

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 029 535**

51 Int. Cl.:

H01M 4/40	(2006.01) H01M 10/04	(2006.01)
B60C 23/02	(2006.01) H01M 50/414	(2011.01)
B60C 23/04	(2006.01) H01M 50/489	(2011.01)
G01L 17/00	(2006.01) H01M 4/46	(2006.01)
H01M 4/134	(2010.01)	
H01M 4/136	(2010.01)	
H01M 4/505	(2010.01)	
H01M 10/052	(2010.01)	
H01M 10/0569	(2010.01)	
H01M 10/46	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.03.2017** **PCT/JP2017/009466**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.09.2017** **WO17155035**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2017** **E 17763375 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2025** **EP 3332993**

54 Título: **Sistema de detección de presión de neumáticos**

30 Prioridad:

09.03.2016 JP 2016045882
16.12.2016 JP 2016244253

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.06.2025

73 Titular/es:

MAXELL, LTD. (100.00%)
1, Koizumi, Oyamazaki, Oyamazaki-cho, Otokuni-gun,
Kyoto 618-8525, JP

72 Inventor/es:

SUGIOKA, YU;
TAKAI, MEGUMU y
YABUSHITA, NORIYUKI

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 3 029 535 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

Sistema de detección de presión de neumáticos

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un sistema de detección de presión de neumáticos que incluye un dispositivo de detección de presión de aire para detectar una presión de aire dentro de un neumático y una batería secundaria para suministrar energía al dispositivo de detección de presión de aire.

10 Estado de la técnica anterior

Junto con el reciente aumento de la cantidad de tráfico de vehículos, se han producido algunos casos en los que los neumáticos de vehículos en circulación se pinchan y provocan accidentes graves. En consecuencia, se hace importante mantener adecuadamente la presión de aire de los neumáticos de los vehículos para evitar accidentes graves.

En los Estados Unidos, existen regulaciones legales sobre la seguridad de los neumáticos para garantizar la seguridad durante el viaje de los vehículos, y los vehículos a motor nuevos deben estar equipados con un sistema de monitoreo de presión de neumáticos (TPMS, del inglés *tire pressure monitoring system*). Algunos países europeos, Corea del Sur y Estados Unidos ya han establecido regulaciones legales sobre la seguridad de los neumáticos, y se espera que China y la India inicien dichas regulaciones dentro de unos años.

El sistema de monitoreo de la presión de los neumáticos se dispone dentro de un neumático y requiere una fuente de energía para su accionamiento. Como fuente de energía se utilizan generalmente baterías primarias, tales como las baterías primarias de litio de tipo botón. Sin embargo, cuando se utilizan baterías primarias como fuente de energía del sistema de monitoreo de presión de neumáticos, las baterías se agotan si el tiempo de funcionamiento es prolongado y es necesario reemplazarlas.

Para hacer frente a esto, como configuración que no requiere el reemplazo de baterías se conoce una configuración que la que la energía es generada por elementos piezoeléctricos, baterías solares, inducción electromagnética o similares, y la energía obtenida de este modo se suministra al sistema, como se indica en los Documentos de Patente 1 a 3, por ejemplo.

Mientras tanto, según se indica por medio del Documento de Patente 4, por ejemplo, se conoce una configuración en la que se utiliza una batería secundaria de iones de litio como parte de la fuente de alimentación del sistema. En la configuración desvelada en el Documento de Patente 4, la energía generada por un dispositivo de generación de energía se acumula en la batería secundaria. El Documento de Patente 5 desvela una batería secundaria de electrolito orgánico plano que incluye un electrodo negativo, un electrodo positivo, un electrolito orgánico, un separador, una placa de sellado, y una junta de lata de electrodo positivo. El electrodo negativo incluye un óxido capaz de absorber y desabsorber de forma reversible iones de litio. Esta batería secundaria se utiliza en un sensor de presión dentro de un neumático.

El Documento de Patente 6 desvela una batería secundaria de litio que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo que contiene una aleación de litio y aluminio, y un electrolito no acuoso que contiene un soluto y carbonato de propileno y dietilenglicol como disolvente.

