

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 998 661**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/13 (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 20190639 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2024 EP 3783719**

54 Título: **Método para analizar fallo cohesivo de electrodo**

30 Prioridad:

19.08.2019 KR 20190101342

04.08.2020 KR 20200097112

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

21.02.2025

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.00%)
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:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 998 661 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 fallo cohesivo de electrodo

5 Referencias cruzadas a solicitudes relacionadas

La presente solicitud reivindica la prioridad de La solicitud de patente coreana n.º 10-2019-0101342, presentada el 19 de agosto de 2019 y 10-2020-0097112 presentada el 04 de agosto de 2020 en la Oficina Coreana de la Propiedad Intelectual, cuya divulgación se incorpora en la presente por referencia.

10

Antecedentes de la invención

Campo de la Invención

15 La presente invención se refiere a un método de análisis del fallo cohesivo de un electrodo, y más particularmente, a un método de análisis del fallo cohesivo de un electrodo para una batería secundaria de litio.

Descripción del Arte Relacionado

20 Recientemente, con la rápida expansión de los dispositivos electrónicos que utilizan 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
25 activamente esfuerzos de investigación y desarrollo para mejorar el rendimiento de la batería secundaria de litio.

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

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
35 durante los procesos de recubrimiento, secado y balanceo del electrodo. Además, las características de salida pueden mejorarse aumentando la conductividad eléctrica a través del agente conductor.

Sin embargo, dado que se minimiza la cantidad de aglutinante polimérico con propiedades aislantes en un espacio limitado del electrodo para aumentar la capacidad de éste, se produce un problema de fallo cohesivo de la capa de mezcla de materiales del electrodo debido a una disminución de la fuerza de unión. El fallo cohesivo es un fenómeno en el que se produce una fisura o exfoliación en la capa de mezcla del material del electrodo porque se pierde la cohesión debido a la rotura o desgarro 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., en el
45 que el rendimiento de la batería se degrada cuando se produce el fallo cohesivo.

Además, el fallo de cohesión de la capa de mezcla del material del electrodo puede deberse a la falta de uniformidad del aglutinante en el electrodo según las condiciones del proceso.

50 Recientemente, se ha desarrollado un electrodo multicapa, en el que se forman dos o más capas de mezcla de material de electrodo con diferentes tipos y contenidos de material activo, tipos y contenidos de aglutinante, etc., para controlar las características de vida útil, capacidad y resistencia de la batería, en el que, con respecto al electrodo multicapa, el fenómeno de fallo cohesivo puede intensificarse en una interfaz entre las capas de mezcla de material de electrodo debido a las diferencias de resistencia de los diferentes materiales activos del electrodo y a la adherencia entre cada capa.

Las características de vida útil de la batería secundaria se degradan significativamente cuando se produce el fallo cohesivo en la capa de mezcla del material del electrodo. Así, para preparar una batería secundaria con unas características de calidad excelentes, debe prepararse un electrodo con pocos fallos de cohesión y, para ello, es
60 necesario ajustar adecuadamente una composición de la capa de mezcla del material del electrodo o las condiciones del proceso.

Sin embargo, como hasta la fecha no existe ningún método para analizar cuantitativamente el fallo cohesivo de la capa de mezcla del material del electrodo, resulta difícil mejorar la composición de la capa de mezcla del material del electrodo o las condiciones del proceso para minimizar el fallo cohesivo en una etapa de preparación del electrodo.

65

El artículo de BONGKI SON ET AL: "Measurement and Analysis of Adhesion Property of Lithium-Ion Battery Electrodes with SAICAS, ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES, vol. 6, nº 1, 8 de enero de 2014 (2014-01-08), pp. 526-531" describe que la fuerza de adherencia de electrodos de baterías de iones de litio (LIB) compuestos por material activo, un conductor eléctrico de tamaño nanométrico y un aglutinante polimérico se mide con una nueva herramienta de análisis, denominada sistema de análisis de corte superficial e interfacial (SAICAS).

US 2016/0163812 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.

Documentos del estado de la técnica

Documento tipo patente

Publicación de solicitud de patente japonesa abierta No. 2013-062139

La invención se define en la reivindicación independiente. Las realizaciones de la invención se describen en las reivindicaciones dependientes.

Breve descripción de la invención

Un aspecto de la presente invención proporciona un método que puede analizar cuantitativamente una localización de fallo cohesivo de un electrodo en un paso de preparación del electrodo sin realizar pasos secundarios de preparación de la batería y de evaluación de las características de la batería.

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un método de análisis del fallo cohesivo de un electrodo que incluye: preparar un electrodo en el que se forma una capa de mezcla de material de electrodo que incluye un material activo de electrodo, un agente conductor y un aglutinante sobre un colector de corriente; medir 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 del electrodo hasta alcanzar el colector de corriente utilizando un sistema de análisis de corte superficial e interfacial (SAICAS); obtención de una curva de regresión de la resistencia al cizallamiento en función de la profundidad de corte a partir de los datos de resistencia al cizallamiento (σ); determinación de una profundidad de corte, en la que la resistencia al cizallamiento es mínima en la curva de regresión, como lugar de fallo cohesivo y, opcionalmente, ajuste de una composición de la capa de mezcla del material del electrodo o de las condiciones del proceso.

