

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 988 776**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2020** **E 20185819 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2024** **EP 3772764**

54 Título: **Estructura de capa de electrodo de bolas de material activo**

30 Prioridad:

05.08.2019 TW 108127695

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.11.2024

73 Titular/es:

PROLOGIUM TECHNOLOGY CO., LTD. (50.0%)
No.6-1, Ziqiang 7th Rd., Zhongli Dist.
Taoyuan City 32063, TW y
PROLOGIUM HOLDING INC. (50.0%)

72 Inventor/es:

YANG, SZU-NAN

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 988 776 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

Estructura de capa de electrodo de bolas de material activo

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION**Campo de la invención**

10 [0001] La presente invención se refiere a una estructura de capa de electrodo, en particular a una estructura de capa de electrodo de bolas de material activo.

Técnica relacionada

15 [0002] El electrolito líquido se usa normalmente para la batería secundaria de iones de litio existente como medio para el transporte de iones de litio. Sin embargo, la propiedad volátil del electrolito líquido puede afectar negativamente al cuerpo humano y al entorno. Además, también es una gran preocupación de seguridad para los usuarios de baterías debido a la inflamabilidad del electrolito líquido.

20 [0003] Además, una de las razones de la desestabilización de las baterías de litio es la mayor actividad superficial del electrodo negativo y el mayor voltaje del electrodo positivo. Cuando el electrolito líquido entra en contacto directamente con los electrodos, las interfaces entre ellos se desestabilizan y se produce la reacción exotérmica que forma una capa de pasivación. Estas reacciones consumirían el electrolito líquido y el ion de litio y generarían calor. Cuando se produce un cortocircuito local, la temperatura local aumenta rápidamente. La capa de pasivación se volverá inestable y liberará calor. Esta reacción exotérmica es acumulativa y hace que la temperatura de toda la batería siga aumentando. Una de las preocupaciones de seguridad que presenta el uso de una batería es que una vez que la temperatura de la batería aumenta hasta una temperatura inicial (temperatura de activación), se inicia el descontrol térmico que provoca la ignición o explosión de la batería. Ese es un problema de seguridad importante para su uso.

30 [0004] En los últimos años, los electrolitos sólidos han sido objeto de una investigación de primer orden. La conductividad iónica de los electrolitos sólidos es similar a la conductividad iónica de los electrolitos líquidos, sin tener las propiedades de evaporarse y quemarse. Además, las interfaces entre los electrolitos sólidos y la superficie de los materiales activos son relativamente estables, independientemente de si son química o electroquímicamente. Sin embargo, a diferencia del electrolito líquido, el área de contacto entre los electrolitos sólidos con los materiales activos es bastante pequeña, la superficie de contacto es deficiente y el coeficiente de transferencia de carga es bajo. Por lo tanto, existe el problema de que las resistencias de la interfaz de transferencia de carga de los materiales activos con los electrodos positivos y negativos son grandes. Esto es perjudicial para la transmisión eficiente de iones de litio. Por lo tanto, todavía es difícil reemplazar completamente los electrolitos líquidos por los electrolitos sólidos.

40 [0005] Además, para los materiales de electrodos negativos de las baterías de iones de litio, la capacidad volumétrica teórica de los materiales de electrodos negativos de carbono grafito convencionales es de solo 372 mAh/g, lo que limita la mejora de la densidad energética de las baterías de iones de litio. Si bien la capacidad volumétrica es de hasta 4200 mAh/g, el silicio se ha convertido en el foco de la investigación actual. Sin embargo, cuando se utiliza silicio elemental como electrodo negativo, se produciría un gran cambio de volumen (hasta un 300 %) durante los procesos de carga y descarga, lo que fácilmente puede conducir a la formación de una interfaz vacía entre el electrolito y el silicio elemental para provocar la disminución continua del rendimiento del electrodo.

50 [0006] Por lo tanto, la forma de adaptar electrolitos sólidos de manera eficaz en grandes cantidades, al mismo tiempo que se tiene en cuenta la mejora de la capacidad eléctrica de la capa de electrodo, es un problema urgente que debe resolverse en esta técnica.

55 [0007] El estado de la técnica pertinente se describe, por ejemplo, en los documentos KR20190044397A y US2016/104882A1.

RESUMEN DE LA INVENCION

60 [0008] Un objetivo de esta invención es proporcionar una estructura de capa de electrodo de bolas de material activo para resolver las deficiencias anteriores. Se utilizan electrolitos de tipo dual con diferentes porcentajes o características. Por lo tanto, se eliminan los problemas de la alta resistencia de la transferencia de carga y el área de contacto pequeña, causados por el contacto directo del electrolito sólido y el material activo. Se reduce la cantidad de solventes orgánicos y se mejora la seguridad de la batería.

65 [0009] Además, otro objetivo de esta invención es proporcionar una estructura de capa de electrodo de bolas de material activo. Se utilizan los diferentes porcentajes y las diferentes configuraciones de características de los

electrolitos dentro y fuera de las bolas de material activo. Los problemas de vacío causados por el gran volumen de cambio de los materiales activos se pueden resolver mediante los electrolitos dentro de las bolas de material activo, y la resistencia a la expansión se puede proporcionar para los materiales activos mediante los electrolitos fuera de las bolas de material activo.

