

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 965 818**

51 Int. Cl.:

H01M 10/44 (2006.01)

H01M 10/058 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2020** **PCT/KR2020/008661**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2021** **WO21002701**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2020** **E 20835187 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2023** **EP 3993134**

54 Título: **Método para determinar el grado de humectación mediante una prueba de baja corriente**

30 Prioridad:

02.07.2019 KR 20190079604

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

17.04.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KO, MYUNG-HOON;
KIM, JEE-HO;
LEE, YONG-TAE y
PARK, PIL-KYU

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 965 818 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 determinar el grado de humectación mediante una prueba de baja corriente

5 **Sector de la técnica**

La presente invención se refiere a un método para determinar el grado de humectación de una celda electrolítica de ion-litio y, más particularmente, a un método de determinación para evaluar el grado de humectación sin desmontar una celda ya ensamblada.

10

Estado de la técnica

Las baterías de ion-litio que se pueden recargar repetidamente están captando cada vez más atención como alternativa a las energías fósiles. En principio, se han usado en dispositivos manuales tradicionales, como teléfonos móviles, cámaras de vídeo y aparatos eléctricos. Más recientemente, su rango de aplicación tiende a expandirse gradualmente hacia los vehículos eléctricos (VE, VEH, VEHE), sistemas de almacenamiento de energía de gran capacidad (SAE) y sistemas de alimentación ininterrumpida (SAI) que funcionan con electricidad.

15

20

Una batería de ion-litio incluye al menos una celda electrolítica, cuyos componentes básicos incluyen un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador y una solución electrolítica. La celda electrolítica se carga/descarga en el proceso repetido de intercalación y desintercalación de iones de litio entre el óxido metálico de litio del electrodo positivo y el grafito del electrodo negativo. Para ensamblar la celda electrolítica, se apilan los electrodos positivo y negativo porosos y el separador de forma alterna, se meten en una carcasa y se inyecta la solución electrolítica. En este proceso, cuando la solución electrolítica se filtra en el electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador por la fuerza de la capilaridad, el interior y la interfaz de cada uno de los componentes queda mojado. Esto es lo que se denomina humectación o impregnación.

25

30

Cuando el espesor de la capa del material activo revestida del colector de corriente del electrodo aumenta para incrementar la densidad energética de la celda electrolítica, no basta con humectar el material activo de un electrodo con la solución electrolítica. En general, dado que la solución electrolítica es hidrófila, la solución electrolítica presenta poca afinidad con los componentes hidrófobos del material activo del electrodo y, al aumentar el volumen de la capa de material activo del electrodo, se amplía la vía de movimiento de la solución electrolítica, lo que da lugar a una permeación deficiente de la solución electrolítica, lo que dificulta la consecución de un grado de humectación suficiente. Cuando la solución electrolítica no penetra suficientemente en el electrodo, por ejemplo, el movimiento de los iones se ralentiza y las reacciones del electrodo también se vuelven lentas, lo que se traduce en una baja eficiencia de la celda electrolítica.

35

40

Dado que el ensamblaje se lleva a cabo con la celda electrolítica descargada, la celda electrolítica puede funcionar después de que la celda electrolítica ensamblada se active con la primera carga. La primera carga se denomina proceso de formación o proceso de activación. Para evaluar el grado de humectación tras la inyección de la solución electrolítica, se llevan a cabo pruebas en la celda electrolítica desensamblada antes del proceso de formación. Alternativamente, también se realizan pruebas después del proceso de formación. El método de prueba convencional habitual incluye un método de impregnación de disolvente de CP, un método de observación del área impregnada, un método de análisis del estado de carga (EC) del electrodo negativo, un método de análisis por escaneo de aire y un método de análisis por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE).

45

50

Entre ellos, en el método de impregnación de disolvente de carbonato de propileno (CP) se vigila el grado de absorción empleando carbonato lineal como disolvente de la solución electrolítica, en el método de observación del área impregnada se sumerge una unidad de una o dos celdas en la solución electrolítica y se observa o mide un área impregnada y en el método de análisis del EC del electrodo negativo se desprende la capa de material activo del colector de energía y se observa después de cargarlo al 100 % del EC o a un EC predeterminado o más. Sin embargo, todas ellas son pruebas destructivas y no pueden emplearse en aplicaciones de producción en masa.

55

60

De entre estos métodos de prueba convencionales, el método de análisis por escaneo de aire es un método de análisis por imagen mediante la penetración de ultrasonido y el método de análisis por EIE se basa en el principio de medición de difusión y resistencia interfacial. Estos métodos de prueba requieren mucho tiempo de ensayo y no son adecuados como método para evaluar el grado de humectación, por lo que su uso no está demasiado extendido.

65

Además, todos los métodos de análisis convencionales antes mencionados requieren el análisis de muestras para determinar si la humectación no ha sido correcta durante la producción y no sirven para cuantificar o especificar el grado de humectación.

Por consiguiente, existe la necesidad de un método para evaluar el grado de humectación de modo cuantitativo y rápido sin desensamblar la celda electrolítica en una batería de ion-litio. En los documentos KR 2017 0111772 A, KR 100 865 401 B1 y CN 109 142 451 A se describen métodos para medir la impregnación de electrodos con electrolito.

Objeto de la Invención

Problema técnico

La presente invención va dirigida a proporcionar un método para determinar el grado de humectación de modo cuantitativo y rápido sin desensamblar una celda electrolítica.