Breve descripción de los dibujos

Los siguientes dibujos adjuntos a la especificación ilustran ejemplos preferidos de la presente invención a modo de ejemplo, y sirven para que los conceptos técnicos de la presente invención se comprendan mejor junto con la descripción detallada de la invención que se ofrece a continuación, por lo que la presente invención no debe interpretarse únicamente con lo expuesto en dichos dibujos.

La FIGURA 1 es una vista esquemática que ilustra un proceso de corte de una capa de mezcla de material de electrodo utilizando un sistema de análisis de corte superficial e interfacial;

La FIGURA 2 es un gráfico que ilustra los datos de resistencia al cizallamiento y una curva de regresión según el Ejemplo 1;

La FIGURA 3 es un gráfico que ilustra los datos de resistencia al cizallamiento y una curva de regresión según el Ejemplo 2; y

La FIGURA 4 es un gráfico que ilustra los datos de resistencia al cizallamiento y una curva de regresión según el Ejemplo 3.

Descripción detallada de la realización preferida

En lo sucesivo, 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 utilizados en la especificación y las reivindicaciones no deben interpretarse como el significado definido en los diccionarios de uso común, y se entenderá además que las palabras o términos utilizados en la especificación 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.

Un método de análisis del fallo cohesivo de un electrodo de la presente invención incluye los pasos de: preparar un electrodo en el que una capa de mezcla de material de electrodo que incluye un material activo de electrodo, un agente conductor y un aglutinante se forma sobre un colector de corriente; medir los datos de resistencia al cizallamiento (σ) según una profundidad de corte cortando oblicuamente la capa de mezcla de material de electrodo

desde una superficie de la misma hasta alcanzar el colector de corriente utilizando un sistema de análisis de corte superficial e interfacial (SAICAS); obtención de una curva de regresión de la resistencia al cizallamiento en función de la profundidad de corte a partir de los datos de resistencia al cizallamiento (σ); determinación de una profundidad de corte, en la que la resistencia al cizallamiento es mínima en la curva de regresión, como lugar de fallo cohesivo y, opcionalmente, ajuste de una composición de la capa de mezcla del material del electrodo o de las condiciones del proceso.

A continuación, se describirá en detalle el método de análisis del fallo cohesivo de un electrodo para cada escalón.

(1) paso de preparación del electrodo

En primer lugar, se prepara un electrodo en el que se forma sobre un colector de corriente una capa de mezcla de material de electrodo que incluye un material activo de electrodo, un agente conductor y un aglutinante.

El electrodo puede ser un electrodo positivo o negativo para una batería secundaria de litio.

El electrodo positivo puede incluir un colector de electrodo positivo y una capa de mezcla de materiales de electrodo positivo que se forma sobre el colector de electrodo positivo e incluye un material activo de electrodo positivo, un agente conductor y un aglutinante.

El colector del electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin causar cambios químicos adversos en la batería y, por ejemplo, puede utilizarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, o aluminio o acero inoxidable que esté tratado superficialmente con uno de carbono, níquel, titanio, plata o similares. Además, el colector del electrodo positivo puede tener típicamente un grosor de 3 μm a 500 μm , y pueden formarse irregularidades microscópicas en una superficie del colector para mejorar la adherencia del material activo del electrodo positivo. El colector del electrodo positivo, por ejemplo, puede utilizarse con diversas formas, como la de una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de tela no tejida y similares.

El material activo del electrodo positivo no está particularmente limitado, pero puede utilizarse sin limitación uno que se emplee típicamente como material activo del electrodo positivo de una batería secundaria de litio y, por ejemplo, puede utilizarse un óxido de metal de transición de litio que incluya al menos un catión de metal de transición seleccionado del grupo formado por cobalto (Co), níquel (Ni) y manganeso (Mn). En concreto, el material activo del electrodo positivo puede incluir un compuesto estratificado como el óxido de litio y cobalto (LiCoO_2) o el óxido de litio y níquel (LiNiO_2), óxidos de litio y manganeso como $\text{Li}_{1+n}\text{Mn}_{2-n}\text{O}_4$ (donde n es de 0 a 0.33), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 y LiMnO_2 , óxido de litio y níquel de tipo Ni-site representado por la fórmula química $\text{LiNi}_{1-m}\text{M}^a_m\text{O}_2$ (donde $\text{M}^a = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ o Ga), y $m = 0.01$ a 0.3), óxido compuesto de litio y manganeso representado por la fórmula química $\text{LiMn}_{2-z}\text{M}^b_z\text{O}_2$ (donde $\text{M}^b = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}$, Zn o Ta), y $z = 0.01$ a 0.1) o $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{M}^c\text{O}_8$ (donde $\text{M}^c = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ o Zn), óxido compuesto de litio y manganeso con estructura de espinela representado por $\text{LiNi}_r\text{Mn}_{2-r}\text{O}_4$ (donde $r = 0.01$ a 1), y un compuesto de fosfato de hierro y litio (LiFePO_4), pero el material activo del electrodo positivo no se limita a ellos. También puede incluirse como material activo del electrodo positivo un óxido de metal de transición compuesto de litio representado por la siguiente fórmula 1.



