

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 937 845**

51 Int. Cl.:

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/44 (2006.01)

G01R 31/3842 (2009.01)

G01R 31/385 (2009.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/0564 (2010.01)

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

G01R 31/378 (2009.01)

H01M 50/60 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.08.2019 PCT/KR2019/009808**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.02.2020 WO20032545**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.08.2019 E 19846847 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2023 EP 3703177**

54 Título: **Método para analizar con precisión el grado de impregnación de electrolito de electrodo en una celda**

30 Prioridad:

09.08.2018 KR 20180092997

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

31.03.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HAN, SONG YI;
KIM, YOUNG DEOK y
KIM, DAE SOO**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 937 845 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 analizar con precisión el grado de impregnación de electrolito de electrodo en una celda

5 **Sector de la técnica**

Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad basándose en la solicitud de patente coreana n.º 10-2018-0092997, presentada el 9 de agosto de 2018.

10 La presente invención se refiere a un método para analizar con precisión el grado de impregnación de electrolitos de un electrodo en una celda, para determinar en qué ciclo el electrolito está suficientemente impregnado mediante una curva de capacidad diferencial que se obtiene diferenciando un perfil de capacidad-voltaje con respecto a la capacidad para cada ciclo de carga/descarga.

15 **Estado de la técnica**

Recientemente, las baterías secundarias capaces de carga y descarga se han usado ampliamente como fuentes de energía de dispositivos móviles inalámbricos. Además, las baterías secundarias han atraído la atención como una fuente de energía de un vehículo eléctrico, un vehículo eléctrico híbrido, etc., proponiéndose como una solución para la contaminación del aire de los vehículos de gasolina y los vehículos diésel existentes que usan combustibles fósiles. Por lo tanto, los tipos de aplicaciones que usan la batería secundaria están actualmente muy diversificados debido a las ventajas de la batería secundaria, y se espera que la batería secundaria se va a aplicar a muchos sectores y productos en el futuro. Entre tales baterías secundarias, se comercializan y se usan ampliamente baterías secundarias de litio que tienen una densidad de energía y un potencial de trabajo altos, una duración cíclica larga y un régimen de autodescarga bajo.

A fin de fabricar la batería secundaria de litio, se prepara un conjunto de electrodos apilando el electrodo positivo y el electrodo negativo y el separador revestidos alternativamente con el material activo, respectivamente, se inserta el conjunto de electrodos en una caja de batería integrada por botes o bolsas de cualquier tamaño y forma, y se inyecta entonces el electrolito para fabricar por ello la batería secundaria de litio. En este caso, el electrolito inyectado más tarde se infiltra entre el electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador por fuerza capilar.

Hay muchos poros en el electrodo, la tela del separador y la capa de revestimiento del separador reforzado de seguridad (SRS). Estos poros llegan a ser la trayectoria de movimiento de los iones de litio durante el proceso de carga y descarga. El proceso de impregnación es un proceso muy importante para la activación de celdas debido a que los iones de litio pueden ser absorbidos en todos los materiales activos y desabsorbidos de los mismos solamente cuando los electrolitos se impregnan a partir de microporos de varios nm a varios μm .

Mientras tanto, según la tendencia a aumentar la capacidad de los vehículos eléctricos (EV) y las baterías secundarias de litio de los sistemas de almacenamiento de energía (ESS), las placas de electrodos de las baterías secundarias de litio han aumentado de tamaño, mientras que se reduce el volumen en el que puede penetrar el electrolito, lo que ha aumentado la posibilidad de que el electrolito no puede impregnarse al interior de la batería y esté presente solamente de modo local. En este caso, ya que la cantidad de la solución de electrolito no es suficiente dentro de la batería secundaria, puede degradarse el comportamiento de la batería secundaria y puede bajar la seguridad de la batería. Además, debido a la naturaleza del material, el electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador son todos materiales hidrófobos, mientras que el electrolito es un material hidrófilo, de modo que se aumenta relativamente el tiempo requerido para la penetración del electrolito o se disminuye el rendimiento de la impregnación.

Una impregnación tan deficiente del electrolito puede producir el problema de acortar la duración de la batería, acelerando el deterioro del electrodo a pesar del buen estado del otro electrodo.

Por lo tanto, son esenciales un método para mejorar el grado de impregnación de electrolitos y un método para evaluar el grado de impregnación de electrolitos al fabricar una batería secundaria de litio.

Como un método para analizar el grado de impregnación del electrodo, se ha aplicado ampliamente un método para medir la impedancia AC de manera horaria después de la inyección de electrolito en la celda, pero hay un límite que es difícil analizar con precisión.

60 El documento KR 100 865 401 B1 describe un proceso para determinar el punto de saturación de una etapa de impregnación de electrolitos, durante la carga inicial de una batería de iones de litio, llevando a cabo mediciones de capacitancia.

Objeto de la invención

Problema técnico

- 5 Un objeto de la presente invención es resolver los problemas ya mencionados de la técnica anterior y los problemas técnicos requeridos en el pasado.

10 Específicamente, un objeto de la presente invención es resolver el problema de la medición convencional del grado de impregnación de electrolitos y es proporcionar un método de medición para reconocer con más precisión en qué instante el electrolito está suficientemente impregnado usando la celda de batería fabricada con el electrodo utilizado como objeto de evaluación.

Solución técnica

15 A fin de conseguir los objetos anteriormente descritos, se proporciona un método para analizar un grado de impregnación de electrolitos de un electrodo en una celda de batería, que incluye: una etapa de fabricación de celdas de batería (S1) para preparar una celda de batería inyectando un electrolito en una celda de batería que incluye un electrodo a evaluar; una etapa (S2) para cargar/descargar la celda de batería varias veces y obtener un perfil de capacidad-voltaje para cada ciclo; una etapa (S3) para obtener una curva de capacidad diferencial (dV/dQ), generada diferenciando el perfil de capacidad-voltaje para cada ciclo con respecto a la capacidad; y una etapa (S4) para determinar un ciclo, en el que un comportamiento llega a ser el mismo, como un instante en el que la impregnación se ha realizado suficientemente en la curva de capacidad diferencial.

