significado de las palabras o términos para explicar mejor la invención.

55 Un electrodo para una batería secundaria de la presente invención es un electrodo que incluye un colector de corriente y al menos una capa de mezcla de material de electrodo en una superficie del colector de corriente, la al menos una capa de mezcla de material de electrodo incluye un material activo de electrodo negativo, un agente conductor y un aglutinante, donde el electrodo tiene una propiedad tal que en una curva de regresión obtenida por análisis de regresión de datos de resistencia al cizallamiento en función de una profundidad de corte que se miden mientras se corta oblicuamente la capa de mezcla de material de electrodo desde una superficie de la misma hasta alcanzar el colector de corriente usando un sistema de análisis de corte superficial e interfacial, una relación entre un valor máximo ($\sigma_{\text{máx}}$) y un valor mínimo ($\sigma_{\text{mín}}$) de resistencia al cizallamiento es de 1,7 o menos, preferiblemente de 1 a 1,7, y más preferiblemente de 1 a 1,6, por ejemplo, de 1,2 a 1,6.

65 El electrodo para una batería secundaria de la presente invención puede ser un electrodo negativo y, específicamente,

puede ser un electrodo con una estructura donde se forma una capa de mezcla de materiales de electrodo sobre un colector de corriente. La capa de mezcla de material de electrodo puede incluir un material activo de electrodo negativo, un agente conductor y un aglutinante.

- 5 La capa de mezcla de material de electrodo puede ser una sola capa, o puede ser un electrodo con estructura multicapa que incluya una primera capa de mezcla de material de electrodo y una segunda capa de mezcla de material de electrodo formada sobre la primera capa de mezcla de material de electrodo. Por ejemplo, la capa de mezcla de material de electrodo puede incluir una primera capa de mezcla de material de electrodo sobre una superficie del colector de corriente e incluir un primer material activo de electrodo negativo, un primer agente conductor y un primer aglutinante, y una segunda capa de mezcla de material de electrodo sobre una superficie de la primera capa de mezcla de material de electrodo opuesta al colector de corriente e incluir un segundo material activo de electrodo negativo, un segundo agente conductor y un segundo aglutinante.

- 15 Los materiales activos de electrodo negativo primero y segundo, los agentes conductores primero y segundo, y los aglutinantes primero y segundo, que se incluyen en la capa de mezcla de material de electrodo primero y en la capa de mezcla de material de electrodo segundo, respectivamente, pueden ser iguales o diferentes entre sí.

- 20 Tal colector de corriente negativo no está particularmente limitado mientras tenga conductividad sin causar un cambio químico en la batería, y por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, o cobre, o acero inoxidable cuya superficie esté tratada con carbono, níquel, titanio, plata, y similares, una aleación de aluminio-cadmio, o similares. Además, el colector del electrodo negativo puede tener típicamente un grosor de 3 μm a 500 μm y, de forma similar al colector del electrodo positivo, pueden formarse irregularidades microscópicas en la superficie del colector para mejorar la adhesión del material activo del electrodo negativo. El colector de corriente, por ejemplo, se puede usar en diversas formas, como la de una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de tela no tejida, y similares.

- 30 El material activo de electrodo negativo puede ser un material activo de electrodo negativo de uso común en la técnica, por ejemplo, un material carbonoso como el grafito natural, el grafito artificial, las fibras de carbono grafitizado y el carbono amorfo; una aleación compuesta metálica capaz con litio, como silicio (Si), aluminio (Al), estaño (Sn), plomo (Pb), zinc (Zn), bismuto (Bi), indio (In), magnesio (Mg), galio (Ga), cadmio (Cd), una aleación de Si, una aleación de Sn, o una aleación de Al; un óxido metálico que puede estar dopado y no dopado con litio, como SiO_β ($0 < \beta < 2$), SnO_2 , óxido de vanadio y óxido de vanadio de litio; o un compuesto que incluya el compuesto metálico y el material carbonoso, como un compuesto Si-C o un compuesto Sn-C.

- 35 En un caso donde la capa de mezcla de material de electrodo tiene una estructura multicapa de dos o más capas, el primer material activo de electrodo negativo y el segundo material activo de electrodo negativo pueden incluir cada uno al menos uno seleccionado del grupo que consiste en grafito natural y grafito artificial, y pueden incluir selectivamente además un material carbonoso tal como fibras de carbono grafitizadas y carbono amorfo; un compuesto metálico aleado capaz de contener litio, como Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, una aleación de Si, una aleación de Sn o una aleación de Al; un óxido metálico que puede estar dopado y no dopado con litio, como SiO_β ($0 < \beta < 2$), SnO_2 , óxido de vanadio y óxido de vanadio y litio; o un compuesto que incluya el compuesto metálico y el material carbonoso, como un compuesto Si-C o un compuesto Sn-C.

- 45 Preferiblemente, el primer material activo del electrodo negativo incluido en la primera capa de mezcla de materiales del electrodo, como parte inferior del electrodo, puede incluir grafito natural con una resistencia y adherencia excelentes, y el segundo material activo del electrodo negativo incluido en la segunda capa de mezcla de materiales del electrodo, como parte superior del electrodo, puede incluir grafito artificial con unas características de duración y capacidad excelentes.

- 50 El agente conductor, el primer agente conductor y el segundo agente conductor se usan para proporcionar conductividad al electrodo, donde puede usarse cualquier agente conductor sin limitación particular siempre que tenga una conductividad de electrones adecuada sin causar cambios químicos adversos en la batería. Ejemplos específicos de los mismos pueden ser grafito, como grafito natural o grafito artificial; materiales a base de carbono, como negro de carbón, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico y fibras de carbono; polvo o fibras de metal, como cobre, níquel, aluminio y plata; filamentos conductores tales como filamentos de óxido de zinc y filamentos de titanato de potasio; óxidos metálicos conductores tales como óxido de titanio; o polímeros conductores tales como derivados de polifenileno, pudiendo usarse cualquiera de ellos o una mezcla de dos o más de los mismos. El agente conductor puede incluirse típicamente en una cantidad de 1 % en peso a 30 % en peso basado en un peso total de la capa de mezcla de material de electrodo.