5

[0010] Para implementar lo mencionado anteriormente, esta invención divulga una estructura de capa de electrodo de bolas de material activo, que incluye una pluralidad de bolas de material activo y un segundo electrolito mixto. La bola de material activo incluye una pluralidad de partículas de material activo, un primer material eléctricamente conductor, un primer aglutinante y un primer electrolito mixto. Se utilizan las bolas de material activo y la configuración de diferentes características del primer electrolito mixto y el segundo electrolito mixto. Los problemas de vacío causados por el gran cambio de volumen de las partículas de material activo se pueden resolver mediante el primer electrolito mixto dentro de las bolas de material activo, y la resistencia a la expansión se puede proporcionar para las bolas de material activo mediante el segundo electrolito mixto fuera de las bolas de material activo. Además, se eliminan los problemas de la alta resistencia de la transferencia de carga y la pequeña área de contacto, causada por el contacto directo del electrolito sólido y el material activo. Por lo tanto, se logra una mejor conducción de iones con una seguridad mejorada.

10

15

[0011] El alcance adicional de la aplicabilidad de la presente invención se hará evidente a partir de la descripción detallada que se proporciona a continuación. Sin embargo, se debería entender que la descripción detallada y los ejemplos específicos, si bien indican formas de realización preferidas de la invención, se dan a modo de ilustración únicamente, ya que diversos cambios y modificaciones dentro del espíritu y alcance de la invención se harán evidentes para los expertos en la técnica a partir de esta descripción detallada.

20

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

25

[0012] La presente invención se entenderá mejor a partir de la descripción detallada que se proporciona a continuación, que es solo ilustrativa, y, por lo tanto, no limitativa de la presente invención, y donde:

La figura 1 es un diagrama esquemático de la bola de material activo de esta invención.

30

La figura 2 es un diagrama esquemático de la estructura de capa de electrodo de bolas de material activo de esta invención.

La figura 3 es un diagrama esquemático de otra forma de realización de la estructura de capa de electrodo de bolas de material activo de esta invención.

35

La figura 4 es un diagrama esquemático de otra forma de realización de la bola de material activo de esta invención.

40

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0013] Consulte la figura 1, que es un diagrama esquemático de la bola de material activo de esta invención. Como se muestra, la bola de material activo 10 está preformada como una esfera. La bola de material activo 10 incluye una pluralidad de primeras partículas de material activo 11, un primer material eléctricamente conductor 12 y un primer electrolito mixto 14. El diámetro de partícula promedio D50 de las primeras partículas de material activo 11 no es superior al 60 % del diámetro de la bola de material activo 10. El cambio de volumen de las primeras partículas de material activo 11 durante las reacciones de extracción e inserción es del 15 % al 400 %.

45

[0014] Consulte también la figura 2, que es un diagrama esquemático de la estructura de capa de electrodo de bolas de material activo de esta invención. La estructura de capa de electrodo de bolas de material activo 20 de esta invención está compuesta por la bola de material activo preformada 10. Un primer electrolito mixto 14 está situado dentro de la bola de material activo 10, y un segundo electrolito mixto 24 está situado fuera de la bola de material activo 10. El primer electrolito mixto 14 está compuesto principalmente por un electrolito deformable, y el segundo electrolito mixto 24 está compuesto principalmente por un electrolito con una capacidad de deformación relativamente menor que el electrolito deformable del primer electrolito mixto 14. El diámetro de partícula promedio D50 de la bola de material activo 10 no es mayor que el 70 % de un grosor de la estructura de capa de electrodo 20. El electrolito con una deformación relativamente mayor se selecciona de un electrolito en gel, un electrolito líquido, un líquido iónico, un electrolito líquido iónico, un electrolito sólido blando o una combinación de los mismos. El electrolito sólido blando se selecciona de entre un electrolito sólido a base de sulfuro, un electrolito sólido a base de hidruro, un electrolito sólido a base de haluro, un electrolito sólido polimérico o una combinación de los mismos. El electrolito sólido polimérico incluye un óxido de polietileno (PEO), un fluoruro de polivinilideno (PVDF), un poliácridonitrilo (PAN), un polimetilmetacrilato (PMMA) y un cloruro de polivinilo (PVC).

50

55

60

[0015] El electrolito sólido a base de sulfuro puede ser el Thio-LISICON ($\text{Li}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_0.005\text{F}_y\text{M}_0\text{S}_4$, donde M es Si o Ge, M0 es P, Al, Zn, Ga o Sb), $\text{Li}_{4-x}\text{O}_0.005\text{F}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_0.005\text{F}_x\text{P}_x\text{S}_4$, Li_4GeS_4 , $\text{Li}_{3,9}\text{Zn}_{0,05}\text{GeS}_4$, $\text{Li}_{4,275}\text{Ge}_{0,61}\text{Ga}_{0,25}\text{S}_4$, $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,75}\text{S}_4$, $\text{Li}_{3,4}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{0,6}\text{S}_4$, $\text{Li}_{2,2}\text{Zn}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{S}_3$, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, Li_4SnS_4 , $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, $\text{Li}_{10}\text{Ge}_{0,95}\text{Si}_{0,05}\text{P}_2\text{S}_{12}$,