25 En la presente invención, la celda de batería puede ser una seleccionada del grupo que consiste en un tipo bolsa, un tipo cilíndrico, un tipo cuadrado y un tipo moneda.

En la presente invención, la celda de batería puede ser una semicelda.

30 En la presente invención, la celda de batería puede ser una celda completa.

En la presente invención, el electrodo puede ser un electrodo negativo.

35 En la presente invención, el electrodo negativo puede incluir uno o dos materiales activos de electrodo negativo seleccionados del grupo que consiste en grafito artificial y grafito natural.

En la presente invención, la carga/descarga puede ser una condición de régimen C de 0,1 C a 0,3 C. En la presente invención, la carga/descarga puede ser una condición de régimen C de 0,15 C a 0,25 C.

40 En la presente invención, el número de ciclos puede ser de 1 a 10.

En la presente invención, el número de ciclos puede ser de 3 a 7.

Efectos ventajosos

45 Según el método de análisis del grado de impregnación de electrolitos del electrodo en la celda de batería según la presente invención, se fabricó una celda de batería con un electrodo a evaluar, se repitieron la carga y la descarga iniciales y se analizó en este caso la curva de capacidad diferencial, obtenida diferenciando la capacidad del perfil de carga/descarga para hacer por ello posible determinar en qué instante el electrolito estaba suficientemente impregnado.

Descripción de las figuras

55 La figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra un método para medir un grado de impregnación de electrolitos de un electrodo en una celda de batería según una realización de la presente invención.

La figura 2 es un gráfico que muestra el resultado de medir la capacidad según ciclos de carga y descarga de una semicelda según un ejemplo comparativo.

La figura 3 es un gráfico que muestra la capacidad diferencial (dV/dQ), obtenida diferenciando un perfil de carga por capacidad para cada ciclo de una semicelda de moneda de electrodo negativo según un ejemplo de la presente invención.

60 La figura 4 es un gráfico que muestra la capacidad diferencial (dV/dQ) de tres ciclos del Ejemplo 1 y un ciclo del Ejemplo de referencia de la presente invención.

La figura 5 es un gráfico que muestra la capacidad diferencial (dV/dQ), obtenida diferenciando un perfil de carga por capacidad para cada ciclo de una celda completa según el Ejemplo 2 de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

En lo sucesivo, la presente invención se describirá con detalle haciendo referencia a los dibujos. Los términos y las palabras que se usan en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones no se deben interpretar como limitados a términos normales o de diccionario y el inventor puede definir apropiadamente el concepto de los términos a fin de describir mejor su invención. Los términos y las palabras se deben interpretar como significados y conceptos consistentes con la idea técnica de la presente invención. Por consiguiente, las realizaciones descritas en la memoria descriptiva y las configuraciones descritas en los dibujos son solamente las realizaciones más preferidas de la presente invención y no representan todas las ideas técnicas de la presente invención. Se ha de entender que pueden existir diversos equivalentes y variaciones en lugar de las mismas en el momento de presentar la presente solicitud.

Como se usa en este documento, las expresiones “grado de impregnación” y “grado de la impregnación” hacen referencia al grado con el que un electrolito penetra en un electrodo, particularmente un material activo de electrodo, y se puede intercambiar con el término “humectación”.

El material de electrodo positivo o el material de electrodo negativo que constituyen la batería secundaria de litio tiene una estructura cristalina, y los iones de litio se insertan en la estructura cristalina y se desprenden de la misma, repetidamente, según la carga/descarga, lo que se denomina intercalación/desintercalación. Ya que los iones de litio se mueven entre el electrodo positivo y el electrodo negativo a través del electrolito, si el electrolito no está suficientemente impregnado con el electrodo positivo y el electrodo negativo, no pueden intercalarse todos los iones de litio reaccionables. Al contrario, cuando el electrolito está suficientemente impregnado, pueden intercalarse todos los iones de litio reaccionables.

Por otro lado, el gráfico de capacidad diferencial (dV/dQ), que se genera diferenciando el perfil de carga de la batería secundaria de litio frente a la capacidad, tiene una pluralidad de picos debido a la transición de fase entre las etapas de intercalación de iones de litio. Se ha encontrado que durante la carga inicial, el comportamiento del gráfico de capacidad diferencial (dV/dQ) cambia por ciclo de carga y el comportamiento del gráfico de capacidad diferencial (dV/dQ) llega a ser similar durante un cierto número de ciclos, debido a que, como se repiten la carga y la descarga, se intercalan todos los iones de litio reaccionables, y el comportamiento del gráfico de capacidad diferencial (dV/dQ) debido a la intercalación converge en una cierta forma.

La figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra un método para medir un grado de impregnación de electrolitos de un electrodo en una celda de batería según un ejemplo de la presente invención. Haciendo referencia a la figura 1, el método para medir el grado de impregnación de electrolitos del electrodo en la celda de batería según la presente invención incluye: una etapa de fabricación de celdas de batería (S1) para impregnar el electrodo inyectando el electrolito en la celda de batería que incluye el electrodo a evaluar; una etapa (S2) para cargar/descargar la celda de batería varias veces y obtener un perfil de capacidad-voltaje para cada ciclo; una etapa (S3) para obtener una curva de capacidad diferencial (dV/dQ), generada diferenciando el perfil de capacidad-voltaje para cada ciclo con respecto a la capacidad; y una etapa (S4) para determinar un ciclo, en el que el comportamiento llega a ser el mismo, como un tiempo en el que la impregnación se ha realizado suficientemente en la curva de capacidad diferencial.

En primer lugar, se describirá la etapa (S1) para fabricar la celda de batería con el electrodo a evaluar. La etapa de fabricación de celdas de batería (S1) de la presente invención es una etapa para preparar una celda de batería inyectando un electrolito en una celda de batería que incluye un electrodo a medir sobre el grado de impregnación del electrolito.

La etapa de fabricación de celdas de batería (S1) puede incluir además una etapa de humedecer el electrolito a impregnar en el electrodo. En este caso, el tiempo de humectación puede ser de 1 hora a 24 horas.