- 60 El aglutinante, el primer aglutinante y el segundo aglutinante mejoran la adherencia entre las partículas de material activo de electrodo negativo y la adherencia entre el material activo de electrodo negativo y el colector de corriente. Ejemplos específicos de los mismos pueden ser el fluoruro de polivinilideno (PVDF), el copolímero de fluoruro de polivinilideno y hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), el alcohol polivinílico, el poliácridonitrilo, la carboximetilcelulosa (CMC), el almidón, la hidroxipropilcelulosa, la celulosa regenerada, la polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un caucho monómero de etileno-propileno-dieno (caucho EPDM), un EPDM sulfonado, un

caucho de estireno-butadieno (SBR), un caucho fluorado, o diversos copolímeros de los mismos, y puede usarse cualquiera de ellos o una mezcla de dos o más de los mismos. El aglutinante puede incluirse en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basado en el peso total de la capa de mezcla de material de electrodo.

5 La capa de mezcla del material del electrodo, por ejemplo, puede prepararse recubriendo el colector de corriente con una composición para formar un electrodo, que incluye el material activo negativo del electrodo, el aglutinante y el agente conductor, y secando el colector de corriente recubierto, o puede prepararse fundiendo la composición para formar un electrodo sobre un soporte separado y laminando, a continuación, una película separada del soporte sobre el colector de corriente.

10 También, como otro procedimiento, el electrodo puede prepararse fundiendo la composición para formar una capa de mezcla de material de electrodo sobre un soporte separado y laminando, a continuación, una película separada del soporte sobre el colector del electrodo positivo.

15 Con respecto al electrodo para una batería secundaria según la presente invención, una relación entre un valor máximo ($\sigma_{\text{máx}}$) y un valor mínimo ($\sigma_{\text{mín}}$) de resistencia al cizallamiento en una curva de regresión obtenida mediante un procedimiento de análisis de la resistencia al cizallamiento que se describirá más adelante es de 1,7 o menos.

20 Según el estudio de los presentes inventores, en un caso donde el valor máximo respecto al valor mínimo de la resistencia al cizallamiento en la curva de regresión obtenida por el procedimiento de análisis de la resistencia al cizallamiento satisface la relación anterior, el fallo cohesivo en la capa de mezcla del material del electrodo es menor y, en consecuencia, se exhiben excelentes características de vida útil cuando el electrodo se usa en una batería secundaria.

25 En particular, con respecto a un electrodo multicapa, el fallo cohesivo, en particular, el fallo cohesivo entre capas en el electrodo puede intensificarse debido a las diferencias de adhesión y resistencia de los distintos materiales activos del electrodo y, en consecuencia, las características de vida útil pueden degradarse cuando el electrodo multicapa se usa en una batería secundaria. Sin embargo, el electrodo multicapa para una batería secundaria de la presente invención, donde la relación entre el valor máximo ($\sigma_{\text{máx}}$) y el valor mínimo ($\sigma_{\text{mín}}$) de la resistencia al cizallamiento en la curva de regresión obtenida mediante el siguiente procedimiento de análisis de la resistencia al cizallamiento satisface 1,7 o menos, puede presentar excelentes características de vida útil y características de capacidad debido a un fallo cohesivo significativamente menor, en particular, un fallo cohesivo menor entre capas en la capa de mezcla de materiales del electrodo durante el funcionamiento de la batería secundaria.

35 El procedimiento de análisis de resistencia al cizallamiento de la presente invención se realiza de tal manera que, después de que se obtengan datos de resistencia al cizallamiento (σ) según una profundidad de corte mientras se corta la capa de mezcla de material de electrodo desde una superficie de la misma hasta alcanzar el colector de corriente usando un sistema de análisis de corte superficial e interfacial (SAICAS) y se realice un análisis de regresión sobre los datos de resistencia al cizallamiento (σ) para obtener una curva de regresión, se compara una relación entre un valor máximo y un valor mínimo de resistencia al cizallamiento en la curva de regresión.

40 El sistema de análisis de corte superficial e interfacial (SAICAS) incluye un dispositivo para cortar oblicuamente una muestra de película fina recubierta desde una superficie de la misma hasta una interfaz usando una cuchilla, siendo un sistema que puede medir una fuerza aplicada a la cuchilla durante un procedimiento de corte. La FIG. 1 es una vista que ilustra un procedimiento de corte de una capa de mezcla de material de electrodo usando el sistema de análisis de corte superficial e interfacial (SAICAS - *Surface And Interfacial Cutting Analysis System*). Como se ilustra en la FIG. 1, una cuchilla 1 corta oblicuamente una capa de mezcla de material de electrodo 20 formada sobre un colector de corriente 10 en un ángulo de corte específico Θ con respecto a una superficie. En un caso donde el corte se realiza con un ángulo de corte como el descrito anteriormente, el corte se realiza mientras la cuchilla desciende diagonalmente en una dirección de profundidad de la capa de mezcla del material del electrodo. El corte de la capa de mezcla del material del electrodo se realiza hasta que la cuchilla alcanza el colector de corriente.

45 En este caso, el ángulo de corte Θ puede estar en un intervalo de más de 0° a 10° o menos, preferiblemente de 1° a $5,7^\circ$, y más preferiblemente de 3° a $5,7^\circ$. Dado que el ángulo de corte Θ se ajusta dentro del intervalo anterior, el tiempo de medición no sólo puede acortarse, sino que también puede mejorarse la precisión de los datos de resistencia al cizallamiento.

50 Además, una velocidad de marcha de la cuchilla durante el corte de la capa de mezcla de material de electrodo puede estar en un intervalo de aproximadamente $0,01 \mu\text{m/s}$ a aproximadamente $10 \mu\text{m/s}$ en una dirección horizontal y de aproximadamente $0,001 \mu\text{m/s}$ a aproximadamente $1 \mu\text{m/s}$ en una dirección vertical. Preferiblemente, la velocidad de marcha de la cuchilla puede estar en un intervalo de $0,1 \mu\text{m/s}$ a $1 \mu\text{m/s}$ en la dirección horizontal y de $0,01 \mu\text{m/s}$ a $0,1 \mu\text{m/s}$ en la dirección vertical, y puede estar más preferiblemente en un intervalo de $0,1 \mu\text{m/s}$ a $0,5 \mu\text{m/s}$ en la dirección horizontal y de $0,01 \mu\text{m/s}$ a $0,05 \mu\text{m/s}$ en la dirección vertical. Dado que la resolución de los datos de resistencia al cizallamiento se mejora ajustando la velocidad de funcionamiento de la cuchilla dentro del intervalo anterior, se mejora la precisión de los datos.