65

Li_{9,54}Si_{1,74}P_{1,44}S_{11,7}Cl_{0,3}, o la familia LGPS, como Li₁₀GeP₂S₁₂, Li₁₀MP₂S₁₂ (donde M es Si⁴⁺ o Sn⁴⁺), Li_{10+d}M_{1+d}P_{2-x}005FdS₁₂ (donde M es Si⁴⁺ o Sn⁴⁺), o Li₁₀Ge_{1-x}005F_xSn_xP₂S₁₂, o sistema cristalino de argirodita como, Li₆PS₅X (donde X es Cl, Br o I) o 67(0,75Li₂S_{·0,25}P₂S₅)·33LiBH₄, o de tipo tiosulfatos, como Li₄PS₄l o Li₇P₂S₈l, o sulfuro estratificado, como Li₃X[Li_xSn_{1-x}005F_xS₂], Li₂Sn₂S₅, Li₂SnS₃ o Li_{0,6}tLi_{0,2}Sn_{0,8}S₂]. El electrolito sólido a base de borohidruro puede ser LiBH₄-LiI (-LiNH₂; -P₂l₄; -P₂S₅).

[0016] A excepción de los materiales anteriormente mencionados, el electrolito sólido polimérico también puede ser PEO-LiX (donde X es ClO₄, PF₆, BF₄, N(SO₂CF₃)₂), polímero sólido compuesto PEO-LiCF₃SO₃, PEO-LiTFSI, PEO-LiTFSI-Al₂O₃, polímero sólido compuesto PEO-LiTFSI-10 % de TiO₂, polímero sólido compuesto PEO-LiTFSI-10 % de HNT, polímero sólido compuesto PEO-LiTFSI-10 % de MMT, polímero sólido compuesto PEO-LiTFSI-1 % de LGPS, PEO-LiClO₄-LAGP, o diacrilato de polietilenglicol (PEGDA), dimetacrilato de polietilenglicol (PEGDMA), éter monometílico de polietilenglicol (PEGME), éter dimetílico de polietilenglicol (PEGDME), éter poli[óxido de etileno-co-2-(2-metoxietoxi)etil glicidílico] (PEO/MEEGE), poli(metacrilato de etilo) (PEMA), poli(oxietileno), poli(cianoacrilato) (PCA), polietilenglicol (PEG), (alcohol poli(vinílico)) (PVA), butiral de polivinilo (PVB), poli(cloruro de vinilo) (PVC), PVC-PEMA, PEO-PMMA, poli(acrilonitrilo-co-metacrilato de metilo) P(AN-co-MMA), PVA-PVdF, PAN-PVA, PVC-PEMA o, o polímeros hiperramificados como poli[bis(trietilenglicol)benzoato], o policarbonatos como poli(óxido de etileno-co-carbonato de etileno) (PEOEC), silsesquioxano oligomérico poliédrico (POSS), carbonato de polietileno (PEC), poli(carbonato de propileno) (PPC), poli(carbonato de etil glicidil éter) (P(Et-GEC), poli(carbonato de t-butil glicidil éter) P(tBu-GEC), o carbonatos cíclicos como poli(carbonato de trimetileno) (PTMC), o a base de polisiloxano, como polidimetilsiloxano (PDMS), poli(dimetilsiloxano-co-óxido de etileno) P(DMS-co-EO), poli(siloxano-g-óxido de etileno) o electrolitos de cristal plástico (PCE) como succinonitrilo (SN), PEO/SN, ETPTA/SN, PAN/PVA-CN/SN, o poliésteres como adipato de etileno, succinato de etileno, malonato de etileno o polinitrilos como poli(acrilonitrilo) (PAN), poli(metacrilonitrilo) (PMAN), poli(N-2-cianoetil)etilenamina (PCEEI), poli(difluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) (PvdF-HFP), poli(fluoruro de vinilideno) (PvdF), poli(ε-caprolactona) (PCL).

[0017] El electrolito con una deformación relativamente menor se selecciona del electrolito sólido con una dureza más alta (intrínsecamente una tenacidad a la fractura más baja), como un electrolito sólido a base de óxido y su tenacidad a la fractura es de aproximadamente 1 MPa.m^{0,5}). El electrolito sólido a base de óxido es un electrolito de óxido de litio, lantano y circonio (LLZO) o un electrolito de fosfato de litio, aluminio y titanio (LATP) y sus derivados. En general, la descripción de los materiales de electrolito con una deformación relativamente mayor o una deformación relativamente menor es solo a modo de ilustración y no pretende limitar la presente invención a estos electrolitos con la deformación relativamente mayor o la deformación relativamente menor. La deformación relativamente mayor y la deformación relativamente menor definidas anteriormente hacen referencia a la deformación a la que los electrolitos se pueden recuperar hasta la situación original después de la deformación. Por ejemplo, si la fragmentación se produce durante la deformación, debe considerarse irrecuperable. Esto no debería estar dentro del alcance de la deformación relativamente mayor y la deformación relativamente menor definidas en esta invención.