Documentos de la Técnica Anterior

50 Documentos de Patente

Documento de Patente 1: JP 2005-186930 A
Documento de Patente 2: JP 2011-230597 A
Documento de Patente 3: JP 2014-161220 A
Documento de Patente 4: JP 2015-081018 A
Documento de Patente 5: US 2008/166631 A1
Documento de Patente 6: US 2003/162100 A1

Divulgación de la Invención

60 Problema que debe resolver la invención

En cuanto a las configuraciones desveladas en los Documentos de Patente 1 a 3 que incluyen un elemento de generación de energía (por ejemplo, elementos piezoeléctricos, baterías solares) y que no incluyen un elemento de almacenamiento de energía para acumular la energía obtenida por la generación de energía, la cantidad de energía necesaria no siempre es obtenida por el elemento de generación de energía. Por ejemplo, alguna veces la energía

necesaria para operar el sistema de monitoreo de la presión de los neumáticos no puede obtenerse en el estado detenido de los vehículos, el mal tiempo y similares. El sistema de monitoreo de la presión de los neumáticos que tiene la configuración únicamente equipada con el elemento de generación de energía puede funcionar mal dependiendo de la condición de generación de energía del elemento de generación de energía.

En cuanto a la configuración desvelada en el Documento de Patente 4 en la que la batería secundaria de iones de litio se utiliza como fuente de alimentación del sistema de monitoreo de la presión de los neumáticos, se resuelve el problema anterior que sucede en caso de utilizar únicamente el elemento de generación de energía pero surge otro problema, el deterioro de la batería secundaria de iones de litio. Específicamente, cuando la batería secundaria de iones de litio se coloca dentro de un neumático en un entorno de alta temperatura y alta humedad durante un periodo prolongado de tiempo, las características de la batería se deterioran con facilidad si la configuración de la batería secundaria de iones de litio es la misma que la de las baterías secundarias de iones de litio para su uso en dispositivos generales.

Además, en cuanto a la configuración desvelada en el Documento de Patente 4 en la que la energía generada por el dispositivo de generación de energía se acumula en la batería secundaria, existe un caso en el que la batería se carga de forma irregular. Por ejemplo, en una configuración en la que un elemento piezoeléctrico que está unido a un neumático genera energía como respuesta a la deformación del neumático, la carga desde el elemento piezoeléctrico a la batería secundaria continúa durante un periodo prolongando si el vehículo viaja durante mucho tiempo. Esto puede provocar, por ejemplo, una situación en la que la batería secundaria está siendo totalmente cargada durante un periodo prolongado de tiempo o se sobrecarga mediante una carga lenta o carga flotante en un entorno de alta temperatura, lo que da como resultado el deterioro de las características de la batería secundaria.

También se requiere que las baterías secundarias sean operables en atmósferas de baja temperatura a -20 °C o menos para su uso en exteriores. Por esta razón, es necesario aplicar baterías secundarias capaces de acoplarse al sistema con un amplio rango de temperaturas desde baja temperatura a alta temperatura.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un sistema de detección de presión de neumáticos que puede ser operado de forma estable durante un periodo prolongado de tiempo utilizando, como fuente alimentación, una batería secundaria que tiene poco deterioro característico en un entorno de alta temperatura, por ejemplo, en una situación en la que la batería se mantiene durante un periodo prolongado de tiempo en un estado totalmente cargado en un entorno de alta temperatura, mientras tiene excelentes características de baja temperatura.

Medios para resolver el problema

Un sistema de detección de presión de neumáticos de acuerdo con una realización de la presente invención es un sistema de detección de presión de neumáticos dispuesto dentro de un neumático, según se define en la reivindicación 1.

Efectos de la invención

Como fuente de alimentación del sistema de detección de presión de neumáticos para su utilización bajo en condiciones de alta temperatura severa dentro de un neumático, se utiliza una batería secundaria de litio que contiene una aleación de litio como un material activo de electrodo negativo. De esta manera, se reduce el deterioro característico de la batería en un entorno de alta temperatura en comparación con el caso de utilizar baterías secundarias de iones de litio generales que contienen grafito como un material activo de electrodo negativo. Por lo tanto, es posible cargar continuamente la batería secundaria en condiciones de alta temperatura severa dentro de un neumático y operar el sistema de detección de presión de neumáticos de manera estable durante un periodo prolongado de tiempo incluso si la batería secundaria se mantiene en un estado totalmente cargado.