La cuchilla no está particularmente limitada siempre que tenga una dureza superior a la capa de mezcla de material de electrodo y su forma no se deforme en un procedimiento de corte, y, por ejemplo, la cuchilla puede estar formada de un material, como diamante, nitruro de boro cúbico (BN), acero, cermet y cerámica, y puede estar formada más preferentemente de nitruro de boro cúbico (BN).

La cuchilla, por ejemplo, puede tener una anchura de 0,1 mm a 4 mm, por ejemplo, de 0,3 mm a 1 mm.

Si se usa el sistema de análisis de corte superficial e interfacial (SAICAS), se puede medir una fuerza horizontal F_h y una fuerza vertical F_v , que se aplican a la cuchilla en el procedimiento de corte. Así, la fuerza horizontal F_h y la fuerza vertical F_v , que se aplican a la cuchilla según una profundidad de corte t_0 , se miden usando el sistema de análisis de corte superficial e interfacial (SAICAS), y los datos de resistencia al cizallamiento (σ) según la profundidad de corte pueden obtenerse usando los valores medidos.

Concretamente, la resistencia al cizallamiento (σ) puede calcularse mediante la siguiente Ecuación 1.

[Ecuación 1]

$$\sigma = \frac{F_h \cos \Theta \sin \Theta - F_v \sin^2 \Theta}{bt_0}$$

En la Ecuación 1, σ es la resistencia al cizallamiento (N/mm²), F_h es la fuerza horizontal (N) aplicada a la cuchilla que se mide mediante el sistema de análisis de corte superficial e interfacial, F_v es la fuerza vertical (N) aplicada a la cuchilla que se mide mediante el sistema de análisis de corte superficial e interfacial, Θ es el ángulo de corte (°), b es la anchura de la cuchilla (mm), y t_0 es la profundidad de corte (μ m).

Tras obtener los datos de resistencia al cizallamiento en función de la profundidad de corte mediante los procedimientos anteriores, se realiza un análisis de regresión de los datos de resistencia al cizallamiento para obtener una curva de regresión. Existe fluctuación debida a la deformación de las partículas del electrodo en los datos de resistencia al cizallamiento (σ) obtenidos previamente mediante la Ecuación 1 usando el sistema de análisis de corte superficial e interfacial (SAICAS). Un valor mínimo y un valor máximo en los datos de resistencia al cizallamiento (σ) pueden seleccionarse de forma clara y sencilla simplificando los datos de resistencia al cizallamiento mediante el análisis de regresión.

En este caso, la curva de regresión puede obtenerse mediante regresión polinómica y, más concretamente, puede obtenerse usando una ecuación de regresión polinómica de cuarto orden representada por la Ecuación 2 siguiente. En este caso, el eje x de la curva de regresión representa la profundidad de corte, y el eje y representa la resistencia al cizallamiento.

[Ecuación 2]

$$\sigma = A_0 + A_1 d + A_2 d^2 + A_3 d^3 + A_4 d^4$$

En la ecuación 2, σ es la resistencia al cizallamiento (N/mm²), A_0 , como resistencia al cizallamiento cuando la profundidad de corte es 0 μ m, es un número positivo, A_1 , A_2 , A_3 , y A_4 son constantes obtenidas por la ecuación polinómica de cuarto orden, y d es la profundidad de corte (μ m).

No se aplica ninguna fuerza de cizallamiento a la cuchilla en una interfaz entre la capa de mezcla de material de electrodo y el colector de corriente y, como resultado, la resistencia al cizallamiento disminuye rápidamente. Es decir, un lugar donde un valor de resistencia al cizallamiento empieza a disminuir rápidamente puede considerarse la interfaz entre la capa de mezcla de material de electrodo y el colector de corriente. Dado que los datos de valor máximo y mínimo de resistencia al cizallamiento pueden distorsionarse cuando se incluye un valor de resistencia al cizallamiento en la interfaz entre la capa de mezcla de material de electrodo y el colector de corriente, es deseable que se obtenga una curva de regresión excluyendo los datos de resistencia al cizallamiento de una sección donde el valor de resistencia al cizallamiento disminuye rápidamente.

A continuación, se obtienen un valor mínimo (σ_{\min}) y un valor máximo (σ_{\max}) de la resistencia al cizallamiento en la curva de regresión obtenida como se ha descrito anteriormente, y se calcula una relación ($\sigma_{\max}/\sigma_{\min}$) entre el valor máximo y el valor mínimo.

En el electrodo para una batería secundaria de la presente invención, la relación entre el valor máximo (σ_{\max}) y el valor mínimo (σ_{\min}) de la resistencia al cizallamiento, que se ha obtenido mediante los procedimientos descritos anteriormente, satisface 1,7 o menos. Preferiblemente, la relación entre el valor máximo (σ_{\max}) y el valor mínimo (σ_{\min})

de la resistencia al cizallamiento puede estar en un intervalo de 1 a 1,7, y puede estar más preferiblemente en un intervalo de 1 a 1,6, por ejemplo, de 1,2 a 1,6. En un caso donde la relación entre el valor máximo ($\sigma_{\text{máx}}$) y el valor mínimo ($\sigma_{\text{mín}}$) de la resistencia al cizallamiento es superior a 1,7, dado que la resistencia al cizallamiento no es uniforme en una dirección de espesor de la capa de mezcla de material de electrodo, se produce fácilmente un fallo cohesivo en la capa de mezcla de material de electrodo cuando se producen repeticiones de ciclos e impactos externos y, como resultado, las características de vida útil pueden degradarse rápidamente. En particular, con respecto a un electrodo multicapa que incluye dos o más capas de mezcla de material de electrodo con diferentes composiciones (componentes y/o contenidos), el fallo de cohesión puede intensificarse en una interfaz entre capas debido a las diferencias de adhesión y resistencia entre capas de los diferentes materiales activos del electrodo. Sin embargo, en un caso donde se usa un electrodo que satisface la relación de resistencia al cizallamiento de la presente invención, dado que una variación en la resistencia al cizallamiento en la dirección del espesor de la capa de mezcla de material del electrodo es pequeña, el fallo cohesivo en la capa de mezcla de material del electrodo se minimiza y, como resultado, se pueden obtener excelentes características de vida útil.