El método para analizar el grado de impregnación de electrolitos de la presente invención se puede aplicar a todas las clases de baterías secundarias, tales como una batería secundaria cilíndrica, una batería secundaria de tipo bolsa, una batería secundaria cuadrada y una batería secundaria de tipo moneda, y a una celda completa que contiene un electrodo positivo y un electrodo negativo, así como a una semicelda que contiene un electrodo positivo o un electrodo negativo y un contraelectrodo.

El electrodo a evaluar en la celda de batería puede ser un electrodo negativo.

Por ejemplo, el electrodo negativo se puede fabricar revistiendo una mezcla de electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo, un aglutinante, un material conductor, un disolvente y similares sobre un colector de corriente de electrodo negativo, seguido por un secado y una laminación.

El colector de corriente de electrodo negativo se realiza generalmente a un grosor de 3 a 500 micrómetros. El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad eléctrica sin producir cambios químicos en la batería, y los ejemplos del mismo incluyen cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado, cobre o acero inoxidable cuya superficie se ha tratado con carbono,

níquel, titanio, plata o similar, aleación de aluminio-cadmio, o similares. Además, se pueden formar irregularidades finas en la superficie para mejorar la fuerza de unión del material activo de electrodo negativo, y se puede usar en diversas formas tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, una espuma y una tela no tejida.

Los ejemplos del material activo de electrodo negativo incluyen grafito natural, grafito artificial, material carbonáceo; metales (Me) que son óxido compuesto de titanio que contiene litio (LTO), Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni o Fe; aleaciones compuestas por los metales (Me); óxidos de los metales anteriores; y uno o dos o más materiales activos de electrodo negativo seleccionados del grupo que consiste en metales y materiales compuestos con carbono.

El aglutinante es un componente que ayuda a la unión entre el material conductor, el material activo y el colector de corriente, y se añade típicamente en una cantidad del 1 al 30 % en peso basándose en el peso total de la mezcla de electrodo negativo. Los ejemplos de tales aglutinantes incluyen poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno, caucho de flúor, diversos copolímeros de los mismos y similares.

El material conductor es un componente para mejorar más la conductividad del material activo de electrodo negativo y se puede añadir en una cantidad del 1 al 20 % en peso basándose en el peso total de la mezcla de electrodo negativo. Tal material conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad eléctrica sin producir un cambio químico en la batería, y los ejemplos del mismo incluyen grafito tal como grafito natural y grafito artificial; negro de humo tal como negro de acetileno, negro Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; fibras conductoras tales como fibra de carbono y fibra metálica; polvos metálicos tales como fluoruro de carbono, polvo de aluminio y níquel; filamentos cristalinos conductores tales como óxido de cinc y titanato de potasio; óxidos metálicos conductores tales como óxido de titanio; y materiales conductores tales como derivados del polifenileno y similares.

El disolvente puede incluir un disolvente orgánico tal como agua o NMP (N-metil-2-pirrolidona) y se puede usar en una cantidad que llega a ser una viscosidad deseable cuando se incluyen el material activo de electrodo negativo y, opcionalmente, un aglutinante y un material conductor. Por ejemplo, la concentración del material activo de electrodo negativo y, opcionalmente, los sólidos que incluyen el aglutinante y el material conductor pueden estar incluidos en una cantidad del 50 % en peso al 95 % en peso, preferiblemente del 70 % en peso al 90 % en peso.

La celda de batería puede ser una celda completa que incluye tanto un electrodo positivo como un electrodo negativo.

El electrodo positivo se puede fabricar revistiendo una mezcla de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo, un aglutinante, un material conductor y un disolvente sobre un colector de corriente de electrodo positivo, seguido por un secado y una laminación.

Los ejemplos representativos del material activo de electrodo positivo pueden incluir una única sustancia o una mezcla de dos o más seleccionadas del grupo que consiste en LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ (En esta ocasión, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (En esta ocasión, $0 < y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ y $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ (En esta ocasión, $0 < z < 2$).

El material activo de electrodo positivo puede estar incluido del 80 % en peso al 99 % en peso basándose en el peso total de cada mezcla de electrodo positivo.

El material conductor se añade usualmente en una cantidad del 1 al 30 % en peso basándose en el peso total de la mezcla de electrodo positivo.

Tal material conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad eléctrica sin producir un cambio químico en la batería, y los ejemplos del mismo incluyen grafito; un material carbonáceo tal como negro de humo, negro de acetileno, negro Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; fibras conductoras tales como fibra de carbono y fibra metálica; polvos metálicos tales como fluoruro de carbono, polvo de aluminio y níquel; filamentos cristalinos conductores tales como óxido de cinc y titanato de potasio; óxidos metálicos conductores tales como óxido de titanio; y materiales conductores tales como derivados del polifenileno y similares. Los ejemplos específicos de materiales conductores disponibles comercialmente incluyen productos de las firmas Chevron Chemical Company, Denka Singapore Private Limited, productos de la firma Gulf Oil Company, negro Ketjen, series EC (Armak Company), productos Vulcan XC-72 (de la firma Cabot Company) y Super P (de la firma Timcal).

El aglutinante se añade en una cantidad del 1 al 30 % en peso, en base al peso total de la mezcla de electrodo positivo, como un componente que ayuda a la unión entre el material activo y el material conductor y la unión al colector de corriente. Los ejemplos de tales aglutinantes incluyen poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico),

carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno, caucho de flúor, diversos copolímeros y similares.

5 El disolvente puede incluir un disolvente orgánico tal como NMP (N-metil-2-pirrolidona) y se puede usar en una cantidad que llega a ser una viscosidad deseable cuando se incluyen el material activo de electrodo positivo y, opcionalmente, un aglutinante y un material conductor. Por ejemplo, la concentración del material activo de electrodo positivo y, opcionalmente, los sólidos que incluyen el aglutinante y el material conductor pueden estar incluidos en una cantidad del 50 % en peso al 95 % en peso, preferiblemente del 70 % en peso al 90 % en peso.

10 Por otro lado, la impregnación o la humectación de solución de electrolito en una batería secundaria significa que una solución de electrolito no acuosa penetra entre un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador por fuerza capilar. Específicamente, el electrolito penetra en el material activo de electrodo en la superficie del electrodo.