[0018] Cuando el primer electrolito mixto 14 se selecciona de un electrolito en gel, un electrolito líquido o un líquido iónico, el primer electrolito mixto 14 es extruido por las primeras partículas de material activo 11 provocadas por la expansión durante los procesos de carga y descarga. Por lo tanto, el primer electrolito mixto 14 se extruiría ligeramente a partir de la bola de material activo 10. Cuando se produce la contracción del volumen de las primeras partículas de material activo 11, el primer electrolito mixto 14 se succiona hacia la bola de material activo 10. Por lo tanto, durante todos los procesos de carga y descarga, no se producirá el vacío y no se producirán los problemas de vacío derivados. Cuando el primer electrolito mixto 14 es un electrolito sólido blando, el primer electrolito mixto comprimido 14 formará una zona de amortiguación debido a la elasticidad del electrolito sólido blando. Además, si la proporción del electrolito sólido blando en el primer electrolito mixto 14 es mayor, también puede restringir las partículas de material activo 11.

[0019] El segundo electrolito mixto 24 está dispuesto fuera de las bolas de material activo 10 y llena los huecos entre las bolas de material activo 10 para estar contra las superficies externas de las bolas de material activo 10. Debido a que el segundo electrolito mixto 24 está compuesto principalmente por un electrolito con una deformación relativamente menor, puede formar una resistencia a la expansión de volumen de las bolas de material activo 10. Cuando está configurado, el segundo electrolito mixto 24 puede intersectarse o invadir parcialmente el límite de las bolas de material activo 10. Como se muestra en las figuras, las bolas de material activo 10 están destinadas solo a modo de ilustración y no delimitan su límite para mantener su estado tan completo. El segundo electrolito mixto 24 representado en las figuras también está destinado solo a modo de ilustración, no para delimitar su posición, tamaño, distribución, etc.

[0020] El primer electrolito mixto 14 también puede incluir el electrolito con una deformación relativamente menor, y el segundo electrolito mixto 24 también puede incluir el electrolito con una deformación relativamente mayor, pero con diferentes contenidos en volumen. Por ejemplo, el contenido en volumen del electrolito con una deformación relativamente mayor del primer electrolito mixto 14 es superior al 50 % del contenido en volumen total del primer electrolito mixto 14, preferiblemente es superior al 90 %. El contenido en volumen del electrolito

con una deformación relativamente menor del segundo electrolito mixto 24 es superior al 50 % del contenido en volumen total del segundo electrolito mixto 24, preferiblemente es superior al 90 %.

5 [0021] Por lo tanto, mediante la configuración de diferentes porcentajes y características de los electrolitos dentro y fuera las bolas de material activo 10, se puede proporcionar resistencia a la expansión para las bolas de material activo 10. Además, el área de contacto y la condición de las partículas de material activo y los electrolitos se mantienen en un mejor estado y se pueden resolver los problemas de vacío causados por el gran cambio de volumen de las partículas de material activo.

10 [0022] Para hacer más claras las bolas de material activo 10 anteriormente mencionadas, la siguiente descripción solo ilustra un posible proceso de fabricación. Cuando el primer electrolito mixto 14 está en estado líquido, en primer lugar, las partículas de material activo 11, el primer material eléctricamente conductor 12 y el primer aglutinante (no mostrado en la figura) se mezclan con un solvente y luego se recubren sobre el sustrato temporal. El sustrato temporal se retira después de secar y eliminar sucesivamente el solvente, y luego se tritura y se utiliza un molino de bolas para obtener las bolas de material activo 10. Mientras tanto, cuando se elimina el solvente, los agujeros formados en las bolas de material activo 10 tienen una forma aproximadamente irregular. El primer electrolito mixto 14 se puede llenar en los agujeros.

20 [0023] Dado que los orificios deben llenarse con electrolitos, el primer electrolito mixto 14 está compuesto principalmente por el electrolito con una deformación relativamente mayor para llenar fácilmente los espacios de los orificios. Debido a las características de blandura y deformabilidad, el electrolito se puede deformar según el tamaño o la forma de los orificios. Por lo tanto, el electrolito puede llenarse definitivamente en los orificios para asegurar el estado de contacto del primer electrolito mixto 14 y las partículas de materiales activos 11. Además, cuando el primer electrolito mixto 14 está compuesto principalmente por el electrolito sólido blando, el electrolito sólido blando puede mezclarse directamente con las partículas de material activo 11, el primer material eléctricamente conductor 12 y el primer aglutinante.

30 [0024] Las primeras partículas de material activo 11 se seleccionan de entre un metal de litio, un material de carbono, un material a base de silicio, como un silicio y/o un óxido de silicio, o una combinación de los mismos, que pueden tener un cambio de volumen durante las reacciones electroquímicas. El primer aglutinante se utiliza para fijar sus posiciones relativas o se puede seleccionar, ajustar o modificar según las características de diferentes materiales activos para resolver los problemas derivados. Por ejemplo, en el caso del silicio y/o el óxido de silicio como materiales activos, para controlar la expansión de volumen durante los procesos de carga y descarga, el primer aglutinante incluye principalmente un polímero reticulado. El contenido en volumen del polímero reticulado en el primer aglutinante es superior al 70 %. Además, con una proporción mayor del primer material eléctricamente conductor 12 y el primer aglutinante, puede proporcionar suficiente fuerza de restricción de expansión alta y conductividad eléctrica.