La relación entre el valor máximo ($\sigma_{\text{máx}}$) y el valor mínimo ($\sigma_{\text{mín}}$) de la resistencia al cizallamiento se determina por la acción colectiva de factores, por ejemplo, los tipos o contenidos de los componentes (es decir, material activo, material conductor y aglutinante) que constituyen la capa de mezcla de material de electrodo, la resistencia de las partículas, un espesor de la capa de mezcla de material de electrodo, la porosidad y las condiciones del procedimiento de preparación del electrodo, como la temperatura de laminación y secado, etc. Así, puede prepararse un electrodo que tenga una relación de resistencia al cizallamiento deseada ajustando adecuadamente una composición de la capa de mezcla de material de electrodo y/o las condiciones de procedimiento del electrodo.

En lo sucesivo, se describirán en detalle ejemplos de la presente invención de manera que pueda ser llevada a cabo fácilmente por un experto ordinario en la materia a la que pertenece la presente invención. Sin embargo, la invención puede realizarse de muchas formas diferentes y no debe interpretarse como limitada a los ejemplos establecidos en la presente invención.

Ejemplo 1

El grafito natural como primer material activo de electrodo negativo, el negro de humo como primer agente conductor, y una carboximetilcelulosa (CMC) y un caucho de estireno butadieno (SBR), como primer aglutinante, se mezclaron en una proporción ponderal de 96,85:0,5:1,15:1,5 en un disolvente de agua destilada para preparar una composición para formar una primera capa de mezcla de material de electrodo negativo (contenido sólido 40 % en peso).

Además, se añadieron grafito artificial como segundo material activo de electrodo negativo, negro de humo como segundo agente conductor, y una carboximetilcelulosa (CMC) y un caucho de estireno-butadieno (SBR), como segundo aglutinante, en una proporción en peso de 95,95:0,5:1,15:2,4 al agua destilada y se mezclaron para preparar una composición para formar una segunda capa de mezcla de material de electrodo negativo (contenido sólido 40 % en peso).

Se recubrió una superficie de un colector de corriente de cobre con la composición para formar una primera capa de mezcla de materiales de electrodo negativo y la composición para formar una segunda capa de mezcla de materiales de electrodo negativo, se secó a 110 °C durante 2 minutos y, a continuación, se laminó para preparar un electrodo negativo compuesto por el colector de corriente, una primera capa de mezcla de materiales de electrodo negativo y una segunda capa de mezcla de materiales de electrodo negativo (espesor total de las capas de mezcla de materiales 150 μm).

Ejemplo 2

Se usó grafito artificial como primer material activo de electrodo negativo, se mezclaron el primer material activo de electrodo negativo, un primer agente conductor y un primer aglutinante en una proporción ponderal de 95,35:0,5:1,15:3,0 para preparar una composición para formar una primera capa de mezcla de material de electrodo negativo, se usó grafito artificial como segundo material activo de electrodo negativo, se mezclaron el segundo material activo de electrodo negativo, un segundo agente conductor y un segundo aglutinante en una proporción ponderal de 97,45:0,5:1,15:0,9 para preparar una composición para formar una segunda capa de mezcla de material de electrodo negativo.9 para preparar una composición para formar una segunda capa de mezcla de material de electrodo negativo, se recubrió una superficie de un colector de corriente de cobre con la composición para formar una primera capa de mezcla de material de electrodo negativo y la composición para formar una segunda capa de mezcla de material de electrodo negativo, se secó a 120°C durante 1 minuto, y, a continuación, se laminó para preparar un electrodo negativo que estaba compuesto por el colector de corriente, una primera capa de mezcla de material de electrodo negativo, y una segunda capa de mezcla de material de electrodo negativo (espesor total de las capas de mezcla de material 150 μm).

Ejemplo 3

Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que una superficie de un colector

de corriente de cobre se recubrió con la composición para formar una primera capa de mezcla de material de electrodo negativo y la composición para formar una segunda capa de mezcla de material de electrodo negativo, y, a continuación, se secó a 110 °C durante 1 minuto y 30 segundos para preparar el electrodo negativo.

5 **Ejemplo comparativo 1**

Se usó grafito natural como primer material activo de electrodo negativo, el primer material activo de electrodo negativo, un primer agente conductor, y un primer aglutinante se mezclaron en una proporción en peso de 95,35:0,5:1,15:3,0 para preparar una composición para formar una primera capa de mezcla de material de electrodo negativo, se usó grafito artificial como segundo material activo de electrodo negativo, el segundo material activo de electrodo negativo, un segundo agente conductor, y un segundo aglutinante se mezclaron en una proporción en peso de 97,45:0,5:1,15:0,9 para preparar una composición para formar una segunda capa de mezcla de material de electrodo negativo, se recubrió una superficie de un colector de corriente de cobre con la composición para formar una primera capa de mezcla de material de electrodo negativo y la composición para formar una segunda capa de mezcla de material de electrodo negativo, se secó a 120 °C durante 1 minuto, y, a continuación, se laminó para preparar un electrodo negativo que estaba compuesto por el colector de corriente, una primera capa de mezcla de material de electrodo negativo, y una segunda capa de mezcla de material de electrodo negativo (espesor total de las capas de mezcla de material 150 um).

20 **Ejemplo comparativo 2**

Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que una proporción en peso de la composición para formar una primera capa de mezcla de material de electrodo negativo se fijó en 96,5:0,5:1:2 y una proporción en peso de la composición para formar una segunda capa de mezcla de material de electrodo negativo se fijó en 97,5:0,5:1,0:1,0.

Ejemplo comparativo 3

Se preparó un electrodo negativo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que una superficie de un colector de corriente de cobre se recubrió con la composición para formar una primera capa de mezcla de material de electrodo negativo y la composición para formar una segunda capa de mezcla de material de electrodo negativo, y, a continuación, se secó a 120 °C durante 1 minuto para preparar el electrodo negativo.