15 Sin embargo, el electrodo positivo, el electrodo negativo (particularmente el material activo del electrodo positivo y del electrodo negativo) y el separador son todos materiales hidrófobos (hidrofobicidad), aunque en muchos casos, la impregnación del electrolito no ocurre rápidamente (denominado retraso de impregnación o impregnación deficiente). En particular, cuando la impregnación del electrolito se degrada debido al retraso de impregnación, el electrolito no alcanza las partículas del material activo del electrodo, los iones de litio no son desplazados suavemente y se retrasa la presentación del comportamiento de la batería secundaria normal.

El electrolito utilizado para fabricar la celda de batería de la presente invención se usa comúnmente en la producción de una batería secundaria de litio e incluye un disolvente orgánico no acuoso y una sal de litio.

25 El disolvente orgánico no acuoso no está particularmente limitado siempre que pueda minimizar la descomposición por una reacción de oxidación o similar durante la carga y la descarga de una batería y pueda presentar las propiedades deseadas con aditivos. Como ejemplos típicos del mismo, se pueden usar solos un compuesto de carbonato o un compuesto de propionato, o se pueden mezclar y usar dos o más de los mismos.

30 Los ejemplos de tales compuestos de carbonato incluyen uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo (DPC), carbonato de metilpropilo (MPC), carbonato de etilpropilo (EPC), carbonato de metiletilo (MEC), carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de butileno (BC) y carbonato de vinileno (VC), o una mezcla de dos o más de los mismos.

35 Además, un ejemplo típico del compuesto a base de propionato incluye uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en propionato de etilo (EP), propionato de propilo (PP), propionato de n-propilo, propionato de isopropilo, propionato de n-butilo, propionato de isobutilo y propionato de tertbutilo, o una mezcla de dos o más de los mismos.

40 Además, los ejemplos del disolvente orgánico no acuoso pueden incluir N-metil-2-pirrolidona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, gamma-butirolactona, 1,2-dimetoxietano, 2-metiltetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster de fosfato, trimetoximetano, derivados del dioxolano, sulfolano, metilsulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, derivados del carbonato de propileno, derivados del tetrahidrofurano, éteres, propionato de metilo y propionato de etilo.

45 La sal de litio es una sustancia que es soluble en el electrolito no acuoso. Los ejemplos de la sal de litio incluyen LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, cloroborano de litio, ácido carboxílico alifático inferior de litio, 4-fenilborato de litio, imida y similares.

50 Además, el electrolito puede incluir carbonato de vinileno (VC), propano sulfona (PS), carbonato de fluoroetileno (FEC), NA, AsA3, etc. con el fin de mejorar las características de carga y descarga, el retardo de llama, etc.

Después de fabricar la celda de batería (S1), la celda de batería se carga/descarga varias veces, y se realiza una etapa (S2) para obtener un perfil de capacidad-voltaje para cada ciclo de carga/descarga. La etapa para obtener el perfil de capacidad-voltaje es una etapa para obtener un perfil de voltaje según la capacidad midiendo la capacidad y el voltaje de la celda de batería mientras circula una corriente de carga/descarga a la celda de batería.

55 En este caso, la carga/descarga se realiza a un régimen C de 0,1 C a 0,3 C, preferiblemente de 0,15 C a 0,25 C, más preferiblemente de 0,18 C a 0,22 C. En esta ocasión, si "C" es la capacidad de la batería secundaria de la unidad de carga Ah, la corriente en amperios se selecciona como la fracción (o el multiplicador) de C. Por ejemplo, 1 C significa el régimen de carga/descarga de extraer o llenar a la capacidad de una batería secundaria completamente cargada dentro de 1 hora, y también significa la densidad de corriente en ese momento.

60 No es deseable cuando el régimen de carga y descarga de la presente invención es menor que 0,1 C, debido a que se requiere un tiempo excesivo para cargar y descargar, y no es deseable cuando excede 0,3 C, debido a que

puede afectar desfavorablemente a la formación de la interfase de electrolito, tal como un grosor no uniforme y una discontinuidad de la capa en el electrodo negativo.

El número de ciclos de carga/descarga puede ser de 1 a 9, preferiblemente de 3 a 7, más preferiblemente de 4 a 6.

En el perfil de voltaje según la capacidad, el eje x indica la capacidad y el eje y indica el voltaje. El perfil de capacidad-voltaje para cada ciclo se puede obtener midiendo el voltaje según la capacidad de carga/descarga en cada ciclo, mientras se realiza la carga/descarga de la celda de batería que incluye el electrodo a evaluar varias veces.

Después de obtener el perfil de capacidad-voltaje para cada ciclo de carga/descarga (S2), se realiza una etapa (S3) para obtener una curva de capacidad diferencial (dV/dQ), obtenida diferenciando el perfil de capacidad-voltaje con respecto a la capacidad. En la etapa para obtener la curva de capacidad diferencial (S3), el perfil de carga (eje x: capacidad, eje y: voltaje) de cada ciclo se diferenciá con respecto a la capacidad, y cada perfil de carga de ciclo y la capacidad de la celda de batería se pueden aplicar a la siguiente fórmula general para calcular por ello la capacidad diferencial.

[Fórmula 1]

$$dV/dQ = (V_t - V_{t-1}) / (Q_t - Q_{t-1})$$

V_t : perfil de carga/descarga de la celda de batería en el tiempo t

V_{t-1} : perfil de carga/descarga de la celda de batería 1 unidad de tiempo antes del tiempo t

Q_t : capacidad de la celda de batería en el tiempo t

Q_{t-1} : capacidad de la celda de batería 1 unidad de tiempo antes del tiempo t

En la etapa S4 para determinar el ciclo, en el que el comportamiento llega a ser el mismo, como el instante en el que la impregnación es suficiente, a partir de la curva de capacidad diferencial, el comportamiento observado en la curva gráfica de capacidad diferencial se observa para determinar el grado de impregnación del electrolito.