Solución técnica

Para resolver el problema antes descrito, la presente invención propone un método para determinar el grado de humectación según la reivindicación 1 mediante el uso de una prueba de baja corriente. El método de determinación del grado de humectación según la presente invención incluye a) la obtención de un perfil de carga como perfil de carga de referencia registrado durante la carga de una celda electrolítica de referencia que ha pasado por el proceso de recepción de un conjunto de electrodos y una solución electrolítica en una carcasa, ensamblaje y envejecimiento previo con una corriente baja de tasa C de 0,01 o inferior, b) la medición y registro de un perfil de carga durante la carga de otra celda electrolítica que ha pasado por el proceso de recepción de un conjunto de electrodos y una solución electrolítica en una carcasa, ensamblaje y envejecimiento previo con una corriente baja de tasa C de 0,01 o inferior del mismo modo que con la celda electrolítica de referencia, y c) la determinación del grado de humectación de otra celda electrolítica con respecto a la celda electrolítica de referencia por análisis comparativo del perfil de carga de referencia y del perfil de carga medido.

La carga en el paso de registro del perfil de carga en a) y b) puede incluir la carga con una corriente constante hasta una tensión de corte.

Preferiblemente, el perfil de carga es un gráfico que muestra un cambio en la tensión de la celda electrolítica en función del tiempo de carga.

En este caso, el análisis comparativo en c) puede incluir una determinación en base al tiempo requerido para alcanzar la tensión de corte o una diferencia en la curva del perfil de carga.

Preferiblemente, la tensión de corte será de 2,0 V o menos.

El registro del perfil de carga medido durante la carga con la corriente baja de tasa C de 0,01 o inferior puede ser una parte de un proceso de formación, que es un primer paso de carga de la celda electrolítica.

En una realización, se ensambla y preenvejece otra celda electrolítica del mismo modo que la celda electrolítica de referencia y se llevan a cabo b) y c) para probar todas las celdas electrolíticas en una línea de producción.

Preferiblemente, la celda electrolítica de referencia y otra celda electrolítica se ensamblan en la misma línea y el perfil de carga se registra cargando la celda electrolítica de referencia y otra celda electrolítica simultáneamente en un mismo cargador/descargador.

En otra realización se obtienen las especificaciones para determinar el grado de humectación en función de la condición de envejecimiento previo ensamblando otra celda electrolítica del mismo modo que la celda electrolítica de referencia y preenvejiéndola bajo condiciones diferentes.

Por ejemplo, el envejecimiento previo puede llevarse a cabo durante entre 2 y 48 horas.

Efectos ventajosos

Según la presente invención, es posible evaluar y especificar cuantitativamente el grado de humectación de una celda electrolítica en una batería de ion-litio.

Según la presente invención, es posible medir el grado de humectación de todas las celdas electrolíticas sin necesidad de desensamblar las celdas electrolíticas en la línea de producción.

Además, según la presente invención, el método de determinación no conlleva condiciones de medición complejas y se puede llevar a cabo dentro del marco del proceso de fabricación, incluido el proceso de formación existente. Por consiguiente, ahorra tiempo.

El método de determinación según la presente invención permite determinar el grado de humectación de una celda electrolítica de forma fácil y rápida, así como optimizar la cantidad de solución electrolítica que se necesita inyectar al reflejar el grado de humectación determinado en el proceso de producción de baterías de ion-litio, reduciendo así los defectos. Es posible detectar una mala humectación en una celda electrolítica y una humectación suficiente para hacer una celda electrolítica válida. En consecuencia, es posible evitar un descarte incorrecto de celdas electrolíticas ensambladas, mejorando así la productividad.

Descripción de las figuras

Las figuras adjuntas ilustran las realizaciones de la presente invención y, junto con la descripción detallada de la presente invención que se proporciona más adelante, sirven para mejorar la comprensión de los aspectos técnicos de la presente invención, debiendo entenderse, por lo tanto, que la presente invención no está limitada a las figuras.

La Figura 1 es un diagrama de flujo de un método de determinación del grado de humectación según una realización de la presente invención.

La Figura 2 es un gráfico que muestra una comparación del perfil de carga entre diferentes celdas electrolíticas.

La Figura 3 es un gráfico que muestra los cambios en la tensión de la celda electrolítica en función del tiempo de carga para cada condición de envejecimiento previo según otra realización de la presente invención.

La Figura 4 es una imagen fotográfica de áreas de humectación de un electrodo tras 2, 4, 12 y 24 horas para cada condición de envejecimiento previo.

La Figura 5 muestra dQ/dV (la inversión de la curva dV/dQ del gráfico de la Figura 3) contra la tensión de la celda electrolítica.

Descripción detallada de la invención

A continuación se describen las realizaciones de la presente invención en referencia a las figuras adjuntas. Antes de la descripción, téngase en cuenta que los términos empleados en la especificación y las reivindicaciones adjuntas no deben entenderse como limitados a los significados generales y según el diccionario, sino que deben interpretarse en base a los significados y conceptos correspondientes a los aspectos técnicos de la presente invención, partiendo del principio de que el inventor puede definir términos como resulte apropiado a fin de ofrecer la mejor explicación. Por lo tanto, la descripción aquí proporcionada y la ilustración mostrada en las figuras adjuntas es solo una realización de la presente invención y no pretende describir en su totalidad los aspectos técnicos de la presente invención, por lo que debe entenderse que en el momento de la presentación de la solicitud se pueden aplicar otros equivalentes y modificaciones a la misma.

En la siguiente realización, una batería de ion-litio se refiere en su conjunto a baterías en las que se producen reacciones electroquímicas en el electrodo positivo y en el electrodo negativo por el efecto de iones de litio como iones operativos durante la carga y descarga.

Téngase en cuenta que, pese a que el nombre cambia en función del tipo de solución electrolítica o separador que se utiliza en una celda electrolítica de ion-litio, el tipo de carcasa (o embalaje) empleado para encerrar la celda electrolítica de ion-litio y la estructura interna o externa de la batería de ion-litio, la batería de ion-litio engloba cualquier batería que emplea iones de litio como iones operativos.