35 **[Ejemplo experimental 1: Análisis de resistencia al cizallamiento (σ)]**

(1) Medición de datos de resistencia al cizallamiento (σ)

Para cada uno de los electrodos negativos preparados según los Ejemplos 1 a 3 y los Ejemplos comparativos 1 a 3, se midieron las fuerzas aplicadas a una cuchilla según una profundidad de corte mientras se realizaba el corte oblicuo de la capa de mezcla de material del electrodo negativo usando un sistema de análisis de corte superficial e interfacial (SAICAS, SAICAS-DN, Dipla Wintes, Japón) equipado con la cuchilla de nitrato de boro cúbico, y se obtuvo la resistencia al cizallamiento (σ) según la profundidad de corte mediante la Ecuación 1.

En este caso, el corte oblicuo se realizó de tal manera que, después de colocar la cuchilla en paralelo a una superficie de la capa de mezcla del material del electrodo hasta aplicar 0,03 N de fuerza vertical, la cuchilla avanzó a una velocidad horizontal de 0,5 $\mu\text{m/s}$, una velocidad vertical de 0,05 pm/s y un ángulo de corte de 5,7° en un modo de velocidad constante.

A continuación, los datos de resistencia al cizallamiento (σ) obtenidos se analizaron mediante una ecuación de regresión polinómica de cuarto orden para obtener una curva de regresión.

Los datos de resistencia al cizallamiento y la curva de regresión de cada electrodo, que se obtuvieron mediante el procedimiento anterior, se ilustran en los gráficos de las FIGS. 2 a 7.

Se obtuvieron un valor mínimo (σ_{min}) y un valor máximo ($\sigma_{\text{máx}}$) de resistencia al cizallamiento, y una relación entre el valor máximo ($\sigma_{\text{máx}}$) y el valor mínimo (σ_{min}) a partir de cada curva de regresión ilustrada en las FIG. 2 (Ejemplo 1), FIG. 3 (Ejemplo 2), FIG. 4 (Ejemplo 3), FIG. 5 (Ejemplo comparativo 1), FIG. 6 (Ejemplo comparativo 2) y FIG. 7 (Ejemplo comparativo 3), y sus resultados se presentan en la Tabla 1.

60

[Tabla 1]

	Valor máximo ($\sigma_{\text{máx}}$)(N/mm ²)	Valor mínimo ($\sigma_{\text{mín}}$) (N/mm ²)	$\sigma_{\text{máx}}/\sigma_{\text{mín}}$
Ejemplo 1	1,79	1,20	1,49
Ejemplo 2	1,43	1,17	1,22
Ejemplo 3	1,45	0,93	1,56
Ejemplo comparativo 1	1,77	0,38	4,66
Ejemplo comparativo 2	1,55	0,33	4,70
Ejemplo comparativo 3	2,36	1,31	1,80

Con referencia a la Tabla 1, puede confirmarse que, con respecto a los electrodos negativos de los Ejemplos 1 a 3, las relaciones entre el valor máximo ($\sigma_{\text{máx}}$) y el valor mínimo ($\sigma_{\text{mín}}$) satisfacían 1,7 o menos, pero, con respecto a los electrodos negativos de los Ejemplos comparativos 1 a 3, las relaciones entre el valor máximo ($\sigma_{\text{máx}}$) y el valor mínimo ($\sigma_{\text{mín}}$) eran superiores a 1,7.

[Ejemplo experimental 2: Evaluación de características de vida]

Se mezclaron un material activo de electrodo positivo LiCoO₂, un agente conductor negro de humo y un aglutinante PVdF en un disolvente de N-metilpirrolidona en una proporción en peso de 96:2:2 para preparar una mezcla de material de electrodo positivo (viscosidad: 5000 mPa-s), y se recubrió una superficie de un colector de corriente de aluminio con la mezcla de material del electrodo positivo, se secó a 130 °C y se laminó, a continuación, para preparar un electrodo positivo.

Cada uno de los electrodos negativos preparados en los Ejemplos 1 a 3 y en los Ejemplos comparativos 1 a 3 se usó como electrodo negativo.

Cada batería secundaria de litio se preparó preparando un conjunto de electrodos disponiendo un separador de polietileno poroso entre el electrodo positivo y el electrodo negativo preparado como se ha descrito anteriormente, disponiendo el conjunto de electrodos en una carcasa y, a continuación, inyectando una solución electrolítica en la carcasa. En este caso, la solución electrolítica se preparó disolviendo hexafluorofosfato de litio (LiPF₆) 1,0 M en un disolvente orgánico compuesto de carbonato de etileno/carbonato de etilmetilo/carbonato de dietilo (relación de volumen de mezcla de EC/EMC/DEC=3/4/3).

Cada una de las baterías secundarias de litio preparadas anteriormente con una capacidad de batería de 50 mAh se cargó a 2,5 V y una corriente constante de 0,33 C hasta que la tensión llegó a 4,25 V, y posteriormente se cargó a una tensión constante de 4,25 V, y la carga se terminó cuando la corriente de carga llegó a 2,5 mA. A continuación, tras 30 minutos en reposo, cada batería secundaria de litio se descargó a una corriente constante de 0,33 C hasta una tensión de 2,5 V para medir la capacidad inicial. A continuación, cada batería secundaria se cargó a 2,5 V y una corriente constante de 1 C a 25°C hasta que el voltaje se convirtió en 4,25 V, y posteriormente se cargó a un voltaje constante de 4,25 V, y la carga se terminó cuando la corriente de carga se convirtió en 2,5 mA. A continuación, tras dejarlas reposar durante 30 minutos, cada batería secundaria se descargó a una corriente constante de 1 C hasta una tensión de 2,5 V para medir la retención de capacidad cuando se realizaron 200 ciclos de carga y descarga. Los resultados de las mismas se presentan en la tabla 2.