El principio de funcionamiento de la batería de iones de litio es tal que, durante la descarga, el litio se oxida a iones de litio en el electrodo negativo y se mueve entonces hasta el electrodo positivo a través del electrolito, y los electrones generados se mueven hasta el electrodo positivo a través del conductor externo. En el electrodo positivo, los iones de litio desplazados desde el electrodo negativo se insertan para aceptar electrones y producir una reacción de reducción. Al contrario, durante la carga, la reacción de oxidación ocurre en el electrodo positivo y la reacción de reducción ocurre en el electrodo negativo. El fenómeno en el que los iones de litio se insertan en la estructura cristalina del material de electrodo positivo o del material de electrodo negativo se denomina intercalación.

El pico del gráfico de capacidad diferencial es debido a la etapa de intercalación del electrodo. En otras palabras, el pico representa la transición de fase entre diferentes etapas de intercalación según la regla de fases de Gibbs.

La intercalación está estrechamente relacionada con el grado de impregnación de los electrodos en la celda eléctrica. Si el grado de impregnación del electrolito del electrodo no es suficiente, los iones de litio contenidos en el electrolito no se intercalan suficientemente con el electrodo y, así, no se expresan apropiadamente la capacidad de carga y la capacidad de descarga.

Además, cuando el grado de impregnación del electrolito del electrodo alcanza un nivel suficiente, los iones de litio del electrolito pueden intercalarse suficientemente durante el período de carga o descarga en el electrodo para expresar suficientemente por ello la capacidad de carga y la capacidad de descarga de la celda de batería. Cuando la capacidad de carga y la capacidad de descarga, expresadas suficientemente como se ha descrito anteriormente, se representan por la curva gráfica de capacidad diferencial, se muestra el mismo comportamiento que muestra el mismo pico.

Además, en la etapa (S4) para determinar un ciclo, en la que el comportamiento llega a ser el mismo, como el instante en el que la impregnación es suficiente, a partir de la curva de capacidad diferencial, se puede determinar, observando el punto de pico en el gráfico de la curva de capacidad diferencial, que la impregnación del electrodo en la celda eléctrica ha alcanzado un nivel suficiente en un ciclo en el que el comportamiento del pico llega a ser el mismo. Es decir, midiendo el valor pico del gráfico de capacidad diferencial para cada ciclo, es posible determinar el primer ciclo, en el que se repite el mismo valor pico, como un instante en el que la impregnación se ha realizado suficientemente.

Es decir, el comportamiento del gráfico de capacidad diferencial (dV/dQ) para cada ciclo cambia durante la carga inicial, y el comportamiento del gráfico de capacidad diferencial (dV/dQ) llega a ser similar para un cierto número de ciclos, debido a que se intercalan todos los iones de litio que pueden reaccionar con la carga y la descarga, y el comportamiento del gráfico de capacidad diferencial (dV/dQ) debido a la intercalación converge en una cierta forma.

En lo sucesivo, la presente invención se describirá con detalle haciendo referencia a los Ejemplos. Sin embargo, los siguientes Ejemplos son solamente para ilustrar la presente invención, y la presente invención no está limitada por los siguientes Ejemplos.

5 <Ejemplo de preparación> Fabricación de semiceldas

Fabricación de un electrodo negativo

10 Un material activo de electrodo negativo en el que se mezclaron grafito artificial y grafito natural en una relación de 9:1, y se mezclaron grafito en partículas como material conductor y poliacrilonitrilo como aglutinante en una relación en peso de 7:2:1 para preparar 0,2 g de una mezcla. Se preparó una suspensión de mezcla de electrodo negativo añadiendo 3,1 g de N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente para la mezcla.

15 Posteriormente, la suspensión de mezcla de electrodo negativo se aplicó a una película delgada de cobre (Cu), que es un colector de corriente de electrodo negativo con un grosor de 20 μm , y se secó a continuación. En este caso, la temperatura del aire circulante era 80 °C. Entonces, se llevó a cabo un prensado por laminación y se secó en un horno de vacío a 130 °C durante 12 horas para preparar un electrodo negativo.

Fabricación de semiceldas

20 El electrodo negativo preparado como se ha descrito anteriormente se cortó en un círculo de 1,4875 cm^2 a usar como electrodo negativo y una película delgada metálica de litio (Li) se cortó en un círculo de 1,7671 cm^2 a usar como contraelectrodo. Un separador de polietileno poroso se interpuso entre el electrodo negativo y el contraelectrodo, y un 0,5 % en peso de carbonato de vinileno y electrolito disuelto de LiPF_6 1 M se inyectaron en una
25 solución mezclada de carbonato de etilmetilo (EMC) y carbonato de etileno (EC) con una relación volumétrica de 7:3, para preparar por ello una semicelda de moneda de litio.

<Ejemplo comparativo> Determinación del grado de impregnación de electrolitos según el comportamiento de capacidad de carga/descarga para cada ciclo

30 Después de almacenar la semicelda del ejemplo de fabricación a temperatura ambiente durante 3 horas, la batería fue cargada bajo una condición de régimen c de 0,1 C, y la semicelda de moneda cargada fue descargada bajo una condición de régimen c de 0,1 C en un ciclo. Y el ciclo de carga/descarga se repitió 5 veces (intervalo de voltaje: de 0,005 V a 1 V). Además, la capacidad de carga y la capacidad de descarga se midieron para cada ciclo, y los
35 resultados se muestran en la figura 2.

Haciendo referencia a la figura 2, se puede observar que la capacidad de carga y la capacidad de descarga de los dos a cinco ciclos aumentan significativamente en comparación con las de un ciclo y convergen a un valor específico. Esto es debido a que en el primer ciclo (1 ciclo), la impregnación del electrolito en el electrodo negativo de la semicelda es insuficiente, de modo que no se expresan apropiadamente ni la capacidad de carga ni la
40 capacidad de descarga, pero a medida que el segundo ciclo (2 ciclos) avanza hasta el quinto ciclo (5 ciclos), se puede suponer que aumenta el grado de impregnación de electrolitos en el electrodo negativo. Por consiguiente, en el método para determinar el tiempo de impregnación de electrolitos a partir del comportamiento de carga/descarga de acuerdo con el ciclo según el ejemplo comparativo, se puede estimar que el electrolito está suficientemente
45 impregnado dentro del electrodo negativo después de dos ciclos en los que se expresan todas las capacidades.