40 [0025] En la capa de electrodo convencional (en el ejemplo donde se mezclan directamente silicio y/o óxido de silicio (Si/SiOx) y grafito), el contenido en volumen del material eléctricamente conductor es de aproximadamente el 5 %, el contenido en volumen del aglutinante es de aproximadamente el 7 % y el contenido en volumen de los materiales activos, incluidos silicio y/o óxido de silicio (Si/SiOx) y grafito, es de aproximadamente el 88 %. Sin embargo, en esta invención, el contenido en volumen del primer material eléctricamente conductor 12 en las bolas de material activo 10 es del 7 % al 10 % y el contenido en volumen del primer aglutinante en las bolas de material activo 10 es del 10 % al 15 %. Por lo tanto, con una mayor cantidad del primer aglutinante, cuyo componente principal es un polímero reticulado, se puede aumentar en gran medida la fuerza de restricción de expansión para controlar eficazmente el gran cambio de volumen del material de silicio durante los procesos de carga y descarga.

50 [0026] El primer material eléctricamente conductor 12 puede incluir un grafito artificial, un negro de carbono, un negro de acetileno, un grafeno, un nanotubo de carbono, una fibra de carbono cultivada en vapor (VGCF, por sus siglas en inglés) o una combinación de los mismos. El nanotubo de carbono y la VGCF no solo se pueden utilizar como materiales conductores de electricidad, sino que también tienen la capacidad de absorber electrolitos y deformación elástica. El primer aglutinante es principalmente un polímero reticulado con fuerte adhesión física o química. Por lo tanto, el primer aglutinante tiene menos elasticidad. Por ejemplo, el primer aglutinante también puede tener un buen donante de electrones con grupo ácido, que incluye poliimida (PI), resina acrílica, epoxi o una combinación de los mismos. Con una cantidad mayor anteriormente mencionada del aglutinante, el primer aglutinante con fuerte rigidez se puede usar para restringir las partículas de material activo para controlar la escala de expansión de las partículas de material activo después de la carga y la descarga. Por lo tanto, la zona de vacío irrecuperable sería controlada o eliminada.

60 [0027] La cantidad mayor del primer aglutinante rígido y del primer material eléctricamente conductor 12 reducirá la capacidad de flexión, y también se limitará para reducir la proporción de los materiales activos restantes. Por lo tanto, se reducirá la capacidad específica. Sin embargo, la bola de material activo 10 de la presente invención solo sirve como parte de los materiales activos en la estructura de capa de electrodo, no existen tales

preocupaciones, es decir, estos defectos no afectarán a la estructura de capas de electrodos de esta invención, que se describe con más detalle posteriormente.

[0028] Regrese a la figura 2, las bolas de material activo preformadas 10 y el segundo aglutinante se mezclan para formar la estructura de capa de electrodo de bolas de material activo 20. El segundo aglutinante es diferente del primer aglutinante. Por ejemplo, el primer aglutinante está compuesto principalmente por un aglutinante rígido para controlar el cambio de volumen de las bolas de material activo 10. Por lo tanto, la elasticidad del primer aglutinante es deficiente. El segundo aglutinante se selecciona con una buena elasticidad. Por lo tanto, la elasticidad del segundo aglutinante es mejor que la elasticidad del primer aglutinante. El segundo aglutinante está compuesto principalmente por el polímero lineal con buena elasticidad, que incluye fluoruro de polivinilideno (PVDF), fluoruro de polivinilideno-hexafluoropropileno (PVDF-HFP), caucho de estireno-butadieno (SBR) y carboximetilcelulosa sódica (CMC), para mantener la flexibilidad de la estructura de capa de electrodo de bolas de material activo 20. Las características del material de PVDF, PVDF-HFP, SBR tienen una estructura de tipo esponja que puede tener una alta capacidad para absorber electrolitos.

[0029] El segundo aglutinante, el segundo material eléctricamente conductor 22 y el segundo electrolito mixto 24 se mezclan entre las bolas de material activo 10, es decir, fuera de las bolas de material activo 10. El segundo electrolito mixto 24 está más alejado de las primeras partículas de material activo 11 que el primer electrolito mixto 14 de las bolas de material activo 10.