Además, al reducir el deterioro característico de la batería secundaria en un entorno de alta temperatura como se ha descrito anteriormente, mejoran las características de la batería secundaria a bajas temperaturas. De este modo, es posible operar el sistema de detección de presión de neumáticos también en entornos de temperatura extremadamente bajas, por ejemplo, en pleno invierno.

Breve descripción de los dibujos

[FIG. 1] La Figura 1 es un diagrama de bloques que ilustra una configuración esquemática de un sistema de detección de presión de neumáticos según una realización de la presente invención.

[FIG. 2] La Figura 2 es una vista que ilustra esquemáticamente un estado en el que el sistema de detección de presión de neumáticos está montado dentro de un neumático.

[FIG. 3] La Figura 3 es una vista de sección transversal que ilustra una configuración esquemática de una batería secundaria.

[FIG. 4] La Figura 4 es una vista en planta que ilustra una configuración esquemática de un material revestido para formar un electrodo negativo de una batería secundaria según el Ejemplo 4.

[FIG. 5] La Figura 5 es una vista en planta que ilustra una configuración esquemática de un electrodo positivo de

la batería secundaria según el Ejemplo 4.

[FIG. 6] La Figura 6 es una vista en planta que ilustra una configuración esquemática de un cuerpo de electrodo de la batería secundaria según el Ejemplo 4.

[FIG. 7] La Figura 7 es una vista de sección transversal que ilustra una configuración esquemática de la batería secundaria según el Ejemplo 4.

Descripción de la invención

En lo sucesivo en el presente documento, las realizaciones de la presente invención se describirán específicamente con referencia a los dibujos. En los dibujos, los mismos componentes o partes correspondientes se indican con los mismos números de referencia y no se repetirá la explicación.

(Configuración completa)

La Figura 1 es un diagrama de bloques que ilustra una configuración esquemática de un sistema de detección de presión de neumáticos 1 según una realización de la presente invención. En la Figura 1, las flechas sólidas indican transferencia de potencia y las flechas discontinuas indican transferencia de señal.

El sistema de detección de presión de neumáticos 1 mide la presión de aire dentro de un neumático 2 de un vehículo. Por ejemplo, el sistema de detección de presión de neumáticos 1 está dispuesto dentro del neumático 2 de un vehículo según se ilustra en la Figura 2. En un ejemplo ilustrado en la Figura 2, el sistema de detección de presión de neumáticos 1 está montado en una rueda 3. Sin embargo, la posición de montaje no está limitada a esto, y pueden montarse en cualquier lugar dentro del neumático 2. En la Figura 2, se ilustra parte del neumático 2 en sección transversal para su explicación.

Como se ilustra en la Figura 1, el sistema de detección de presión de neumáticos 1 incluye un dispositivo de detección de presión de aire 10, una batería secundaria 20, un elemento de generación de energía 30, una parte de comunicación 40 y una antena 41. En el sistema de detección de presión de neumáticos 1 de esta realización, el dispositivo de detección de presión de aire 10, la batería secundaria 20, el elemento de generación de energía 30, la parte de comunicación 40 y la antena 41 están contenidos en una carcasa (no ilustrada). A propósito, cualquiera del dispositivo de detección de presión de aire 10, la batería secundaria 20, el elemento de generación de energía 30, la parte de comunicación 40 y la antena 41 pueden estar contenidos en carcasas diferentes.

El dispositivo de detección de presión de aire 10 detecta la presión de aire dentro del neumático 2. Específicamente, el dispositivo de detección de presión de aire 10 tiene un sensor 11 y una parte de operación 12. Por ejemplo, el sensor 11 es un sensor de presión que puede medir la presión de aire. Para la configuración del sensor 11 puede utilizarse cualquier sensor que pueda al menos detectar presión de aire. El sensor 11 emite de forma constante o periódica datos de medición relativos a la presión de aire dentro del neumático 2 como señal de detección.

La parte de operación 12 calcula la presión de aire dentro del neumático 2 basándose en la señal de detección emitida por el sensor 11. La presión de aire (datos de presión del aire) calculada por la parte de operación 12 se transmite a través de la parte de comunicación 40 y la antena 41 a un dispositivo de control (no ilustrado) de un vehículo.