<Ejemplo 1> Determinación del grado de impregnación de electrolitos según el comportamiento de la curva de capacidad diferencial para cada ciclo

50 Después de almacenar la semicelda del ejemplo de fabricación a temperatura ambiente durante 3 horas, la batería fue cargada bajo una condición de régimen c de 0,1 C, y la semicelda de moneda cargada fue descargada bajo una condición de régimen c de 0,1 C en un ciclo. Y el ciclo de carga/descarga se repitió 5 veces (intervalo de voltaje: de 0,005 V a 1 V).

55 Para cada ciclo, el perfil de carga (eje x: capacidad, eje y: voltaje) se aplicó a la siguiente fórmula 1 general para calcular la curva de capacidad diferencial (dV/dQ) para la capacidad. Y el resultado se muestra en la figura 3.

[Fórmula 1]

$$60 \quad dV/dQ = (V_t - V_{t-1}) / (Q_t - Q_{t-1})$$

V_t : perfil de carga/descarga de la celda de batería en el tiempo t

V_{t-1} : perfil de carga/descarga de la celda de batería 1 unidad de tiempo antes del tiempo t

Q_t : capacidad de la celda de batería en el tiempo t

65 Q_{t-1} : capacidad de la celda de batería 1 unidad de tiempo antes del tiempo t

La figura 3 es un gráfico que muestra la capacidad diferencial, obtenida diferenciando el perfil de carga (eje x: capacidad, eje y: voltaje) de cada ciclo con respecto a la capacidad. Haciendo referencia a la figura 3, un ciclo y dos ciclos difieren en la posición del pico y el comportamiento del gráfico. Lo mismo es cierto para dos y tres ciclos. Sin embargo, después de tres ciclos, el comportamiento del gráfico es casi el mismo, de modo que coinciden las tres curvas de capacidad diferencial, lo que significa que después de tres ciclos, todos los iones de litio reaccionables se intercalan dentro del electrodo negativo, conduciendo a la situación en la que el comportamiento del gráfico de la capacidad diferencial debido a la intercalación llega a ser el mismo después de 3 ciclos. Por consiguiente, el instante en el que el electrolito está suficientemente impregnado en el electrodo negativo de la semicelda se puede determinar como el tiempo después de 3 ciclos.

Se efectuó además el siguiente experimento para confirmar si el método de determinación del instante de impregnación de electrolitos es cierto a partir del comportamiento de la curva de capacidad diferencial según el Ejemplo 1.

<Ejemplo de referencia> Curva de capacidad diferencial de la semicelda almacenada durante 3 días después de la inyección de electrolito

La semicelda se montó de la misma manera que en el Ejemplo de preparación, y el electrolito se inyectó y se almacenó a temperatura ambiente durante 3 días, de modo que el electrolito se impregnó suficientemente dentro del electrodo. Después de ello, la carga/descarga se repitió cinco veces con respecto a la semicelda en la que la solución de electrolito estaba suficientemente impregnada bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Entonces, como en el Ejemplo 1, el perfil de carga (eje x: capacidad, eje y: voltaje) para cada ciclo se diferenció con respecto a la capacidad para calcular la curva de capacidad diferencial (dV/dQ).

Las curvas de capacidad diferencial de tres ciclos determinados para ser instantes suficientemente impregnados en el Ejemplo 1 y la curva de capacidad diferencial de un ciclo en el ejemplo de referencia se muestran en la figura 4, respectivamente. Haciendo referencia a la figura 4, se puede ver que estas dos curvas de capacidad diferencial se solapan entre sí. En el ejemplo de referencia, ya que fue cargada/descargada la semicelda en la que el electrolito estaba suficientemente impregnado, la curva de capacidad diferencial de un ciclo de la semicelda del ejemplo de referencia se puede considerar como la curva de capacidad diferencial del electrodo negativo suficientemente impregnado con el electrolito. Por lo tanto, el punto en el que los tres ciclos de la curva de capacidad diferencial en el Ejemplo 1 coinciden con el ciclo de la curva de capacidad diferencial en el Ejemplo de referencia puede significar que el resultado según el método de determinación del instante de impregnación de soluciones de electrolito del Ejemplo 1 es consistente con los hechos.

Por lo tanto, mediante tal experimento, cuando se usa el método de análisis según una realización de la presente invención, se tiene el efecto de poder captar con más precisión el instante de impregnación del electrolito. Es decir, el método para analizar el grado de impregnación de la solución de electrolito de la presente invención se puede evaluar como que proporciona un resultado fiable al determinar en qué instante el electrolito está suficientemente impregnado.

A fin de confirmar si el método de análisis de la presente invención es aplicable a una celda completa, se montó una celda completa como sigue y se produjo una curva de capacidad diferencial para cada ciclo según la carga/descarga.

<Ejemplo 2>

Un 96 % en peso de $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$, un 2 % en peso de negro Denka (conductor) y un 2 % en peso de PVdF (poli(fluoruro de vinilideno), aglutinante) se añadieron a N-metil-2-pirrolidona (NMP) para preparar por ello una suspensión de mezcla de electrodo. La suspensión de mezcla de electrodo positivo preparada anteriormente se revistió en una superficie del colector de corriente de aluminio, se secó y se laminó, y se troqueló a un tamaño predeterminado para preparar un electrodo positivo.

Una membrana de polietileno poroso fue interpuesta entre el electrodo positivo y el electrodo negativo del ejemplo de preparación, y un 0,5 % en peso de carbonato de vinileno y electrolito disuelto de LiPF_6 1 M se inyectaron en una solución mezclada de carbonato de etilmetilo (EMC) y carbonato de etileno (EC) con una relación volumétrica de 7:3, para preparar por ello una celda completa. Después de ello, la celda completa se almacenó a temperatura ambiente durante 3 horas para humedecer la solución de electrolito.

Después de ello, se realizaron la carga y la descarga de la misma manera que en el Ejemplo 1, y se calculó una curva de capacidad diferencial (dV/dQ) del electrodo negativo y los resultados se muestran en la figura 5.