[0030] En comparación con los requisitos del primer electrolito mixto 14, que enfatiza una superficie de contacto más grande de las partículas de material activo 11 para obtener una transferencia de carga alta, los requisitos del segundo electrolito mixto 24, que está más alejado de las partículas de material activo 11, para un área de contacto eficaz son menores. Por lo tanto, el segundo electrolito mixto 24 está compuesto principalmente por el electrolito con una deformación relativamente menor. Además de reducir en gran medida la cantidad de solvente orgánico, el gel y el electrolito líquido, tiene una mejor estabilidad térmica y un mejor rendimiento de disipación de calor para mantener la seguridad de forma continua. Además, el electrolito con una deformación relativamente menor puede restringir las bolas de material activo 10. Esto significa que el electrolito con una deformación relativamente menor, como un electrolito sólido duro, se utiliza para limitar o resistir al deterioro de la distribución interna de las bolas de material activo 10 causado por la expansión de las partículas de material activo interno 11, especialmente la contracción y expansión del volumen durante el ciclo de carga y descarga. Además, debido a que los requisitos para un área de contacto eficaz son menores, el electrolito con una deformación relativamente menor se puede usar para realizar la conducción iónica para permitir que los iones de litio realicen un transporte a alta velocidad y en masa entre el electrolito con una deformación relativamente menor y las bolas de material activo o entre los electrolitos con una deformación relativamente menor. La composición del electrolito con una deformación relativamente menor y del electrolito con una deformación relativamente mayor puede ser la misma que la descrita anteriormente, y el proceso de formación o llenado también es el mismo y no se repetirá aquí.

[0031] Consulte la figura 3, hay una pluralidad de segundas partículas de material activo 21 y el segundo material eléctricamente conductor 22 dispuesto entre las bolas de material activo 10. El segundo material eléctricamente conductor 22 puede incluir un grafito artificial, un negro de carbono, un negro de acetileno, un grafeno, un nanotubo de carbono, una fibra de carbono cultivada en vapor (VGCF) o una combinación de los mismos. La composición del primer material eléctricamente conductor 12 y del segundo material eléctricamente conductor 22 son iguales o diferentes. Las segundas partículas de material activo 21 se deben seleccionar según las propiedades de las bolas de material activo 10. La característica de material de las segundas partículas de material activo es diferente de la característica de material de las primeras partículas de material activo 11.

[0032] Además, las bolas de material activo 10 pueden incluir una pluralidad de terceras partículas de material activo 31, como se muestra en la figura 4. La composición de las terceras partículas de material activo 31 y las primeras terceras partículas de material activo 11 son iguales o diferentes.

[0033] En consecuencia, esta invención divulga una estructura de capa de electrodo de bolas de material activo, que incluye una pluralidad de bolas de material activo y un segundo electrolito mixto, un segundo material eléctricamente conductor y un segundo aglutinante situado fuera de las bolas de material activo. Se preformó la bola de material activo. La bola de material activo incluye un primer electrolito mixto, que está compuesto principalmente por el electrolito con una deformación relativamente mayor. Un segundo electrolito mixto está compuesto principalmente por el electrolito con una deformación relativamente menor. En estas configuraciones, se realiza la transmisión de alta velocidad fuera de las bolas de material activo y la transmisión multidireccional dentro de las bolas de material activo para lograr una mejor conducción de iones. Además, se reduce la cantidad de uso del solvente orgánico (el electrolito en gel/líquido) para obtener un mejor rendimiento térmico y mantener la seguridad. Además, se utiliza un primer aglutinante compuesto por el aglutinante rígido para formar las bolas de material activo y restringirlas en su interior, lo que puede controlar eficazmente el gran cambio de volumen del material de silicio debido a los procesos de carga y descarga u otros problemas derivados, mientras se mantiene la proporción entre los materiales de conductividad eléctrica y el aglutinante. Además, se pueden solucionar los

problemas de vacío causados por el gran volumen de cambio. Se puede mantener la flexibilidad de la capa de electrodo y mejorar la capacidad específica, la conductividad eléctrica y la conductividad iónica.

REIVINDICACIONES

1. Estructura de capa de electrodo de bolas de material activo, que comprende:

5 una pluralidad de bolas de material activo, cada una de las bolas de material activo incluye una pluralidad de primeras partículas de material activo, un primer material eléctricamente conductor, un primer aglutinante y un primer electrolito mixto; y
 un segundo electrolito mixto, dispuesto fuera de las bolas de material activo y huecos llenos entre las bolas
 10 de material activo para que queden contra una superficie exterior de las bolas de material activo para formar una resistencia a la expansión de volumen de las bolas de material activo;
 donde el primer electrolito mixto está compuesto principalmente por un electrolito, y el segundo electrolito mixto está compuesto principalmente por un electrolito con una capacidad de deformación relativamente menor en comparación con el electrolito principal del primer electrolito mixto.

15 2. Estructura de capa de electrodo de bolas de material activo según la reivindicación 1, donde el electrolito del primer electrolito mixto se selecciona de entre un electrolito en gel, un electrolito líquido, un líquido iónico, un electrolito líquido iónico, un electrolito sólido a base de sulfuro, un electrolito sólido a base de hidruro, un electrolito sólido a base de haluro, un electrolito sólido polimérico o una combinación de los mismos.

20 3. Estructura de capa de electrodo de bolas de material activo según la reivindicación 2, donde el electrolito sólido polimérico incluye un óxido de polietileno (PEO), un fluoruro de polivinilideno (PVDF), un poliacrilonitrilo (PAN), un polimetilmetacrilato (PMMA) y un cloruro de polivinilo (PVC).

25 4. Estructura de capa de electrodo de bolas de material activo según la reivindicación 1, donde un contenido en volumen del electrolito con una deformación relativamente menor del segundo electrolito mixto es superior al 50 % de un contenido en volumen total del segundo electrolito mixto.