La parte de comunicación 40 transmite los datos de presión del aire de forma inalámbrica a través de la antena 41 al dispositivo de control del vehículo. Puede utilizarse cualquier método de comunicación inalámbrica como el método de comunicación inalámbrica de la parte de comunicación 40.

La batería secundaria 20 suministra energía al dispositivo de detección de presión de aire 10. La batería secundaria 20 es una batería secundaria de litio que contiene una aleación de litio como un material activo de electrodo negativo. La configuración detallada de la batería secundaria 20 se describirá más adelante.

Como energía para cargar la batería secundaria 20, por ejemplo, energía suministrada utilizando alimentación de energía inalámbrica, puede utilizarse la energía generada por el elemento de generación de energía 30 o similares.

Aunque no se ilustra particularmente, en caso de suministrar energía a la batería secundaria 20 utilizando la alimentación de energía inalámbrica, por ejemplo, una bobina de recepción de energía recibe una forma de onda de energía suministrada desde una bobina de transmisión de energía, y la energía recibida se suministra a la batería secundaria 20. De este modo, se carga la batería secundaria 20.

En el caso de suministrar energía generada por el elemento de generación de energía 30 a la batería secundaria, el elemento de generación de energía 30 es, por ejemplo, un elemento piezoeléctrico o un elemento que utiliza inducción electromagnética.

Cuando el elemento de generación de energía 30 es un elemento piezoeléctrico, el elemento de generación de energía 30 es, por ejemplo, un miembro de placa hecho de un material piezoeléctrico. El miembro de placa está fijado al neumático 2 solo en uno de sus lados en la dirección longitudinal. De este modo, el miembro de placa se

deforma principalmente en la dirección del espesor de acuerdo con la rotación del neumático 2 y, por lo tanto, se genera potencia de acuerdo con la deformación del miembro de placa.

5 Cuando el elemento de generación de energía 30 es un elemento que utiliza inducción electromagnética, el elemento de generación de energía 30 incluye, por ejemplo, una bobina fijada al neumático 2 y un imán dispuesto en la dirección axial con respecto a la bobina. El imán está dispuesto de forma que pueda vibrar en la dirección axial de la bobina. En esta configuración, el imán vibra de acuerdo con la rotación del neumático 2 y cambia el campo magnético, generando así energía.

10 Además de las configuraciones descritas anteriormente, el elemento de generación de energía 30 puede ser un elemento que utiliza inducción electrostática o un efecto de magnetostricción inverso.

15 Cuando el elemento de generación de energía 30 es un elemento que utiliza inducción electrostática, el elemento de generación de energía 30 incluye, por ejemplo, dos placas de metal dispuestas en paralelo entre sí en el neumático 2. Como respuesta a la vibración de acuerdo con la rotación del neumático 2, al menos una de las placas metálicas puede desplazarse en la dirección del espesor. Por lo tanto, en esta configuración, se modifica un campo eléctrico generado entre las dos placas de metal, generando así energía.

20 Cuando el elemento de generación de energía 30 es un elemento que utiliza un efecto de magnetostricción inverso, por ejemplo, un miembro de placa hecho de un material de magnetostricción está fijado al neumático 2 solo en uno de sus lados en la dirección longitudinal, de forma similar al caso del elemento piezoeléctrico. El miembro de placa se deforma principalmente en la dirección del espesor de acuerdo con la rotación del neumático 2. De esta manera, se genera potencia de acuerdo con la deformación del miembro de placa.

25 (Batería secundaria)

A continuación, se describirá la configuración de la batería secundaria 20 en un aspecto utilizando la Figura 3. La batería secundaria 20 incluye un recipiente de electrodo positivo cilíndrico con fondo (recipiente exterior) 110, un recipiente de electrodo negativo (recipiente de sellado) 120 que cubre un recipiente de abertura del electrodo positivo 110, una junta 130 que se coloca entre una superficie interior del recipiente de electrodo positivo 110 y una superficie exterior del recipiente de electrodo negativo 120, y una parte de generación de energía 140 que está contenida en un espacio formado entre el recipiente del electrodo positivo 110 y el recipiente del electrodo negativo 120. La batería secundaria 20 en su conjunto es plana como una moneda al unir el recipiente del electrodo positivo 110 y el recipiente de electrodo negativo 120. En el espacio formado entre el recipiente del electrodo positivo 110 y el recipiente de electrodo negativo 120 de la batería secundaria 20, un electrolito, tal como un electrolito no acuoso (no ilustrado) se sella además de la parte de generación de energía 140.