En la fórmula 1, Q es al menos un elemento seleccionado del grupo formado por aluminio (Al), circonio (Zr), titanio (Ti), magnesio (Mg), tántalo (Ta), niobio (Nb), molibdeno (Mo) y cromo (Cr), y $0.9 \leq a \leq 1.5$, $0 < x1 \leq 0.5$, $0 < y1 \leq 0.5$, $0 \leq z1 \leq 0.1$ y $-0.1 \leq \delta \leq 1.0$.

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

El aglutinante mejora la adherencia entre las partículas de material activo del electrodo positivo y la adherencia entre el material activo del electrodo positivo y el colector de corriente. Ejemplos específicos del aglutinante pueden ser el fluoruro de polivinilideno (PVDF), el copolímero de fluoruro de polivinilideno y hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), el alcohol polivinílico, el poliácilonitrilo, 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 utilizarse 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 sobre el peso total de la capa de mezcla de material de electrodo positivo.

El electrodo negativo puede incluir un colector de electrodo negativo y una capa de mezcla de materiales de electrodo negativo que se forma sobre el colector de electrodo negativo e incluye un material activo de electrodo negativo, un agente conductor y un aglutinante.

El colector del electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga una alta conductividad sin causar cambios químicos adversos en la batería y, por ejemplo, se puede utilizar cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, cobre o acero inoxidable que esté tratado superficialmente con uno de carbono, níquel, titanio, plata o similares, y una aleación de aluminio y cadmio. 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 adherencia del material activo del electrodo negativo. El colector del electrodo negativo, por ejemplo, puede tener 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.

Como material activo del electrodo negativo puede utilizarse un compuesto capaz de intercalar y desintercalar litio de forma reversible. Ejemplos específicos del material activo del electrodo negativo pueden ser un material carbonoso como el grafito artificial, el grafito natural, las fibras de carbono grafitizado y el carbono amorfo; un compuesto metálico aleable con litio como el silicio (Si), el aluminio (Al), el estaño (Sn), el plomo (Pb), el zinc (Zn), el bismuto (Bi), el indio (In), el magnesio (Mg), el galio (Ga), el 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, pudiendo utilizarse cualquiera de ellos o una mezcla de dos o más de los mismos. También puede utilizarse una fina película metálica de litio como material activo del electrodo negativo. Además, como material de carbono puede utilizarse tanto carbono de bajo nivel cristalino como carbono de alto nivel cristalino. Ejemplos típicos del carbono de bajo cristalino pueden ser el carbono blando y el carbono duro, y ejemplos típicos del carbono de alto cristalino pueden ser el grafito natural o artificial irregular, plano, en escamas, esférico o fibroso, el grafito Kish, el carbono pirolítico, las fibras de carbono a base de brea mesofásica, las micropérlas de mesocarbono, las brea mesofásica y el carbono sinterizado a alta temperatura, como los coques derivados de la brea de petróleo o de alquitrán de hulla.

Además, el aglutinante y el agente conductor pueden ser los mismos que los descritos anteriormente en el electrodo positivo.

El electrodo puede prepararse según un método típico de preparación de un electrodo. En concreto, una composición para formar una capa de mezcla del material del electrodo, que incluye el material activo del electrodo, el aglutinante, el agente conductor y un disolvente, se recubre sobre el colector del electrodo, y a continuación se puede preparar el electrodo secando y balanceando el colector del electrodo recubierto.

El disolvente puede ser un disolvente utilizado normalmente en la técnica, y puede incluir dimetilsulfóxido (DMSO), alcohol isopropílico, N-metilpirrolidona (NMP), acetona o agua, y puede utilizarse cualquiera de ellos o una mezcla de dos o más de los mismos.

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

La preparación del electrodo puede incluir la formación de un electrodo multicapa que incluya la formación de una primera capa de mezcla de materiales de electrodo que incluya un primer material activo de electrodo, un primer agente conductor y un primer aglutinante sobre un colector de corriente, y la formación de una segunda capa de mezcla de materiales de electrodo que incluya un segundo material activo de electrodo, un segundo agente conductor y un segundo aglutinante sobre la primera capa de mezcla de materiales de electrodo.

El electrodo multicapa puede ser un electrodo positivo multicapa o un electrodo negativo multicapa para una batería secundaria de litio.

Los materiales activos de electrodo primero y segundo, los agentes conductores primero y segundo y los aglutinantes primero y segundo pueden ser los mismos que el material activo de electrodo positivo, el material activo de electrodo negativo, los agentes conductores y los aglutinantes que se han descrito anteriormente en el electrodo positivo y el electrodo negativo, respectivamente. Los materiales activos de electrodo primero y segundo que forman las capas de mezcla de materiales de electrodo primera y segunda pueden ser iguales o diferentes entre sí.

Por ejemplo, el primer material activo de electrodo y el segundo material activo de electrodo, como materiales activos de electrodo negativos, pueden incluir cada uno al menos uno seleccionado del grupo que consiste en grafito natural y grafito artificial, y, más preferiblemente, el primer material activo de electrodo puede incluir grafito natural, y el segundo material activo de electrodo puede incluir grafito artificial.