Además, la batería de ion-litio no se limita al número de sus componentes. Por consiguiente, debe entenderse que la batería de ion-litio incluye una única celda electrolítica que incluye un conjunto de electrodos de electrodo positivo/separador/electrodo negativo y solución electrolítica en una carcasa, así como un conjunto de celdas electrolíticas unitarias, un módulo que incluye conjuntos conectados en serie y/o en paralelo, un paquete que incluye módulos conectados en serie y/o en paralelo y un sistema de batería que incluye paquetes conectados en serie y/o en paralelo.

La siguiente descripción hace referencia a las figuras adjuntas a la presente invención. Las realizaciones descritas en la descripción detallada, las figuras adjuntas y las reivindicaciones adjuntas no pretenden ser limitativas. Se pueden emplear otras realizaciones sin separarse del aspecto ni alcance del objeto aquí descrito, a las que se puede aplicar otras modificaciones. Tal y como se describen comúnmente en el presente documento y se ilustran en las figuras adjuntas, las realizaciones de la presente invención pueden tener disposición, sustitución, combinación, separación y diseño de una variedad de otros elementos, y se entenderá inmediatamente que estos han sido definitivamente considerados en el presente documento.

Salvo que se indique de otro modo, todos los términos, incluidos términos técnicos y científicos, empleados en este documento tienen el mismo significado que comúnmente entienden aquellos expertos en la materia.

La presente invención no se limita a realizaciones específicas aquí descritas. Para aquellos expertos en la materia, resulta obvio que se le pueden aplicar numerosas modificaciones y cambios sin separarse del aspecto técnico de la presente invención. Además de la descripción que aquí se proporciona, aquellos expertos en la materia inferirán obvios métodos funcionalmente equivalentes dentro del alcance de la presente invención a partir de la descripción anterior. Dichas modificaciones y cambios entran dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. La presente invención quedará definida por las reivindicaciones adjuntas junto con todo el rango de equivalentes que tienen cabida en las reivindicaciones adjuntas. Téngase en cuenta que la presente invención no se limita a métodos específicos a los que se pueden aplicar modificaciones. Asimismo, téngase en cuenta que, tal y como se usa en este documento, la terminología sirve para describir realizaciones específicas, pero no pretende limitar la presente invención.

A continuación, se describe un método para determinar el grado de humectación de una celda electrolítica de ion-litio según una realización de la presente invención en referencia a la Figura 1. En esta realización, el método de determinación del grado de humectación según la presente invención se lleva a cabo durante un proceso de formación en el laboratorio de envejecimiento tras el sellado de la celda electrolítica de ion-litio.

En referencia a la Figura 1, una celda electrolítica se ensambla mediante la recepción de un conjunto de electrodos y una solución electrolítica en una carcasa y el sellado de la carcasa (P10).

Primero se fabrica un conjunto de electrodos que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador intercalado entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. El paso de fabricación del conjunto de electrodos incluye la aplicación de una lechada de electrodo que incluye un material activo y un aglutinante en un colector de corriente de electrodos para fabricar un electrodo positivo y un electrodo negativo, y la colocación de un separador entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. El paso de fabricación del conjunto de electrodos no se limita a un método en particular y puede llevarse a cabo mediante métodos conocidos. Además, el conjunto de electrodos no se limita a una estructura en particular y puede incluir cualquier estructura que incluya el electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador, por ejemplo, estructuras de tipo enrollado, de tipo apilado o de tipo apilado/plegado.

El electrodo negativo en el conjunto de electrodos puede incluir un material activo para el electrodo negativo a base de carbono. El material activo del electrodo negativo a base de carbono puede ser grafito artificial o grafito natural.

La solución electrolítica puede incluir un disolvente orgánico y una sal de litio. El disolvente orgánico no se limita a un tipo en particular y puede incluir cualquier tipo de disolvente orgánico que minimice la descomposición por la reacción de oxidación durante la carga/descarga de la batería y exhiba las características deseadas, por ejemplo, carbonato cíclico, carbonato lineal, éster, éter o cetona. Estos se pueden utilizar individualmente o combinados. De entre los disolventes orgánicos antes descritos, se prefieren especialmente los disolventes orgánicos a base de carbonato. El carbonato cíclico puede incluir carbonato de etileno (CE), carbonato de propileno (CP) y carbonato de butileno (CB), mientras que el carbonato lineal generalmente incluye carbonato de dimetilo (CDM), carbonato de dietilo (CDE), carbonato de dipropilo (CDP), carbonato de etilo metilo (CEM), carbonato de metilo propilo (CMP) y carbonato de etilo propilo (CEP). La sal de litio puede incluir, sin limitaciones, sales de litio comúnmente usadas en la solución electrolítica de baterías secundarias de litio, por ejemplo, LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiBF_4 , LiBF_6 , LiSbF_6 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiSO_3CF_3 y LiClO_4 , ya sea individualmente o combinadas.

La carcasa será preferiblemente un estuche de una chapa laminada de aluminio.

Por consiguiente, el envejecimiento previo se lleva a cabo en la celda electrolítica ensamblada (P20).

Por envejecimiento previo se entiende el envejecimiento necesario para la humectación con la solución electrolítica. El envejecimiento previo puede llevarse a cabo durante entre 2 y 48 horas. A medida que la solución electrolítica inyectada va fluyendo dentro de la celda electrolítica, la celda electrolítica se llena con la solución electrolítica necesaria y el electrodo, por ejemplo, la capa de material activo, se impregna con la solución electrolítica. El envejecimiento previo se puede llevar a cabo a temperatura ambiente y bajo condiciones de presión normales.

Tras el ensamblaje y el envejecimiento previo, se procede a la inyección de la solución electrolítica; durante la carga de la celda electrolítica a baja corriente (P30) se registra un perfil de carga.