Haciendo referencia a la figura 5, de modo similar a la semicelda, un pico de capacidad diferencial debido a la estructura de grafito del electrodo negativo también se ve claramente en la celda completa. Además, 1 ciclo y 2 ciclos tienen diferentes posiciones de pico y comportamientos de gráfico, que es lo mismo para 2 ciclos y 3 ciclos, pero de 3 ciclos a 5 ciclos tienen casi el mismo comportamiento de gráfico. Por consiguiente, en la celda completa,

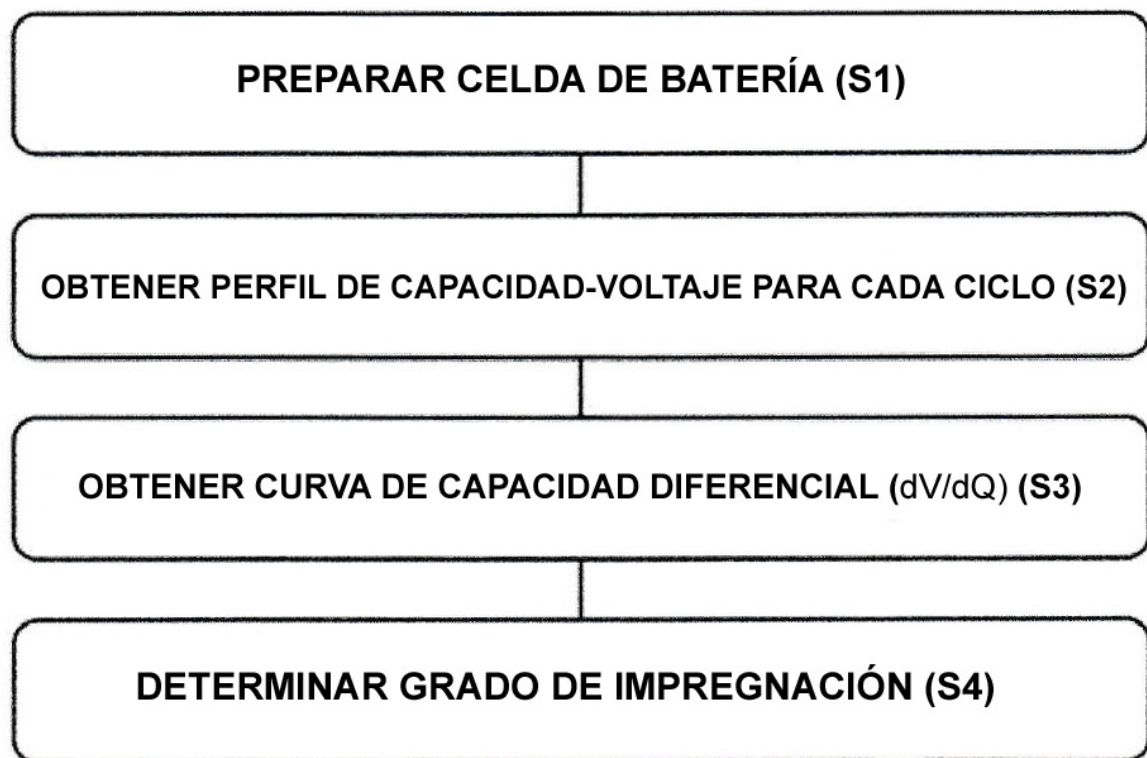
como en la semicelda, el método de análisis de la presente invención se puede usar para determinar en qué ciclo el electrolito está suficientemente impregnado.

5 Los expertos en la técnica entenderán que, sin salirse del alcance de la invención como se define por las reivindicaciones adjuntas, se pueden hacer en la misma diversos cambios en forma y detalles.