30 5. Estructura de capa de electrodo de bolas de material activo según la reivindicación 4, donde el contenido en volumen del electrolito con una deformación relativamente menor del segundo electrolito mixto es superior al 90 % del contenido en volumen total del segundo electrolito mixto.

6. Estructura de capa de electrodo de bolas de material activo según la reivindicación 4, donde el electrolito con una deformación relativamente menor se selecciona de un electrolito sólido a base de óxido.

35 7. Estructura de capa de electrodo de bolas de material activo según la reivindicación 6, donde el electrolito sólido a base de óxido es un electrolito de óxido de litio, lantano y circonio (LLZO) o un electrolito de fosfato de litio, aluminio y titanio (LATP).

40 8. Estructura de capa de electrodo de bolas de material activo según la reivindicación 1, donde las primeras partículas de material activo se seleccionan de entre un metal de litio, un material de carbono, un silicio, un óxido de silicio o una combinación de los mismos.

45 9. Estructura de capa de electrodo de bolas de material activo según la reivindicación 1, que incluye, además, una pluralidad de las segundas partículas de material activo con una característica de material diferente de una característica de material de las primeras partículas de material activo, donde las segundas partículas de material activo están situadas fuera de las bolas de material activo.

50 10. Estructura de capa de electrodo de bolas de material activo según la reivindicación 1, donde las bolas de material activo incluyen, además, una pluralidad de terceras partículas de material activo con una característica de material diferente de una característica de material de las primeras partículas de material activo.

55 11. Estructura de capa de electrodo de bolas de material activo según la reivindicación 1, donde un cambio de volumen de las primeras partículas de material activo durante las reacciones de extracción e inserción de iones es del 15 % al 400 %.