40 El recipiente del electrodo positivo 110 está hecho de un material metálico, tal como acero inoxidable, y se forma en una forma cilíndrica con fondo mediante moldeo a presión. El recipiente del electrodo positivo 110 tiene un fondo circular 111 y una pared circundante cilíndrica 112 que está formada de manera continua hasta el fondo 111 en la periferia exterior del fondo 111. La pared circundante 112 se extiende en perpendicular al fondo 111 en la vista de sección longitudinal. El recipiente del electrodo positivo 110 se calafatea a la periferia exterior del recipiente de electrodo negativo 120 doblando un extremo de apertura de la pared circundante 112 hacia adentro, estando la junta 130 interpuesta entre el recipiente del electrodo positivo 110 y el recipiente de electrodo negativo 120 (descrito más adelante).

De forma similar al recipiente del electrodo positivo 110, el recipiente de electrodo negativo 120 está hecho de un material metálico, tal como acero inoxidable y se forma en una forma cilíndrica con fondo mediante moldeo a presión. El recipiente de electrodo negativo 120 tiene una parte plana circular 121 y una pared circundante cilíndrica 122 que está formada de manera continua hasta la parte plana 121 en la periferia exterior de la parte plana 121. De forma similar al recipiente del electrodo positivo 110, la pared circundante 122 se extiende en perpendicular a la parte plana 121 en la vista de sección longitudinal. La pared circundante 122 tiene una parte de diámetro agrandado 122b cuyo diámetro se incrementa gradualmente con respecto a una parte de extremo de base 122a de la pared circundante 122. En otras palabras, la pared circundante 122 tiene una etapa 122c entre la parte de extremo de base 122a y la parte de diámetro agrandado 122b. Como se ilustra en la Figura 3, el extremo de apertura de la pared circundante 112 del recipiente de electrodo positivo 110 se pliega y se calafatea hasta el paso 122c. De este modo, se sella la batería secundaria 20.

60 La junta 130 se interpone entre la pared circundante 112 del recipiente de electrodo positivo 110 y la pared circundante 122 del recipiente de electrodo negativo 120.

Se prefiere que la junta 130 esté hecha de una resina resistente al calor que tenga un punto de fusión o una temperatura de descomposición térmica de 200 °C o más para obtener propiedades de sellado favorables a altas temperaturas. Los ejemplos de la resina resistente al calor incluyen poliamida, fluororresina, tal como copolímero de tetrafluoroetileno-perfluoroalcoxi etileno (PFA), polifenileno éter (PEE), polisulfona (PSF), poliarilato (PAR), polietersulfona (PES), sulfuro de polifenileno (PPS), y poliéter éter cetona (PEEK).

Para evitar que entre agua en la batería, puede utilizarse un sello hermético de vidrio en lugar de la junta.

La parte de generación de energía 140 incluye un electrodo positivo (material de electrodo) 141 obtenido moldeando un material activo de electrodo positivo y similares en forma de disco, un electrodo negativo 142 obtenido formando una aleación de litio (material activo de electrodo negativo) en forma de disco, y un separador 143 hecho de una tela no tejida. Como se ilustra en la Figura 3, el electrodo positivo 141 está dispuesto dentro del recipiente del electrodo positivo 110, mientras que el electrodo negativo 142 está dispuesto dentro del recipiente de electrodo negativo 120. El separador 143 está dispuesto entre el electrodo positivo 141 y el electrodo negativo 142.

El electrodo negativo 142 contiene una aleación de litio como material activo. Esta aleación de litio es una aleación de litio y aluminio. Sin embargo, la aleación de litio puede incluir elementos adicionales, tales como Fe, Ni, Co, Mn, Cr, V, Ti, Zr, Nb y Mo como componentes de aleación para mejorar la resistencia.