(2) paso de obtención de datos de resistencia al cizallamiento

A continuación, se obtienen datos de resistencia al cizallamiento (σ) en función de una profundidad de corte cortando oblicuamente la capa de mezcla de material del electrodo desde una superficie del mismo hasta alcanzar el colector de corriente utilizando un sistema de análisis de corte superficial e interfacial (SAICAS).

El sistema de análisis de corte superficial e interfacial (SAICAS) incluye un dispositivo 100 para cortar oblicuamente una muestra de película fina recubierta desde una superficie de la misma hasta una interfase utilizando una aspa, siendo un sistema que puede medir una fuerza aplicada a la aspa durante un proceso de corte.

La FIGURA 1 es una vista que ilustra un proceso de corte de una capa de mezcla de material de electrodo utilizando el sistema de análisis de corte superficial e interfacial (SAICAS). Como se ilustra en la FIGURA 1, una aspa 1 corta oblicuamente una capa de mezcla de material de electrodo 20 formada sobre un colector de corriente 10 con un ángulo de corte específico θ con respecto a una superficie. En un caso en el que el corte se realiza con un ángulo de corte como el descrito anteriormente, el corte se realiza mientras la aspa desciende en diagonal 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 aspa alcanza el colector de corriente.

En este caso, el ángulo de corte θ puede estar en una gama de más de 0° a 10° o menos, preferiblemente de 1° a 5.7° , y más preferiblemente de 3° a 5.7° . Dado que el ángulo de corte θ se ajusta dentro del rango anterior, el tiempo de medición no sólo puede acortarse, sino que también puede mejorarse la precisión de los datos de resistencia al cizallamiento.

Asimismo, una velocidad de desplazamiento de la aspa durante el corte de la capa de mezcla de material del electrodo puede estar en un intervalo de aproximadamente $0,01 \mu\text{m/s}$ a aproximadamente $10 \mu\text{m/s}$ en dirección horizontal y de aproximadamente $0,001 \mu\text{m/s}$ a aproximadamente $1 \mu\text{m/s}$ en dirección vertical. Preferiblemente, la velocidad de desplazamiento de la aspa puede estar comprendida entre $0.1 \mu\text{m/s}$ y $1 \mu\text{m/s}$ en dirección horizontal y entre $0.01 \mu\text{m/s}$ y $0.1 \mu\text{m/s}$ en dirección vertical, y más preferiblemente entre $0.1 \mu\text{m/s}$ y $0.5 \mu\text{m/s}$ en dirección horizontal y entre $0.01 \mu\text{m/s}$ y $0.05 \mu\text{m/s}$ en dirección vertical. Dado que la resolución de los datos de resistencia al cizallamiento se mejora ajustando la velocidad de marcha de la aspa dentro del intervalo mencionado, puede limitarse estrechamente un intervalo mínimo.

La aspa no está particularmente limitada siempre que tenga una dureza superior a la capa de mezcla del material del electrodo y su forma no se deforme en un proceso de corte, y, por ejemplo, la aspa 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 aspa, por ejemplo, puede tener una anchura de 0.1 mm a 4 mm , por ejemplo, de 0.3 mm a 1 mm .

Si se utiliza 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 aspa en el proceso de corte. Así, la fuerza horizontal F_h y la fuerza vertical F_v , que se aplican a la aspa según una profundidad de corte t_0 , se miden utilizando 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 utilizando 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/mm^2), F_h es la fuerza horizontal (N) aplicada a la aspa que se mide con el sistema de análisis de corte superficial e interfacial, F_v es la fuerza vertical (N) aplicada a la aspa que se mide con el sistema de análisis de corte superficial e interfacial, θ es el ángulo de corte ($^\circ$), b es la anchura de la aspa (mm) y t_0 es la profundidad de corte (μm).

(3) paso de obtención de la curva de regresión

Tras obtener los datos de resistencia al cizallamiento en función de la profundidad de corte mediante los procesos anteriores, se realiza un análisis de regresión de los datos de resistencia al cizallamiento para obtener una curva de regresión. Existe una fluctuación debida a la deformación de las partículas del electrodo en los datos de resistencia al cizallamiento (σ) obtenidos previamente mediante la ecuación 1 utilizando el sistema de análisis de corte superficial e interfacial (SAICAS). Un intervalo mínimo en los datos de resistencia al cizallamiento (σ) puede 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 utilizando 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]

$$\sigma = A_0 + A_1d + A_2d^2 + A_3d^3 + A_4d^4$$

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

(4) etapa de determinación de la localización del fallo cohesivo

A partir de la curva de regresión obtenida en el escalón (3) puede identificarse un lugar de fallo cohesivo. En concreto, se determina una profundidad de corte, en la que la resistencia al cizallamiento es mínima en la curva de regresión, como el lugar de fallo cohesivo.

En una capa de recubrimiento a base de partículas, como el electrodo de una batería secundaria de litio, una fuerza de unión entre las partículas se refleja en un valor de resistencia al cizallamiento, y una fuerza de fricción de la aspa se refleja menos. Es decir, la resistencia al cizallamiento refleja la resistencia que se siente al pelar el electrodo. Por lo tanto, existe una alta probabilidad de que el fallo cohesivo se produzca en una porción con la menor resistencia al cizallamiento. Por lo tanto, la profundidad de corte, en la que la resistencia al cizallamiento es mínima, puede determinarse como el lugar del fallo cohesivo.