Los pasos previos P10 y P20 se repiten en otra celda electrolítica ensamblada y preenvejecida del mismo modo que la celda electrolítica anterior y se lleva a cabo el P30 para obtener un perfil de carga. El grado de humectación se determina mediante análisis comparativo de los perfiles de carga entre las dos celdas

electrolíticas (P40). Una celda electrolítica que está por debajo del nivel de producción en serie puede declararse una celda electrolítica con mala humectación mediante la evaluación cuantitativa de todas las celdas electrolíticas producidas en base al nivel de una diferencia entre los resultados de los perfiles de carga.

A este respecto, la celda electrolítica que sirve de referencia para el análisis comparativo se denomina celda electrolítica de referencia y el perfil de carga de la celda electrolítica de referencia se denomina perfil de carga de referencia. El perfil de carga de otra celda electrolítica que se compara con la celda electrolítica de referencia se denomina perfil de carga medido. El grado de humectación de otra celda electrolítica con respecto a la celda electrolítica de referencia se puede calcular mediante análisis comparativo del perfil de carga de referencia y el perfil de carga medido. El perfil de carga se puede proporcionar en forma de un gráfico que muestra cambios en la tensión de la celda electrolítica en función del tiempo de carga.

Si es necesario, una vez obtenido el perfil de carga de referencia, se pueden llevar a cabo los pasos P10, P20 y P30 solo en celdas electrolíticas ya ensambladas, así como el paso P40.

Además, dado el proceso actual de producción, en el que se llevan a cabo el ensamblaje simultáneo y la formación simultánea, la celda electrolítica de referencia y otra celda electrolítica se ensamblan en la misma línea y el perfil de carga se registra durante la carga de la celda electrolítica de referencia y de la otra celda electrolítica al mismo tiempo en el mismo dispositivo cargador/descargador, con el posterior análisis comparativo. En otras palabras, en el ejemplo anterior P40 se lleva a cabo tras repetir los subprocesos P10, 20 y 30 muchas veces, mientras que en este ejemplo P10, 20, 30 y 40 se llevan a cabo en todas las celdas electrolíticas en ese mismo orden. Los expertos en la materia comprenderán que hay una variedad de otros cambios aplicables al orden y las combinaciones.

En este caso, el nivel de corriente baja en P30 es una microcorriente de tasa C de 0,01 o inferior. Si "C" es la capacidad de carga Q de la celda electrolítica en Ah, la corriente en amperios se selecciona como un divisor (o un múltiplo) de C. Por ejemplo, una tasa C de 1 se refiere a una tasa de carga/descarga en la cual la capacidad de la celda electrolítica totalmente cargada se descarga o carga en 1 hora, y puede hacer referencia a la densidad de corriente en ese tiempo.

En P30, la carga con corriente constante (CC) se lleva a cabo con baja corriente hasta alcanzar la tensión de corte. La corriente de carga puede presentar una tasa C de 0,01, pero si la corriente de carga es demasiado baja, se necesita mucho tiempo para llegar a la tensión de corte, lo que aumenta los tiempos de producción de toda la línea y, por lo tanto, una corriente de carga adecuada varía entre una tasa C de 0 y 0,01.

La tensión de corte de P30 está en el rango de los 2,0 V o menos. Si la tensión de corte es demasiado baja, puede resultar difícil identificar los perfiles de carga. Si la tensión de corte es demasiado alta, se necesita mucho tiempo para alcanzar la tensión de corte, lo que aumenta los tiempos de producción en toda la línea. Por consiguiente, una tensión de corte adecuada se ajusta entre 0 y 2,0 V.

La primera carga se lleva a cabo en la celda electrolítica impregnada durante el envejecimiento previo con una corriente muy baja de tasa C de 0,01 o inferior, tal y como se propone en la presente invención, a una tensión baja de 2,0 V, tal y como se propone en la presente invención, lo que supone una diferencia de capacidad en el grado de humectación de la celda electrolítica y, por lo tanto, la celda de referencia y la otra celda presentan una diferencia en los resultados del perfil de carga, como se muestra en la Figura 2. El grado de humectación puede determinarse en función del tiempo t_1 , t_2 necesario para alcanzar la tensión de corte o una diferencia en la curva de los perfiles de carga. En este caso, a la curva puede ser una curva de tensión media hasta el tiempo t_1 , t_2 necesario para alcanzar la tensión de corte, o una curva correspondiente a la línea tangente en un momento concreto.

Si el grado de humectación se determina por comparación con la celda electrolítica de referencia, se pueden registrar los resultados de un número determinado o superior de celdas electrolíticas para evaluar y especificar cuantitativamente el grado de humectación. Es posible determinar si la solución electrolítica está lo suficientemente impregnada o cuánta solución electrolítica se ha impregnado, así como predecir el motivo de la aparición de una zona sin impregnar y el motivo de una diferencia en el alcance de la aparición de una zona sin impregnar. Se pueden realizar mejoras en el proceso de producción en base a los resultados observados y sus motivos.

Por ejemplo, si el tiempo necesario para alcanzar la tensión de corte es más lento que el tiempo promedio que muchas celdas electrolíticas necesitan para alcanzar la tensión de corte o que el tiempo que la celda electrolítica de referencia necesita para alcanzar la tensión de corte en un valor predeterminado, por ejemplo, 5 % o más o 10 % o más, se puede determinar que la celda electrolítica presenta una mala humectación. En un ejemplo similar, si la curva del perfil de carga es más pequeña que la curva media de muchas celdas electrolíticas o que la curva de la celda electrolítica de referencia en un valor predeterminado, por ejemplo, 5 % o más o 10 % o más, se puede determinar que la celda electrolítica presenta una mala humectación. A este respecto, el valor predeterminado que sirve como referencia para la determinación se puede cambiar

como resulte apropiado.