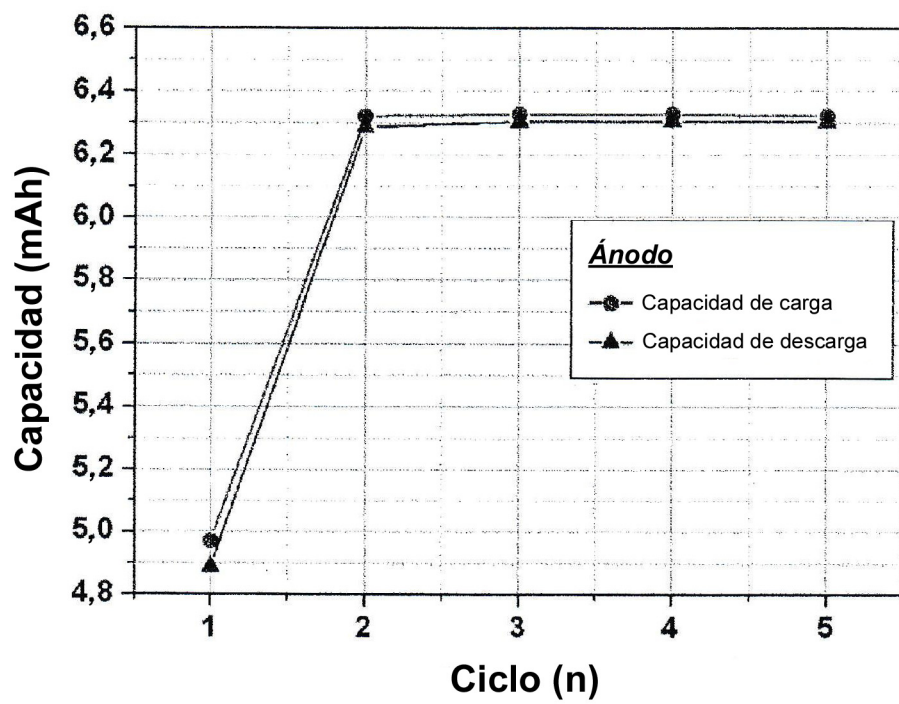
REIVINDICACIONES

1. Un método para analizar un grado de impregnación de electrolitos de un electrodo en una celda de batería, comprendiendo el método:
5 una etapa de fabricación de celdas de batería (S1) para preparar una celda de batería inyectando un electrolito en una celda de batería que incluye un electrodo a evaluar;
10 **caracterizado por que** el método comprende:
una etapa (S2) para cargar/descargar la celda de batería varias veces y obtener un perfil de capacidad-voltaje para cada ciclo;
15 una etapa (S3) para obtener una curva de capacidad diferencial (dV/dQ), generada diferenciando el perfil de capacidad-voltaje para cada ciclo con respecto a la capacidad; y
una etapa (S4) para determinar un ciclo, en el que un comportamiento llega a ser el mismo, como un instante en el que la impregnación se ha realizado suficientemente en la curva de capacidad diferencial.
20 2. El método de la reivindicación 1, en el que la celda de batería es una celda de batería de un tipo seleccionado del grupo que consiste en un tipo bolsa, un tipo cilíndrico, un tipo cuadrado y un tipo moneda.
3. El método de la reivindicación 1, en el que la celda de batería es una semicelda.
25 4. El método de la reivindicación 1, en el que la celda de batería es una celda completa.
5. El método de la reivindicación 1, en el que el electrodo es un electrodo negativo.
6. El método de la reivindicación 5, en el que el electrodo negativo incluye uno o dos materiales activos seleccionados del grupo que consiste en grafito artificial y grafito natural.
30 7. El método de la reivindicación 1, en el que la carga/descarga se realiza bajo una condición de régimen C de 0,1 C a 0,3 C.
8. El método de la reivindicación 1, en el que la carga/descarga se realiza bajo una condición de régimen C de 0,15 C a 0,25 C.
35 9. El método de la reivindicación 1, en el que el número de ciclos es de 1 a 10.
40 10. El método de la reivindicación 1, en el que el número de ciclos es de 3 a 7.

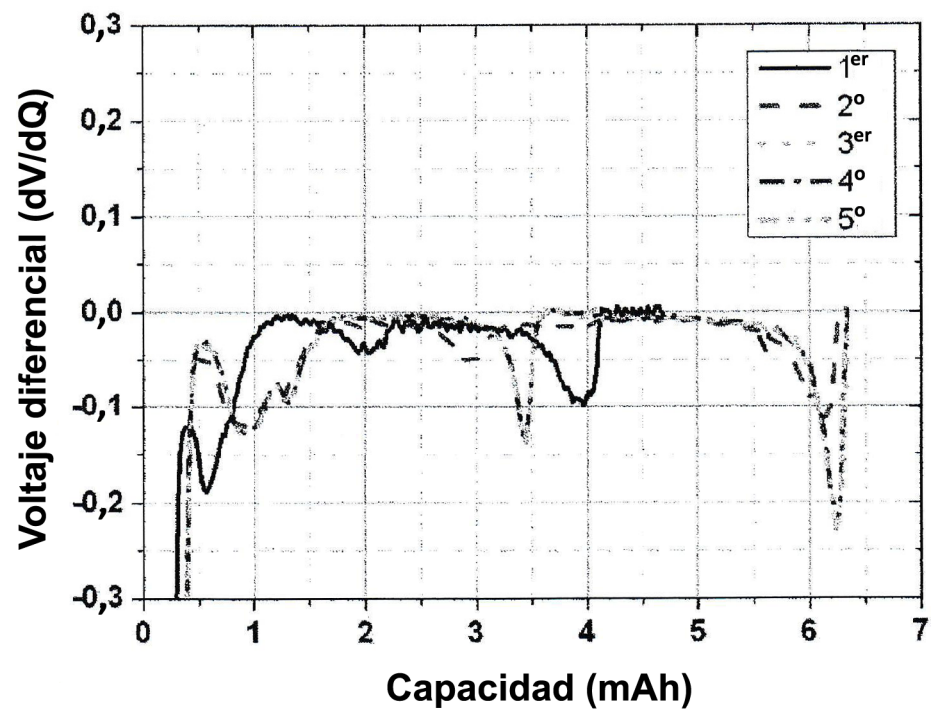
【Fig. 1】



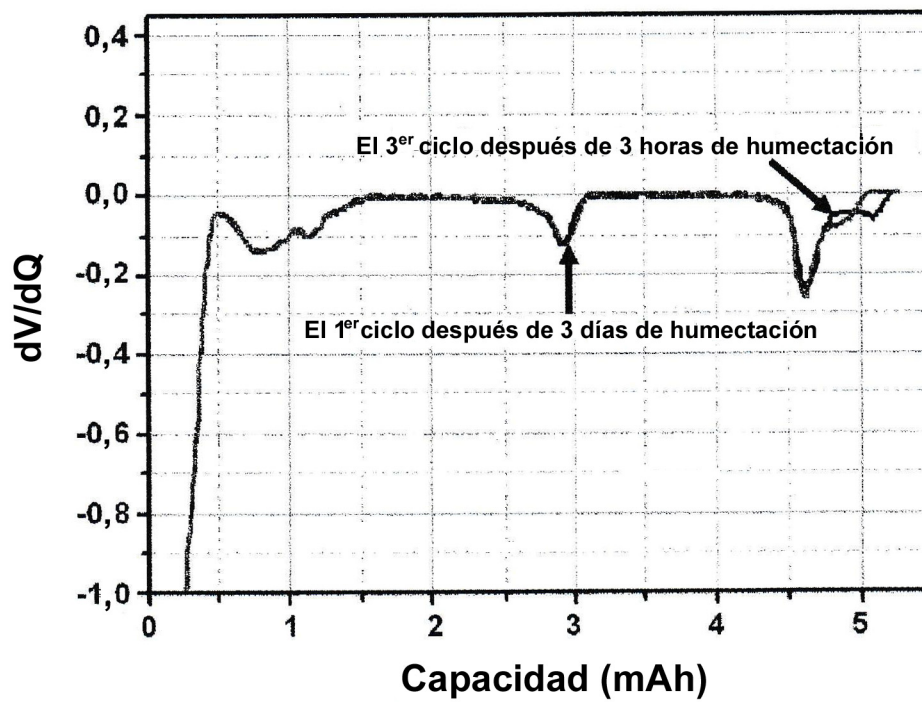
【Fig. 2】



【Fig. 3】



【Fig. 4】



【Fig. 5】