Esta aleación de litio puede tener una configuración de fase dual que tiene una fase de un elemento (metal) que no puede alearse con litio, tal como Fe, Ni, Co o Ti y una fase de una aleación de litio. Por ejemplo, la aleación de litio puede ser una aleación que tiene una fase de un compuestos intermetálico que no puede alearse con litio, tal como una aleación de Si-Ni o una aleación de Si-Ti y una fase de una aleación de litio.

Además, la aleación de litio puede prepararse haciendo reaccionar litio con una aleación amorfa uniforme que contiene un elemento que puede alearse con litio y un elemento que no puede alearse con litio.

El electrodo negativo 142 puede estar constituido utilizando polvo o una lámina de la aleación de litio formada de antemano. Por ejemplo, el electrodo negativo 142 puede estar constituido formando una capa de mezcla uniendo el polvo de aleación de litio con un aglutinante de resina. El electrodo negativo 142 también puede estar constituido uniendo la capa de mezcla con un colector de corriente.

Como alternativa, la aleación de litio puede obtenerse durante o después del ensamblaje de la batería en lugar de formar la aleación de litio de antemano, haciendo reaccionar litio con un elemento (metal) que puede alearse con litio.

Por ejemplo, la aleación de litio obtenida de la siguiente manera también puede utilizarse como electrodo negativo 142. Una capa de litio (capa que contiene litio) constituida, por ejemplo, por una lámina de metal de litio y una capa de metal constituida, por ejemplo, por una lámina de aluminio y que contiene un elemento para formar una aleación de litio se laminan mediante unión a presión o similares para preparar un laminado. El laminado así obtenido se pone en contacto con un electrolito no acuoso dentro de la batería para formar una aleación de litio. En el caso de utilizar dicho electrodo negativo, al ajustar la relación entre la capa de litio y la capa de metal, parte de la capa de litio o la capa de metal no provoca una reacción y permanece como está.

Específicamente, cuando la relación de la capa de litio y la capa de metal se establece para que sea mayor o igual a una determinada relación, parte de la capa de litio no reacciona con la capa de metal y permanece como está. De esta manera, es posible formar un electrodo negativo que es un laminado de la capa de litio y una capa de aleación de litio. Cuando la relación de la capa de metal y la capa de litio se establece para que sea mayor o igual a una determinada relación, parte de la capa de metal no reacciona con la capa de litio y permanece como está. De esta manera, es posible formar un electrodo negativo que es un laminado de una capa de aleación de litio y la capa de metal.

En el caso en el que el electrodo negativo 142 es un laminado de la capa de litio y una capa de aleación de litio, la proporción de litio en el electrodo negativo 142 es alta, lo que puede aumentar la capacidad del electrodo negativo. En el caso en el que el electrodo negativo 142 es un laminado de una capa de aleación de litio y la capa de metal, la capa de metal restante puede relajar la distorsión durante la carga y la descarga del electrodo negativo 142, mejorando así la durabilidad del electrodo negativo 142 en la carga y la descarga durante un periodo prolongado de tiempo.

El electrodo negativo 142 puede incluir un colector de corriente de electrodo negativo según sea necesario. El colector de corriente de electrodo negativo puede estar hecho de un material (metal base) que no puede alearse con litio, tal como cobre, níquel, hierro o acero inoxidable. Los ejemplos de la forma del colector de corriente de electrodo negativo incluyen una red metálica de tejido simple, un metal expandido, una red de listones, un metal perforado, una espuma metálica y una lámina (placa). Además, el electrodo negativo 142 puede ser un laminado (material revestido) en el que una lámina de metal (placa) que puede alearse con litio se junta y se une a la superficie del colector de corriente de electrodo negativo hecho de una lámina (placa). Después del ensamblaje de la batería utilizando el material revestido, el metal que puede alearse con litio reacciona con litio cargando la batería, formando así una aleación de litio. De esta manera, se obtiene un electrodo negativo que es un laminado en el que se unen la capa colectora de corriente y la capa de aleación de litio.

Como se ha descrito anteriormente, parte del metal que puede alearse con litio puede permanecer en la capa de aleación de litio.