La presente invención se caracteriza por que el grado de humectación se determina utilizando una carga de baja corriente y el paso (P30) del registro del perfil de carga medido durante la carga a baja corriente de tasa C de 0,01 o inferior forma parte del proceso de formación en el paso de carga inicial de la celda electrolítica. Los métodos de análisis convencionales se llevan a cabo antes o después del proceso de formación. Por el contrario, el método de determinación de la presente invención puede ser una parte del proceso de formación.

En concreto, el proceso de formación puede incluir la carga con corriente constante (CC) a baja corriente de tasa C de 0,01 o inferior (es decir, en la presente invención, la carga a baja corriente para determinar el grado de humectación) hasta alcanzar la tensión de corte y el mantenimiento de la corriente de tasa C de aproximadamente 0,1 constante durante aproximadamente 3 horas para la formación para obtener una capa de interfaz electrolítica sólida (IES). La formación generalmente se lleva a cabo a una tasa C de aproximadamente 0,1, por lo que en la especificación la tasa C de 0,01 se denomina baja corriente, dado que es más baja.

En su lugar, el proceso de formación puede incluir la carga a corriente constante (CC) a baja corriente de tasa C de 0,01 o inferior hasta alcanzar la tensión de corte, la aplicación de una corriente constante (CC) de tasa C más alta que la baja corriente para generar núcleos de una capa de IES y, posteriormente, el mantenimiento de una corriente constante (CC) de tasa C más baja para crecer los núcleos. La tasa C en el estadio inicial de carga puede ser más alta que aquella del último estadio. Por ejemplo, en el estadio inicial de carga, la carga se lleva a cabo a una tasa C de entre 1 y 2 y, en un estadio posterior de carga, la carga se lleva a cabo a una tasa C de entre 0,1 y 0,3. En el estadio inicial de carga, la carga a una tasa C alta puede ser muy corta, por ejemplo, de aproximadamente 1 minuto y preferiblemente de unos 30 segundos. Posteriormente, la carga a baja tasa C puede ser más larga que la carga a tasa C alta, por ejemplo, de aproximadamente 2 horas o más. El tiempo necesario para mantener la corriente a baja tasa C se puede ajustar en base al porcentaje objetivo del EC en este paso. Es posible hacer una carga parcial de entre el 10 % y el 50 % de la capacidad de la batería, o cargarla por completo al 100 % de la capacidad de la batería.

En cada tasa C se lleva a cabo una carga con corriente constante (CC), pero, al final del proceso de formación, la carga puede terminar con carga con tensión constante (VC). En este caso, la tensión de carga de VC puede ser de 3,9 a 4,5 V, pero no se limita a este rango. En el rango de CC, con los ciclos de carga crecientes, la tensión de la celda electrolítica crece y, cuando la tensión de la celda electrolítica alcanza el valor de tensión predeterminado (por ejemplo, 4,2 V), el rango de CC cambia al rango de VC y la carga continúa en el rango de VC. En el rango de VC, la carga se lleva a cabo conservando el valor de tensión predeterminado (4,2 V). En el rango de VC, cuando el valor de corriente alcanza el valor predeterminado (por ejemplo, en el caso de una batería de 2000 mAh, 2000 multiplicado por 1/20 es igual a 100 mA) reduciendo la corriente de manera uniforme pero conservando el valor de tensión (4,2 V), se puede determinar que la carga se ha completado y la carga se puede detener.

El proceso de formación del segundo ejemplo es un ejemplo de la aplicación de una gran sobrecorriente (por ejemplo, de tasa C de 1) en un estadio inicial del proceso de formación de la capa de IES para generar muchos núcleos instantáneamente y la aplicación de baja corriente (por ejemplo, de tasa C de 0,1) de nuevo para hacer crecer una capa de IES uniforme, aunque no pretende limitar la presente invención. En el proceso de formación, a fin de llevar a cabo el método de determinación según la presente invención en el estadio más temprano, la carga con corriente constante a baja corriente de tasa C de 0,01 o inferior puede ser un paso de preparación anterior a la aplicación de una corriente de tasa C alta. La carga con corriente constante a baja corriente de tasa C de 0,01 o inferior puede servir para estabilizar el electrodo o el sistema antes de la formación de la capa de IES. Es decir, el método de determinación del grado de humectación se puede llevar a cabo como parte de un proceso de formación sin un paso de medición independiente.

El método de determinación de la presente invención no conlleva condiciones de medición complejas y se puede llevar a cabo dentro del marco del proceso de fabricación, incluido el proceso de formación existente.

El resto del proceso de formación solo se lleva a cabo en las celdas electrolíticas cuya humectación ha sido declarada como buena en el paso de determinación (P40). Una vez completada la primera carga, se lleva a cabo el paso de fabricación general, incluido el envejecimiento, la descarga y la desgasificación en ese orden, y se procede a la prueba de rendimiento a fin de obtener buenos resultados.

Una de las diferencias entre las baterías de ion-litio y las baterías anteriores es que se necesita el proceso de envejecimiento para conseguir que la solución electrolítica impregne los espacios vacíos del electrodo y forme un canal de solución electrolítica estable. En general, el período de envejecimiento puede ser de aproximadamente 1 día, pero es posible configurar un período de envejecimiento más largo teniendo en cuenta el coeficiente de difusión de las posibles impurezas metálicas. Además, si el envejecimiento se lleva a cabo a una temperatura alta de aproximadamente 65 °C, el período de envejecimiento se puede reducir para asegurar la estabilidad y uniformidad de la capa.