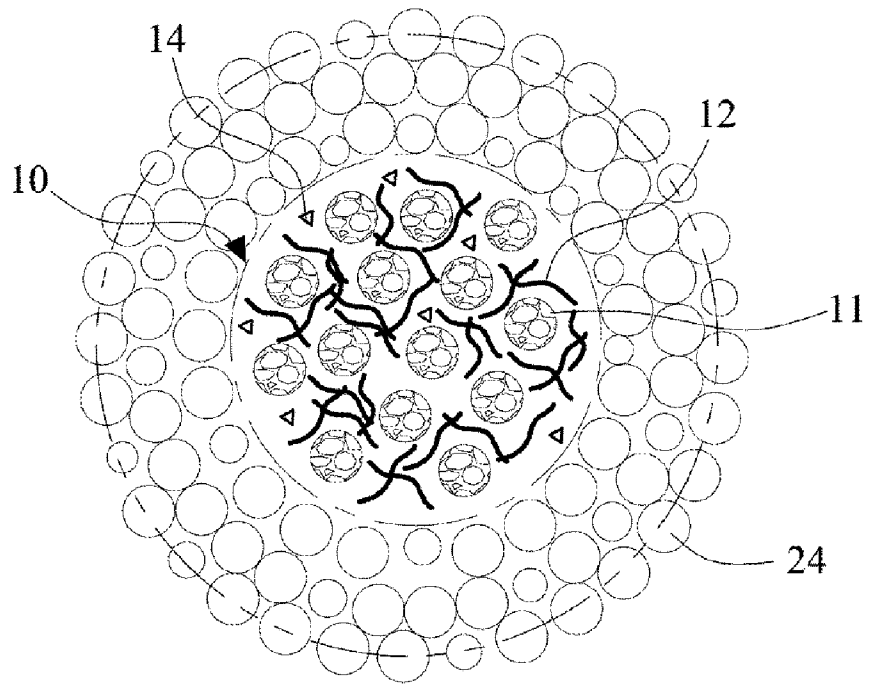


FIG. 1

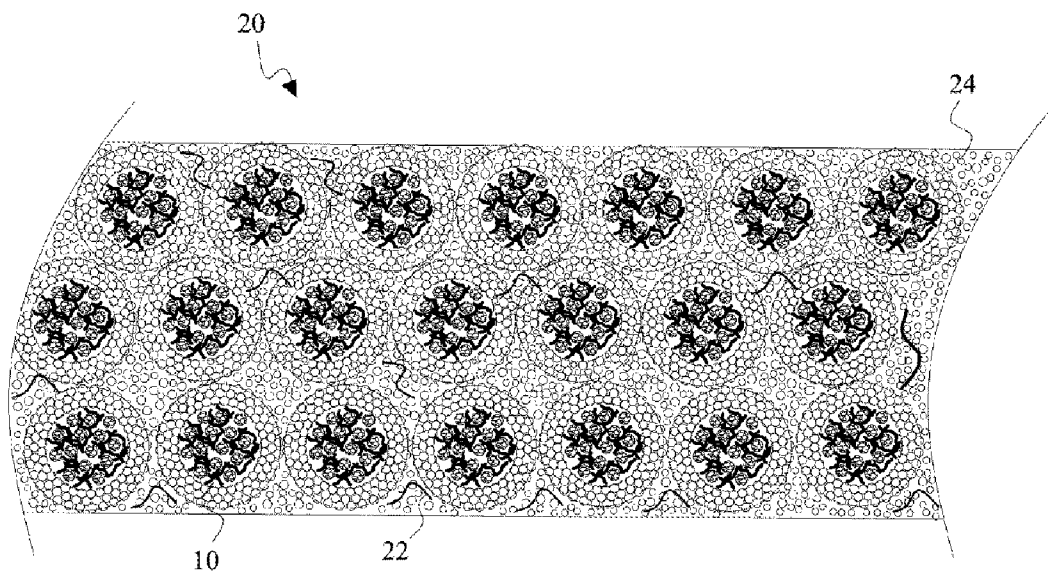


FIG. 2

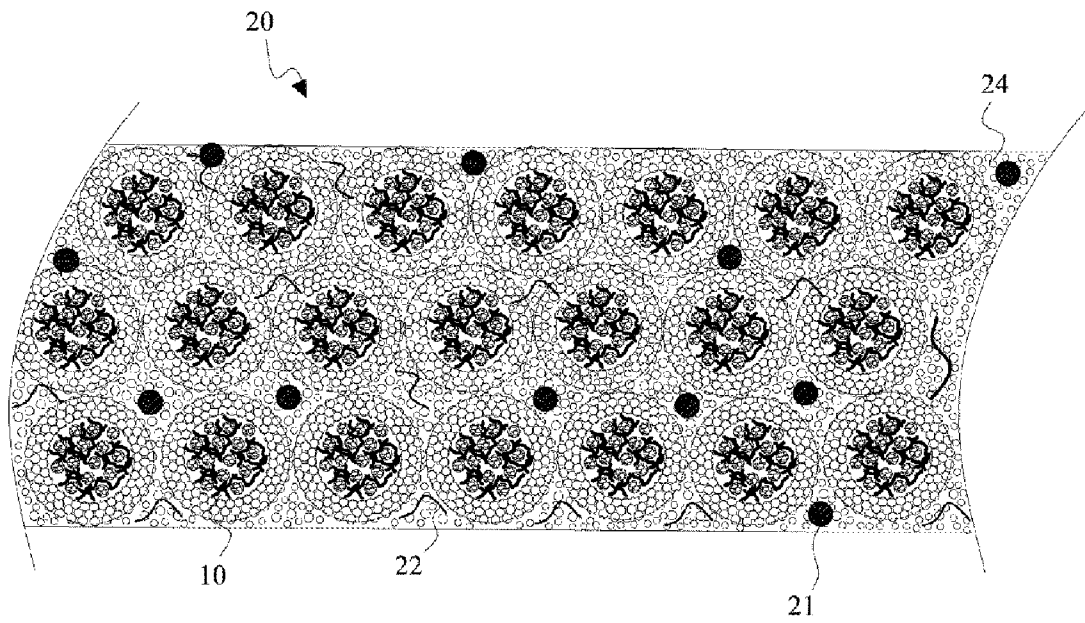


FIG. 3

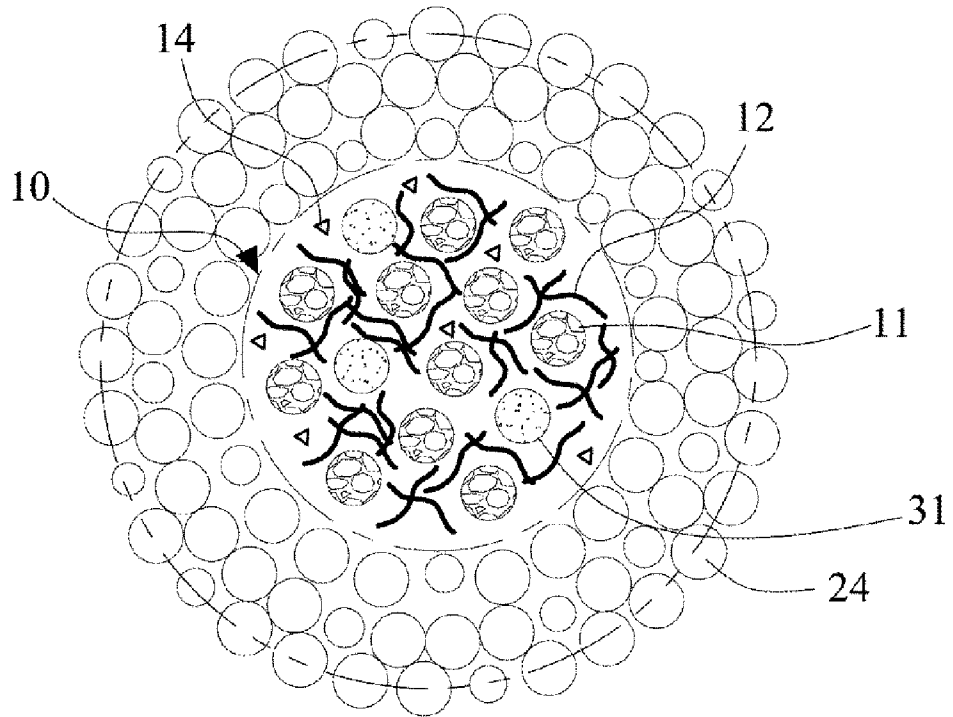


FIG. 4