Dado que la profundidad de corte tiene el mismo valor que una profundidad en una dirección del colector de corriente desde la superficie de la capa de mezcla del material del electrodo, la profundidad de corte puede determinarse como una profundidad del electrodo.

Según el método de análisis de la presente invención, se puede evaluar cuantitativamente el lugar donde se produce el fallo cohesivo, y se puede ajustar la composición de la capa de mezcla del material del electrodo o las condiciones del proceso de producción del electrodo mediante la predicción de las propiedades físicas del electrodo basándose en el lugar cuantificado del fallo cohesivo. Por ejemplo, en un caso en el que la localización del fallo cohesivo esté cerca de un lado de la superficie del electrodo, existe una gran posibilidad de que se degraden las características de bajo voltaje debido a la exfoliación del material activo. Así, en el caso de que la localización del fallo cohesivo medido según el método de análisis de la presente invención esté cerca de la superficie del electrodo, pueden derivarse medidas de mejora, como un aumento del contenido de aglutinante en la capa de mezcla del material del electrodo o cambios en las condiciones del proceso.

A continuación, se describirán en detalle ejemplos de la presente invención de manera que pueda ser llevada a cabo fácilmente por una persona con conocimientos ordinarios de la técnica a la que pertenece la presente invención. No obstante, la invención puede materializarse de muchas formas diferentes y no debe interpretarse que se limita a los ejemplos expuestos en la presente.

Ejemplo 1

El grafito natural como material activo del electrodo negativo, el negro de humo como agente conductor y una carboximetilcelulosa (CMC) y un caucho de estireno butadieno (SBR), como aglutinante, se añadieron en una proporción en peso de 96.5:0.5:1.0:2.0 al agua destilada y después se mezclaron para preparar una pasta de electrodo negativo (contenido en sólidos: 40 % en peso). Se recubrió una superficie de un colector de corriente de cobre con la pasta del electrodo negativo, se secó a 100 °C y se equilibró para preparar un electrodo negativo (colector de corriente de 10 μ m, capa de mezcla del material del electrodo negativo de 80 μ m).

Para el electrodo negativo preparado como se ha descrito anteriormente, después de colocar una cuchilla en

paralelo a una superficie de una capa de mezcla del material del electrodo hasta que se aplicaron 0,03 N de fuerza vertical utilizando un sistema de análisis de corte superficial e interfacial (SAICAS, SAICAS-DN, Dipla Wintes, Japón), se midieron una fuerza horizontal y una fuerza vertical, que se aplicaron a la cuchilla, mientras se realizaba el corte haciendo avanzar la cuchilla de nitruro de boro cúbico a una velocidad horizontal de 0.5 µm/s y una velocidad vertical de 0,05 µm/s (ángulo de corte de 5,7°) en un modo de velocidad constante, y la fuerza de cizallamiento (σ) en función de una profundidad de corte se calculó mediante la siguiente ecuación 1. Los datos de resistencia al cizallamiento calculados se ilustran en la FIGURA 2.

[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 aspa que se mide con el sistema de análisis de corte superficial e interfacial, F_v es la fuerza vertical (N) aplicada a la aspa que se mide con el sistema de análisis de corte superficial e interfacial, θ es el ángulo de corte (°), b es la anchura de la aspa (mm) y t_0 es la profundidad de corte (µm).

Los datos de resistencia al cizallamiento (σ) obtenidos se simplificaron utilizando una ecuación de regresión polinómica de cuarto orden representada por la siguiente ecuación 2 para obtener una curva de regresión. La curva de regresión se ilustra en la FIGURA 2.

[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 de 0 µm, es un número positivo, A_1 , A_2 , A_3 y A_4 son constantes obtenidas mediante la ecuación polinómica de cuarto orden, y d es la profundidad de corte (µm).

Ejemplo 2

El grafito natural como material activo del electrodo negativo, el negro de humo como agente conductor y una carboximetilcelulosa (CMC) y un caucho de estireno butadieno (SBR), como aglutinante, se añadieron en una proporción en peso de 95.35:0.5:1.15:3.0 al agua destilada y después se mezclaron para preparar una primera pasta de electrodo negativo (contenido en sólidos: 40 % en peso).

Se añadieron grafito artificial como material activo del electrodo negativo, negro de humo como agente conductor, y una carboximetilcelulosa (CMC) y un caucho de estireno butadieno (SBR), como aglutinante, en una proporción ponderal de 97.45:0.5:1.15:0.9 al agua destilada y luego se mezclaron para preparar una segunda pasta de electrodo negativo (contenido sólido: 40 % en peso).

Después de recubrir una superficie de un colector de corriente de cobre con la primera pasta de electrodo negativo, se recubrió sobre ella la segunda pasta de electrodo negativo, se secó a 100°C y se equilibró para preparar un electrodo negativo (colector de corriente de 10 µm, primera capa de mezcla de material de electrodo negativo de 40 µm, segunda capa de mezcla de material de electrodo negativo de 40 µm).