La corriente y el tiempo de descarga bajo las condiciones de descarga se puede configurar en función del EC de la batería de ion-litio. Es posible hacer una descarga de entre el 10 % y el 50 % de la capacidad de la batería o una descarga completa. Durante el paso de descarga se puede comprobar la capacidad de la batería y prevenir irregularidades en la densidad de la corriente provocadas por la distribución no uniforme del material activo de la batería. La resistencia (RA) y la tensión (VCO) de la batería se miden preferiblemente una vez completado el envejecimiento para detectar cualquier defecto y se procede a la descarga hasta el 40-50 % de la capacidad total de la batería completamente cargada para conseguir una condición de semicarga. Para la descarga, se puede realizar una descarga a corriente constante.

Además, durante la formación de la capa de IES se generan gases, por lo que se lleva a cabo la desgasificación para eliminarlos. La desgasificación se lleva a cabo en un estado reducido tras abrir el estuche o la carcasa sellada o tras cortar parte del estuche o de la carcasa y, una vez completada la extracción de los gases, la carcasa cortada se vuelve a sellar de nuevo.

Cuando en el paso de determinación (P40) se declara que la celda electrolítica presenta una mala humectación debido a una humectación diferida, dado que no se trata de un defecto estructural de la celda electrolítica, sino de un retraso en el rendimiento, se puede llevar a cabo una humectación adicional para completar el proceso de formación. Si no se detecta una mala humectación y se lleva a cabo el proceso de formación en la celda electrolítica deficiente junto con otras celdas electrolíticas, con la posterior prueba de rendimiento, inmediatamente se descarta un defecto que es muy probable que se determine como tal en la prueba de rendimiento, y todos los esfuerzos y costes necesarios para ensamblar la batería son en vano. La presente divulgación no se limita a detectar y descartar una celda electrolítica con mala humectación, y humecta lo suficiente para fabricar una celda electrolítica apta, evitando así que la celda electrolítica ensamblada se deseche indebidamente.

Otras realizaciones se describen en más detalle a través de ejemplos experimentales. Prácticamente toda la descripción de la realización anterior se puede aplicar a esta realización, pero se describirá en particular la configuración para la obtención de las especificaciones para determinar el grado de humectación según las condiciones de envejecimiento previo ensamblando otra celda electrolítica de la misma manera que la celda electrolítica de referencia y preenvejeciéndola bajo unas condiciones diferentes.

El método de determinación de la presente invención se entenderá más inmediatamente en referencia a los siguientes ejemplos experimentales, que se proporcionan a modo de ilustración y no pretenden limitar la presente invención.

El método de determinación de la presente invención se aplica a una celda electrolítica cilíndrica de 2500 mAh a una tasa C de 0,2. Incluye la inyección de solución electrolítica, la humectación para cada período de envejecimiento previo y la carga a corriente constante (CC) de tasa C de 0,005, en la que la tensión de corte es de 1,5 V (si la tasa C de 0,005 se calcula en base a 2500 mAh, la corriente de carga es de 12,5 mA).

El periodo de envejecimiento previo es de 2 a 48 horas para cada celda electrolítica.

La Figura 3 es un gráfico que muestra cambios en la tensión de la celda electrolítica en función del tiempo de carga y la Tabla 1 resume el tiempo necesario para alcanzar la tensión de corte de 1,5 V para cada periodo de envejecimiento previo, es decir, cada tiempo de humectación. En la Figura 3, el eje Y izquierdo indica la tensión y el eje Y derecho la corriente. En la Figura 3, el gráfico superior es un gráfico de corriente y el gráfico inferior es un gráfico de tensión.

Tabla 1

Tiempo de envejecimiento previo	2 h	4 h	6 h	12 h	18 h	24 h	36 h	48 h
Tiempo necesario para alcanzar 1,5 V (min)	8,1	8,3	8,3	7,8	7,5	7,0	6,4	5,7

En referencia a la Figura 3 y a la Tabla 1, a medida que aumenta el envejecimiento previo (es decir, a medida que aumenta el tiempo de humectación), cuando se carga a una corriente de tasa C de 0,005, el tiempo necesario para alcanzar la tensión de corte de 1,5 V es gradualmente menor. En el caso del envejecimiento previo de 2 horas, se necesitan 8,1 minutos para alcanzar 1,5 V y, en el caso del envejecimiento previo de 48 horas, 5,7 minutos. Los resultados cumplen la predicción de que cuanto mayor es el tiempo de humectación, mejor es la humectación y, al ser la humectación mejor, menor es el tiempo necesario para alcanzar la tensión de corte. Además, antes de cargar todas las celdas electrolíticas producidas en serie, el experimento demuestra que es posible obtener las especificaciones para detectar una celda electrolítica con

mala humectación después de una carga a baja corriente de tasa C de 0,001 o inferior (en este ejemplo experimental, de tasa C de 0,005) durante aproximadamente 6~8 minutos.

La Figura 4 es una imagen fotográfica de áreas de humectación de un electrodo tras 2, 4, 12 y 24 horas para cada condición de envejecimiento previo. A medida que se prolonga el envejecimiento previo (es decir, a medida que aumenta el tiempo de humectación), la zona del separador no impregnada por la solución electrolítica se reduce gradualmente y, al cabo de 24 horas, la zona humectada ya no puede apreciarse a simple vista. Sin embargo, como se muestra en la Figura 3, en el perfil de carga a baja corriente hay una diferencia en el tiempo necesario para alcanzar la tensión de corte después de 24, 36 y 48 horas y la presente invención permite detectar una diferencia en la humectación que es demasiado pequeña como para ser identificada a simple vista a partir de la comparación de los perfiles de carga. Estos resultados permiten determinar técnicamente si es necesaria la humectación mediante el envejecimiento previo de cada modelo de celda electrolítica durante 24 horas o más.

En la Figura 3, el eje X del gráfico es el eje temporal que muestra la duración durante la cual se aplica la corriente constante y, por ende, representa la capacidad Q de carga, y el eje Y del gráfico representa la tensión V. La diferenciación da como resultado dV/dQ , que es la pendiente del gráfico.