[Tabla 2]

	Retención de capacidad (%) (@ 200.º ciclo)
Ejemplo 1	96,4
Ejemplo 2	95,0
Ejemplo 3	92,5
Ejemplo comparativo 1	82,3
Ejemplo comparativo 2	84,9
Ejemplo comparativo 3	89,2

Con referencia a la Tabla 2, puede confirmarse que las baterías secundarias que usan respectivamente los electrodos negativos de los Ejemplos 1 a 3, donde la relación entre el valor máximo ($\sigma_{\text{máx}}$) y el valor mínimo ($n_{\text{mín}}$) de la resistencia al cizallamiento era de 1,7 o inferior, tenían características de vida significativamente mejores que las baterías

secundarias que usan respectivamente los electrodos negativos de los Ejemplos comparativos 1 a 3 donde la relación entre el valor máximo ($\sigma_{\text{máx}}$) y el valor mínimo ($n_{\text{mín}}$) de la resistencia al cizallamiento era superior a 1,7.

5 El electrodo para una batería secundaria según la presente invención puede suprimir el fallo cohesivo, en particular, el fallo cohesivo entre capas en la capa de mezcla del material del electrodo durante el funcionamiento de la batería secundaria de litio, y puede presentar excelentes características de vida útil y características de capacidad al tiempo que es competitivo en costes.

10 En particular, con respecto a un electrodo multicapa donde el grafito artificial que tiene excelentes características de vida y características de capacidad y el grafito natural que tiene excelente resistencia y adherencia se forman en multicapas, el fallo cohesivo, en particular, el fallo cohesivo entre capas en el electrodo, que se produce debido a las diferencias en la adherencia y la resistencia entre el grafito artificial y el grafito natural, puede suprimirse, y las características de vida pueden mejorarse.

REIVINDICACIONES

1. Un electrodo para una batería secundaria, que comprende:
 - 5 un colector de corriente; y
al menos una capa de mezcla de material de electrodo presente en una superficie del colector de corriente, la al menos una capa de mezcla de material de electrodo que comprende un material activo de electrodo negativo, un agente conductor y un aglutinante,
10 donde el electrodo tiene una propiedad tal que en una curva de regresión obtenida por análisis de regresión de datos de resistencia al cizallamiento en función de una profundidad de corte que se miden mientras se corta oblicuamente la capa de mezcla de material del electrodo desde una superficie del mismo hasta alcanzar el colector de corriente usando un sistema de análisis de corte superficial e interfacial (SAICAS), una relación entre un valor máximo ($\sigma_{\text{máx}}$) y un valor mínimo ($\sigma_{\text{mín}}$) de resistencia al cizallamiento es 1,7 o inferior.
 - 15 2. El electrodo para una batería secundaria según la reivindicación 1, donde la relación entre el valor máximo ($\sigma_{\text{máx}}$) y el valor mínimo ($\sigma_{\text{mín}}$) de la resistencia al cizallamiento en la curva de regresión está en un intervalo de 1 a 1,6.
 3. El electrodo para una batería secundaria según la reivindicación 1, donde la capa de mezcla del material del electrodo se corta oblicuamente con un ángulo de corte de más de 0° a 10° o menos cuando se usa el sistema de análisis de corte superficial e interfacial (SAICAS).
 4. El electrodo para una batería secundaria según la reivindicación 1, donde la velocidad de funcionamiento de una cuchilla está en un intervalo de 0,01 $\mu\text{m/s}$ a 10 $\mu\text{m/s}$ en una dirección horizontal y de 0,001 $\mu\text{m/s}$ a 1 $\mu\text{m/s}$ en una dirección vertical cuando se usa el sistema de análisis de corte superficial e interfacial (SAICAS).
 5. El electrodo para una batería secundaria según la reivindicación 1, donde los datos de resistencia al cizallamiento en función de la profundidad de corte se calculan mediante la ecuación 1:

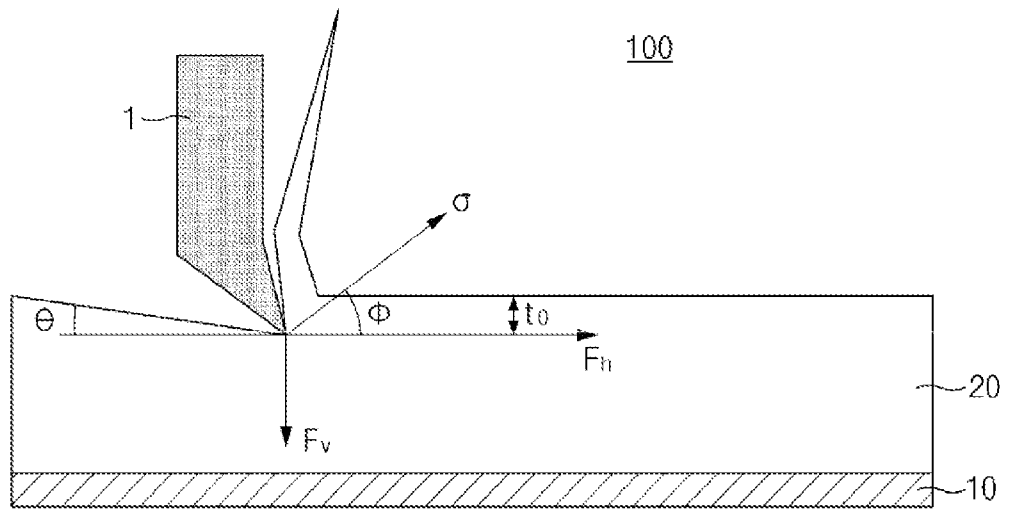
[Ecuación 1]