Para el electrodo negativo preparado como se ha descrito anteriormente, se obtuvieron datos de resistencia al cizallamiento y una curva de regresión de la misma manera que en el Ejemplo 1 realizando el corte mediante el sistema de análisis de corte superficial e interfacial (SAICAS, SAICAS-DN, Dipla Wintes, Japón), y los resultados de los mismos se presentan en la FIGURA 3.

Ejemplo 3

Se añadieron grafito artificial como material activo del electrodo negativo, negro de humo como agente conductor, y una carboximetilcelulosa (CMC) y un caucho de estireno butadieno (SBR), como aglutinante, en una proporción ponderal de 95.35:0.5:1.15:3 al agua destilada y luego se mezclaron para preparar una primera pasta de electrodo negativo (contenido sólido: 40 % en peso).

Se añadieron grafito artificial como material activo del electrodo negativo, negro de humo como agente conductor, y una carboximetilcelulosa (CMC) y un caucho de estireno butadieno (SBR), como aglutinante, en una proporción ponderal de 97.45:0.5:1.15:0.9 al agua destilada y luego se mezclaron para preparar una segunda pasta de

electrodo negativo (contenido sólido: 40 % en peso).

Después de recubrir una superficie de un colector de corriente de cobre con la primera pasta de electrodo negativo, se recubrió sobre ella la segunda pasta de electrodo negativo, se secó a 100°C y se equilibró para preparar un electrodo negativo (colector de corriente de 10 µm, primera capa de mezcla de material de electrodo negativo de 40 µm, segunda capa de mezcla de material de electrodo negativo de 40 µm).

Para el electrodo negativo preparado como se ha descrito anteriormente, se obtuvieron datos de resistencia al cizallamiento y una curva de regresión de la misma manera que en el Ejemplo 1 realizando el corte mediante el sistema de análisis de corte superficial e interfacial (SAICAS, SAICAS-DN, Dipla Wintes, Japón), y los resultados de los mismos se presentan en la FIGURA 4.

[Ejemplo experimental: prueba de pelado del electrodo]

Se realizaron pruebas de pelado en los electrodos negativos preparados en los Ejemplos 1 a 3 utilizando TA-305A (Texture technologies) en condiciones que incluían un pelado a 90°, 300 mm/s y una anchura de cinta de 20 mm para medir un grosor restante del electrodo tras el pelado, y se midió a partir de ahí la profundidad a la que se produjo el pelado. Los resultados de medición se muestran en la Tabla 1. Además, a modo de comparación, los lugares de fallo cohesivo, que se obtuvieron a partir de las curvas de regresión de las FIGURAS 2 a 4, se enumeran en la Tabla 1. En referencia a las FIGURAS 2 a 4, con respecto al Ejemplo 1 y al Ejemplo 3, puede confirmarse que se obtuvieron valores mínimos de resistencia al cizallamiento cuando las profundidades de corte en las curvas de regresión fueron de unos 76 µm y unos 73 µm, respectivamente, y, con respecto al Ejemplo 2, se obtuvo un valor mínimo de resistencia al cizallamiento cuando la profundidad de corte en la curva de regresión fue de unos 24 µm.

[Tabla 1]

	Espesor restante del electrodo tras el pelado (µm)	Profundidad de pelado (µm)	Localización de la falla cohesiva mostrada en la curva de regresión (profundidad de corte) (µm)
Ejemplo 1	5 (capa de mezcla del material del electrodo negativo) + 10 (colector de corriente)	75	76
Ejemplo 2	58 (capa de mezcla del material del electrodo negativo) + 10 (colector de corriente)	24	24
Ejemplo 3	7 (capa de mezcla del material del electrodo negativo) + 10 (colector de corriente)	73	73

Remitiéndose a la tabla 1, puede confirmarse que los lugares de fallo cohesivo, que se midieron mediante el método de análisis de la presente invención, y los lugares reales donde se produjo el descascarillado en las pruebas de descascarillado eran casi idénticos.

Según la presente invención, se puede predecir cuantitativamente la localización de un fallo cohesivo de un electrodo en una etapa de preparación del mismo sin realizar etapas secundarias de preparación de la batería y de evaluación de sus características. Como se ha descrito anteriormente, la composición del electrodo y las condiciones del proceso pueden mejorarse más eficazmente identificando la localización del fallo cohesivo del electrodo en la etapa de preparación del mismo e identificando una causa del fallo cohesivo.

REIVINDICACIONES

1. Un método de análisis del fallo cohesivo de un electrodo, el método comprende:

5 preparación de un electrodo en el que una capa de mezcla de material de electrodo (20) que incluye un material activo de electrodo, un agente conductor y un aglutinante se forma sobre un colector de corriente (10);
obtención de datos de resistencia al cizallamiento (σ) en función de una profundidad de corte cortando oblicuamente la capa de mezcla del material del electrodo (20) desde una superficie del electrodo hasta alcanzar el colector de corriente (10) utilizando un sistema de análisis de corte superficial e interfacial (SAICAS);
10 obtener una curva de regresión de la resistencia al cizallamiento en función de la profundidad de corte a partir de los datos de resistencia al cizallamiento (σ); y
determinar una profundidad de corte, en la que la resistencia al cizallamiento es mínima en la curva de regresión, como lugar de fallo cohesivo.