Al constituir el electrodo negativo utilizando el material revestido, puede mantenerse de manera favorable el contacto eléctrico entre el colector de corriente de electrodo negativo y la capa de material activo de electrodo negativo (capa de metal que contiene la aleación de litio). Por lo tanto, es posible evitar un fallo de contacto entre el colector de corriente de electrodo negativo y la capa de material activo de electrodo negativo debido a la vibración en el caso de disponer el sistema de detección de presión de neumáticos 1 de esta realización dentro del neumático 2.

Para mejorar las propiedades de recogida de corriente, el espesor del colector de corriente de electrodo negativo es preferiblemente de 5 μm o más, más preferiblemente 10 μm o más, y de forma particularmente preferida 15 μm o más.

Mientras tanto, para evitar la caída de capacidad del electrodo negativo 142, el espesor del colector de corriente de electrodo negativo es preferiblemente 100 μm o menos, más preferiblemente 50 μm o menos, y de forma particularmente preferida 30 μm o menos.

Para mantener la capacidad del electrodo negativo 142 en un nivel predeterminado o más, el espesor de la capa de metal es preferiblemente 15 μm o más, más preferiblemente 20 μm o más, y de forma particularmente preferida 30 μm o más.

Mientras tanto, para equilibrar la capacidad entre el electrodo negativo 142 y el electrodo positivo 141, el espesor de la capa de metal es preferiblemente 1 mm o menos, más preferiblemente 300 μm o menos, y de forma particularmente preferida 100 μm o menos.

Además, la capa de litio (capa que contiene litio) puede ser una lámina (o placa) hecha de Li (que contiene impurezas inevitables), o una lámina (o placa) hecha de una aleación de Li que contiene elementos adicionales, tales como Fe, Ni, Co, Mn, Cr, V, Ti, Zr, Nb, Mo, Sn y Si como componentes de aleación.

El espesor de la capa de litio se ajusta adecuadamente dependiendo del espesor de la capa de metal que contiene un elemento para formar una aleación de litio.

El porcentaje de Li en el material activo (capa de material activo) en el electrodo negativo 142 con carga completa es preferiblemente 1 % en masa o más, más preferiblemente 5 % en masa o más, y de forma particularmente preferida 10 % en masa o más, a fin de mantener la capacidad de descarga del electrodo negativo 142 para que sea mayor o igual a un determinado valor. La superficie de reacción de la capa de metal se vuelve fina en el momento en el que se están aleando la capa de metal que contiene un elemento para formar una aleación de litio y Li. Por lo tanto, las características de la batería secundaria 20, particularmente a bajas temperaturas, mejoran a medida que aumente el porcentaje de Li en el electrodo negativo 142. Sin embargo, el aumento del área superficial del electrodo negativo 142 debido a que la aleación puede deteriorar la resistencia al calor y la resistencia a la vibración de la batería secundaria 20. Por lo tanto, el porcentaje de Li en el material activo (capa de material activo) es preferiblemente 20 % en masa o menos, más preferiblemente 18 % en masa o menos.

Mientras tanto, el electrodo positivo 141 puede ser, por ejemplo, un cuerpo moldeado obtenido moldeando una mezcla (mezcla de electrodo positivo) que contiene un material activo de electrodo positivo, un auxiliar conductor, un aglutinante, etc., en gránulos, o un laminado en el que una capa (capa de mezcla de electrodo positivo) hecha de la mezcla de electrodo positivo se forma en un lado o en ambos lados de un colector de corriente.

El material activo del electrodo positivo es preferiblemente un óxido de manganeso o un óxido de material compuesto de litio-manganeso. El óxido de manganeso es de forma particularmente preferida un dióxido de manganeso. Los ejemplos preferibles del óxido de material compuesto de litio-manganeso incluyen un óxido que tiene una estructura de espinela expresada como LiMn_2O_4 , un óxido que tiene una estructura en capas expresada como Li_2MnO_3 o LiMnO_2 , un óxido en el que se inserta Li en un dióxido de manganeso, y un óxido de baja cristalinidad que puede sintetizarse a una temperatura comparativamente baja y que se expresa mediante una fórmula de composición, tal como LiMn_3O_6 .