$$\sigma = \frac{F_h \cos \theta \sin \theta - F_v \sin^2 \theta}{bt_0}$$

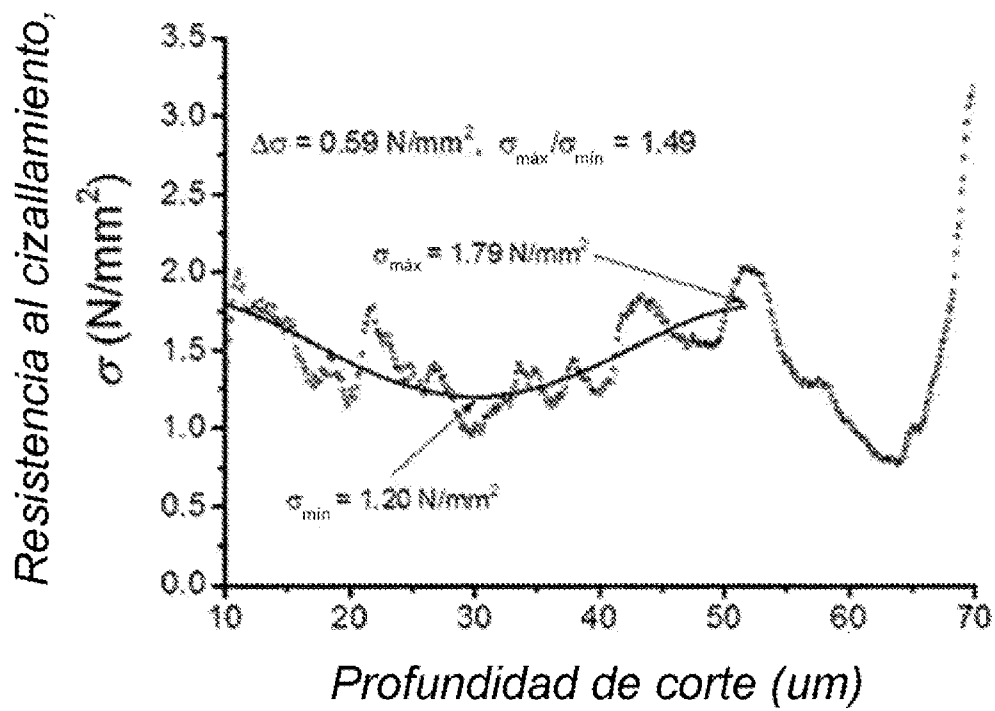
donde, en la Ecuación 1, σ es la resistencia al cizallamiento (N/mm^2), F_h es una fuerza horizontal (N) aplicada a una cuchilla que se mide mediante el sistema de análisis de corte superficial e interfacial, F_v es una fuerza vertical (N) aplicada a la cuchilla que se mide mediante el sistema de análisis de corte superficial e interfacial, θ es un ángulo de corte ($^\circ$), b es una anchura de cuchilla (mm), y t_0 es una profundidad de corte (μm).

6. El electrodo para una batería secundaria según la reivindicación 1, donde la curva de regresión se obtiene realizando un análisis de regresión polinómica de cuarto orden sobre los datos de resistencia al cizallamiento.
7. El electrodo para una batería secundaria según la reivindicación 1, donde el electrodo es un electrodo negativo.
8. El electrodo para una batería secundaria según la reivindicación 1, donde la al menos una capa de mezcla de material de electrodo comprende:
 - 45 una primera capa de mezcla de material de electrodo sobre la superficie del colector de corriente y que comprende un primer material activo de electrodo negativo, un primer agente conductor y un primer aglutinante; y
una segunda capa de mezcla de material de electrodo sobre una superficie de la primera capa de mezcla de material de electrodo opuesta al colector de corriente y que comprende un segundo material activo de electrodo negativo, un segundo agente conductor y un segundo aglutinante.
9. El electrodo para una batería secundaria según la reivindicación 8, donde el primer material activo del electrodo negativo y el segundo material activo del electrodo negativo son diferentes entre sí.
10. El electrodo para una batería secundaria según la reivindicación 8, donde el primer material activo del electrodo negativo comprende grafito natural, y el segundo material activo del electrodo negativo comprende grafito artificial.
11. Una batería secundaria de litio que comprende el electrodo para batería secundaria según la reivindicación 1.

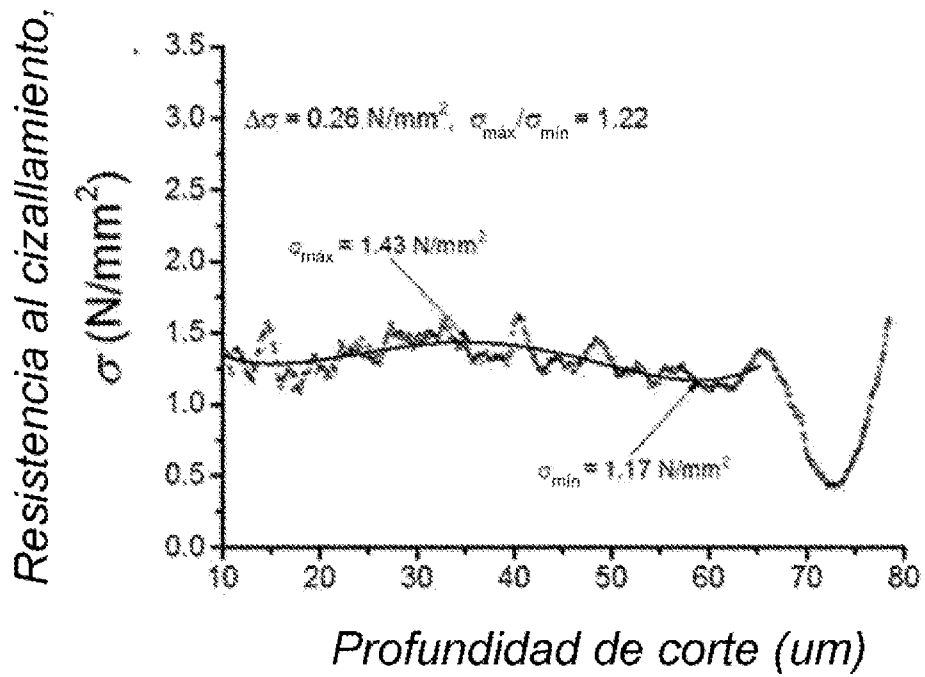
[FIG. 1]