15 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la capa de mezcla de material de electrodo (20) se corta oblicuamente con un ángulo de corte de más de 0° a 10° o menos.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que una velocidad de funcionamiento de una aspa (1) durante el corte de la capa de mezcla de material de electrodo (20) 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.

4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los datos de resistencia al cizallamiento (σ) 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 aspa (1) que se mide con el (SAICAS), F_v es una fuerza vertical (N) aplicada a la aspa (1) que se mide con el (SAICAS), θ es un ángulo de corte (°), b es una anchura de aspa (mm), y t_0 es una profundidad de corte (μm).

5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la curva de regresión de la resistencia al cizallamiento en función de la profundidad de corte se obtiene realizando un análisis de regresión polinómica de cuarto orden sobre los datos de resistencia al cizallamiento.

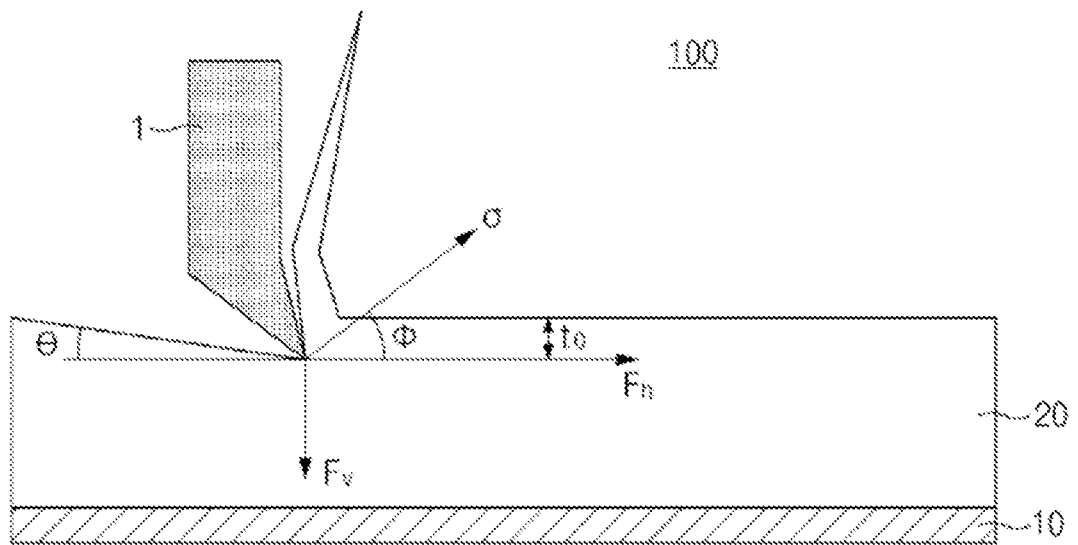
6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la preparación del electrodo comprende la formación de un electrodo multicapa que incluye la formación de una primera capa de mezcla de materiales de electrodo (20) que incluye un primer material activo de electrodo, un primer agente conductor y un primer aglutinante sobre un colector de corriente (10), y la formación de una segunda capa de mezcla de materiales de electrodo (20) que incluye un segundo material activo de electrodo, un segundo agente conductor y un segundo aglutinante sobre la primera capa de mezcla de materiales de electrodo (20).

7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el primer material activo del electrodo y el segundo material activo del electrodo comprenden al menos uno seleccionado del grupo que consiste en grafito natural y grafito artificial.