La Figura 5 muestra dQ/dV (la inversión de la curva dV/dQ del gráfico de la Figura 3 contra la tensión de la celda electrolítica. La Figura 5 muestra una diferencia más claramente que la Figura 3 para facilitar su comprensión.

En referencia a la Figura 5, el gráfico cambia de forma a medida que se prolonga el envejecimiento previo (es decir, a medida que aumenta el tiempo de humectación). Por consiguiente, es posible obtener especificaciones mediante la diferenciación en tiempo real del valor inicial de carga a baja corriente en la producción en serie.

En general, cuanto menor es la resistencia, la celda electrolítica más tarda en alcanzar la tensión en la misma carga de CC, y puede interpretarse que en la humectación con la solución electrolítica, la celda electrolítica presenta una estructura de condensador y las cargas eléctricas se acumulan en la superficie de los electrodos positivo/negativo en lugar del movimiento de sustancias entre los electrodos positivo/negativo por las reacciones de oxidación y reducción de los iones de litio en el rango de corriente de tasa C muy baja y tensión muy baja en el estadio inicial y, por lo tanto, el componente de capacitancia es la zona principal y, en este ejemplo experimental, cuanto más larga es la humectación, mayor es la tasa a la que se acumulan las cargas eléctricas en la superficie de los electrodos positivo/negativo, lo que da lugar a un rápido aumento de la tensión.

Por el contrario, cuando la corriente supera una tasa C de 0,01, o la tensión de corte es superior a 2,0 V, no hay diferencia en el tiempo necesario alcanzarla, independientemente del grado de humectación.

En la producción actual, la situación es la siguiente. En la producción actual no se aplica el método de determinación del grado de humectación para cada tiempo de humectación. Esto se debe a que el tiempo de humectación es el mismo en función de las dimensiones del producto. Por consiguiente, cuando una celda electrolítica determinada presenta una mala humectación, es posible detectar la celda electrolítica deficiente según una realización mencionada anteriormente. Por ejemplo, si la laminación de la celda electrolítica después de apilar el separador en el electrodo es excesiva por la corona o se usa un proceso de humectación al vacío para mejorar la humectación después de la inyección, lo que causa un problema de procedimiento, la celda electrolítica puede presentar una mala humectación. Si la celda electrolítica no presenta un defecto estructural y simplemente es que su rendimiento se retrasa en el tiempo, no hay necesidad de desechar la celda electrolítica y, en consecuencia, no hay un problema de reducción de la productividad.

Entre tanto, el método según la presente invención se puede utilizar para determinar la cantidad de solución electrolítica que se debe inyectar. Por ejemplo, si se ensamblan muchas celdas electrolíticas con cantidades variables de solución electrolítica inyectada, el envejecimiento previo se lleva a cabo en las mismas condiciones y se aplica el método de evaluación según la presente invención, es posible obtener las especificaciones para determinar el grado de humectación en función de la cantidad de solución electrolítica inyectada.

Al aplicar corriente o tensión externas, los electrones se mueven del electrodo negativo al positivo debido a una diferencia de potencial y, en este caso, la solución electrolítica actúa como un medio, lo que facilita el movimiento de los electrones. En consecuencia, en el diseño de la batería de ion-litio, para conseguir una correcta humectación con la solución electrolítica es necesario calcular la cantidad total de la solución electrolítica e inyectar la solución electrolítica en la cantidad calculada y, para conseguir una humectación suficiente, se requiere una cantidad considerable de tiempo, lo que da como resultado una baja productividad. En esta situación, la productividad aumenta si el grado de humectación de la solución electrolítica se determina de antemano para calcular la cantidad de solución electrolítica necesaria.

5

Aunque la presente invención se ha descrito anteriormente con respecto a un número limitado de realizaciones y figuras, la presente invención no se limita a las mismas y para aquellos expertos en la materia resulta obvio que se le pueden aplicar diversas modificaciones y cambios dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método de determinación del grado de humectación que comprende:

a) la obtención, a modo de perfil de carga de referencia, de un perfil de carga registrado durante la carga de una celda electrolítica de referencia que ha sido sometida a la recepción de un conjunto de electrodos y de una solución electrolítica en una carcasa, al ensamblaje y al envejecimiento previo a una baja corriente de tasa C de 0,01 o inferior;

b) la medición y el registro de un perfil de carga durante la carga de otra celda electrolítica que ha sido sometida a la recepción de un conjunto de electrodos y de una solución electrolítica en una carcasa, al ensamblaje y al envejecimiento previo a una baja corriente de tasa C de 0,01 o inferior del mismo modo que la celda electrolítica de referencia; y

c) la determinación del grado de humectación de otra celda electrolítica con respecto a la celda electrolítica de referencia mediante análisis comparativo del perfil de carga de referencia y el perfil de carga medido.

2. El método de determinación del grado de humectación según la reivindicación 1, en el que la carga en el paso de registro del perfil de carga en a) y b) comprende la carga con una corriente constante hasta alcanzar una tensión de corte.

3. El método de determinación del grado de humectación según la reivindicación 1, en el que el perfil de carga es un gráfico que muestra un cambio en la tensión de la celda electrolítica en función del tiempo de carga.

4. El método de determinación del grado de humectación según la reivindicación 3, en el que el análisis comparativo en c) comprende una determinación en base al tiempo requerido para alcanzar la tensión de corte o una diferencia en la curva del perfil de carga.

5. El método de determinación del grado de humectación según la reivindicación 2, en el que la tensión de corte es de 2,0 V o menos.

6. El método de determinación del grado de humectación según la reivindicación 1, en el que el registro del perfil de carga medido durante la carga con la corriente baja de tasa C de 0,01 o inferior es una parte de un proceso de formación, que es un primer paso de carga de la celda electrolítica.