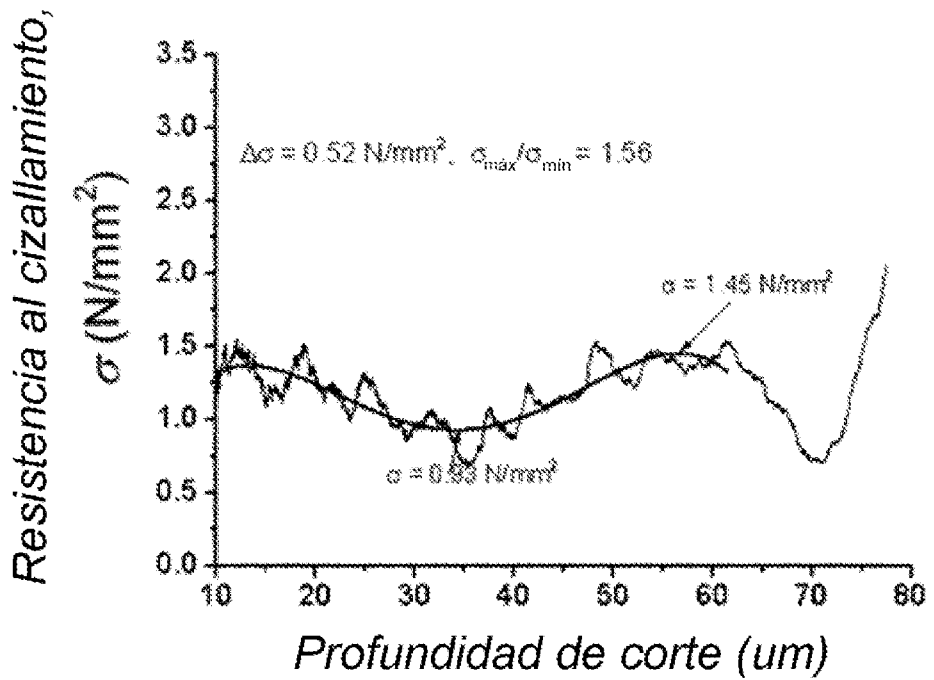
[FIG. 2]



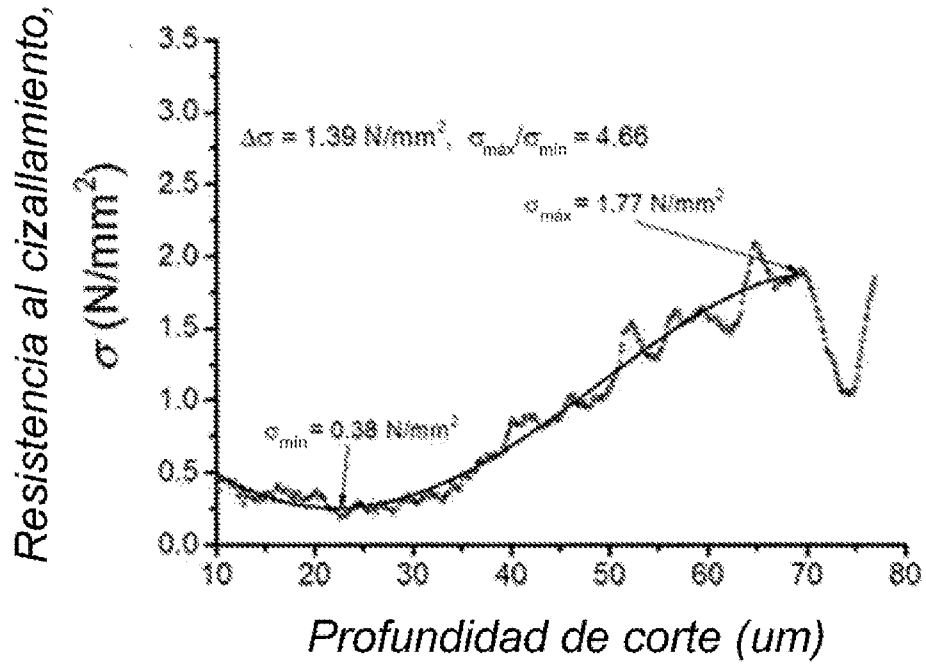
[FIG. 3]



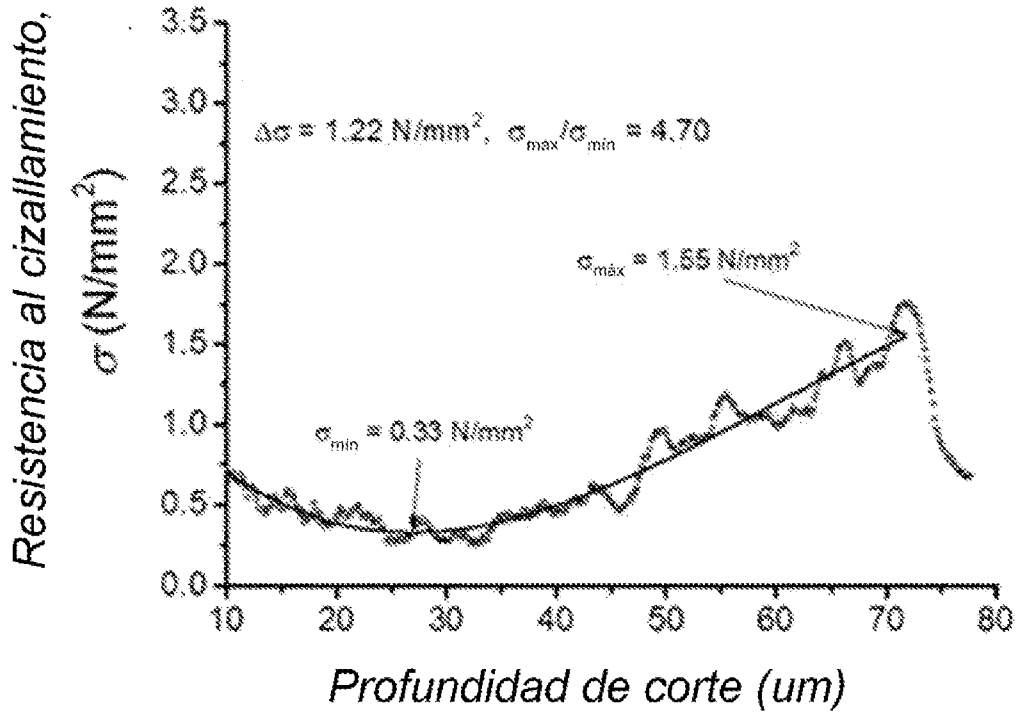
[FIG. 4]



[FIG. 5]



[FIG. 6]



[FIG. 7]