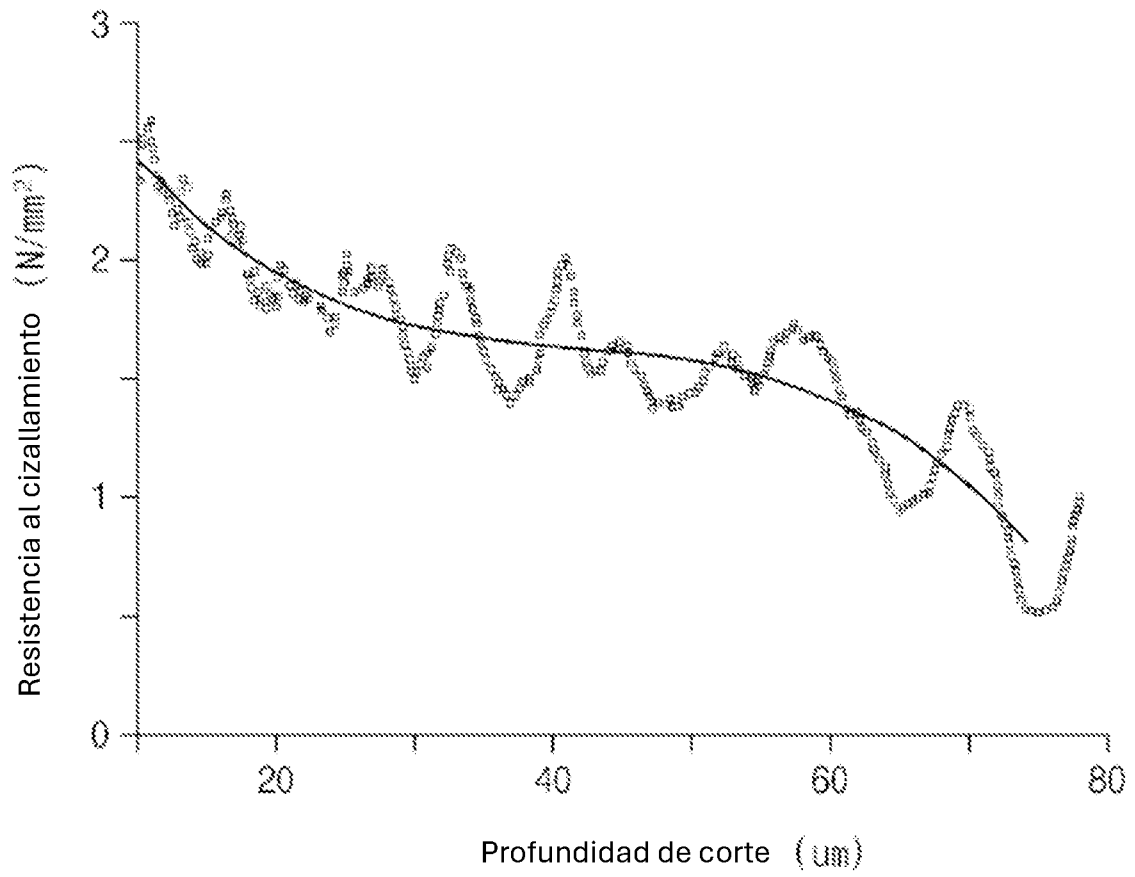
8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, comprende además ajustar una composición de la capa de mezcla del material del electrodo (20) o las condiciones del proceso.

DIBUJOS

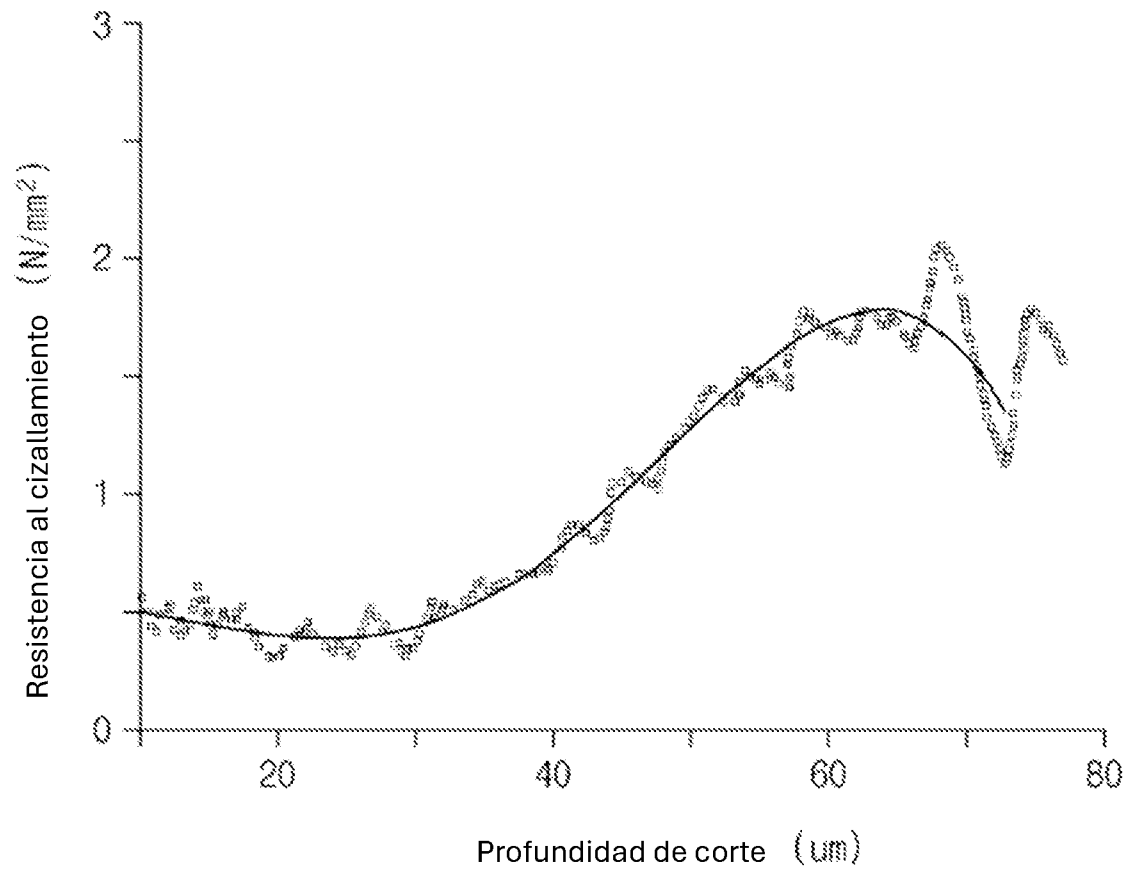
[FIG. 1]



[FIG. 2]



[FIG. 3]



[FIG. 4]