7. El método de determinación del grado de humectación según la reivindicación 1, en el que se ensambla y preenvejece otra celda electrolítica del mismo modo que la celda electrolítica de referencia y se llevan a cabo b) y c) para probar todas las celdas electrolíticas en una línea de producción.

8. El método de determinación del grado de humectación según la reivindicación 1, en el que la celda electrolítica de referencia y otra celda electrolítica se ensamblan en una misma línea y el perfil de carga se registra cargando la celda electrolítica de referencia y otra celda electrolítica simultáneamente en un mismo cargador/descargador.

9. El método de determinación del grado de humectación según la reivindicación 1, en el que las especificaciones para determinar el grado de humectación en función de la condición de envejecimiento previo se obtienen ensamblando otra celda electrolítica del mismo modo que la celda electrolítica de referencia y preenvejeciéndola bajo condiciones diferentes.

10. El método de determinación del grado de humectación según la reivindicación 9, en el que el envejecimiento previo se lleva a cabo durante entre 2 y 48 horas.

FIG. 1

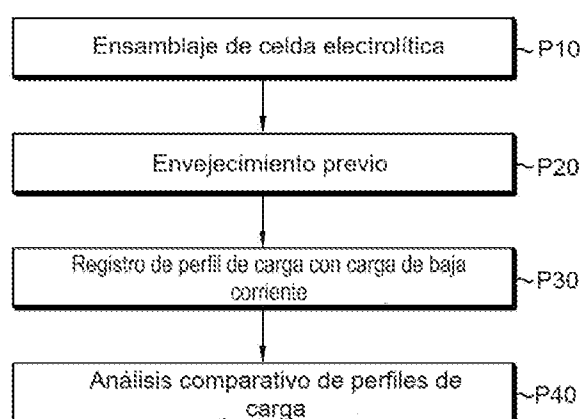


FIG. 2

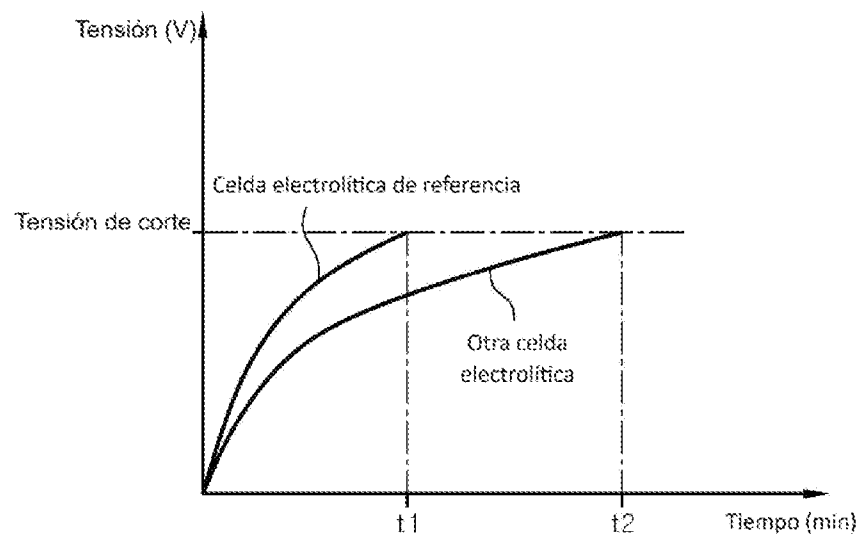


FIG. 3

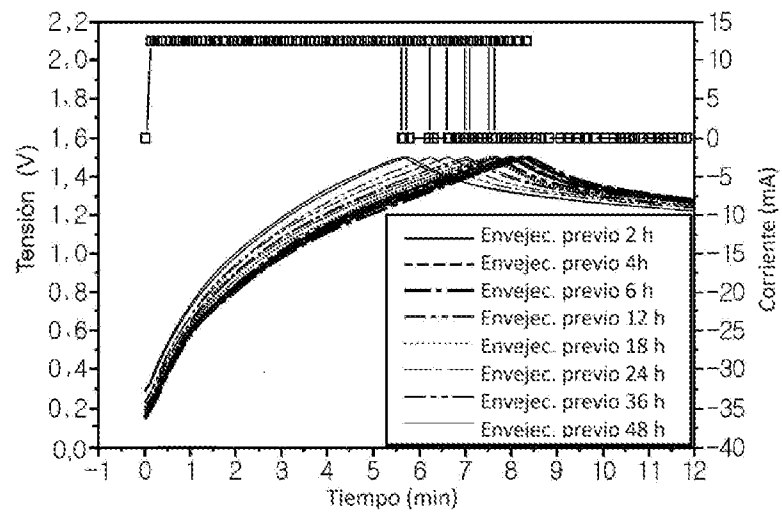
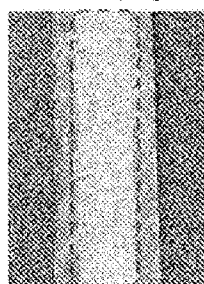
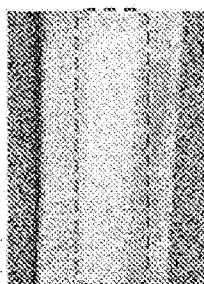


FIG. 4

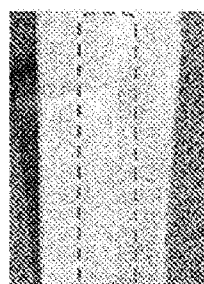
Área sin impregnar



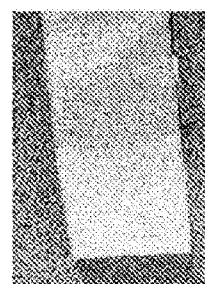
<Tras 2 h>



<Tras 4 h>



<Tras 12 h>



<Tras 24 h>

FIG. 5