Además, el material activo del electrodo positivo puede ser, por ejemplo, un óxido de tipo solución sólida expresado como $(1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}x\text{LiMO}_2$ (M es un elemento metálico, tal como Co, Ni o Mn), o un óxido en el que parte de los elementos del óxido anterior están sustituidos con elementos distintos de Mn, tales como Co, Ni, Cr, Fe, Ti, Zr, Mg, Al y Mo, incluyendo un óxido expresado como $\text{LiMn}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$.

Además de lo anterior, el material activo del electrodo positivo puede ser un óxido u óxido de material compuesto constituido por elementos distintos de Mn, y cuyos ejemplos incluyen óxidos de litio y cobalto (por ejemplo, LiCoO_2), óxidos de litio y níquel (por ejemplo, LiNiO_2), titanatos de litio (por ejemplo, $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$), y óxidos de material compuesto de litio-níquel-cobalto-aluminio (por ejemplo, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) en el que parte de los elementos del óxido anterior están sustituidos con otros elementos. El material activo del electrodo positivo puede ser un compuesto distinto de óxidos, y los ejemplos del compuesto incluyen compuestos que tienen una estructura de olivino (por ejemplo, LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , LiMnPO_4).

Entre los materiales activos del electrodo positivo mencionado anteriormente, cuando el material activo del electrodo positivo de una batería secundaria es un dióxido de manganeso, o un óxido en el que se inserta Li en un dióxido de manganeso, o un óxido de baja cristalinidad expresado por una fórmula de composición, tal como LiMn_3O_6 , el potencial de operación de la batería secundaria es aproximadamente de 3 a 3,5 V. Cuando el material activo del electrodo positivo de una batería secundaria es un material activo, tal como un óxido de cobalto y litio, el potencial de operación de la batería secundaria es aproximadamente de 4 V. Por lo tanto, al utilizar el dióxido de manganeso, el óxido en el que se inserta Li en un dióxido de manganeso, el óxido de baja cristalinidad expresado por una fórmula de composición, tal como LiMn_3O_6 o similares como material activo del electrodo positivo de una batería secundaria, es posible prevenir el deterioro característico de la batería secundaria debido a entornos de sobrecarga y alta temperatura, en comparación con el caso de utilizar un material activo, tal como un óxido de cobalto y litio como el material activo del electrodo positivo de la batería secundaria.

El electrodo positivo 141 puede contener una pluralidad de materiales activos de los materiales activos mencionados anteriormente como materiales activos del electrodo positivo.

Los ejemplos del aglutinante que debe estar contenido en la mezcla de electrodo positivo incluyen: fluororresinas, tales como fluoruro de polivinilideno, politetrafluoroetileno y polímero de hexafluoruro de propileno; y resinas acrílicas. Los ejemplos anteriores del aglutinante que debe estar contenido en la mezcla de electrodo positivo pueden utilizarse individualmente o en combinación de dos o más.

Generalmente, la mezcla de electrodo positivo contiene un auxiliar conductor. Los ejemplos del auxiliar conductor que debe estar contenido en la mezcla de electrodo positivo incluyen el grafito en escamas, el negro de acetileno, negro de Ketjen y negro de carbono. Los ejemplos anteriores del auxiliar conductor que debe estar contenido en la mezcla de electrodo positivo pueden utilizarse individualmente o en combinación de dos o más.

Es preferible que la composición del mezcla de electrodo positivo incluya el material activo del electrodo positivo en una cantidad del 80 al 98,2 % en masa, el aglutinante en una cantidad del 0,3 al 10 % en masa, y el auxiliar conductor en una cantidad del 1,5 al 10 % en masa.

Cuando el electrodo positivo 141 es un cuerpo moldeado hecho de la mezcla de electrodo positivo, por ejemplo, el electrodo positivo 141 se obtiene mezclando un material activo de electrodo positivo, un aglutinante, un auxiliar conductor, etc., para preparar una mezcla de electrodo positivo y moldeando la mezcla de electrodo positivo en una forma predeterminada mediante moldeo a presión. Cuando el electrodo positivo 141 es un cuerpo moldeado en forma de gránulo, el cuerpo moldeado puede combinarse con una base metálica con forma de anillo (anillo del electrodo positivo) para preparar un electrodo positivo, o unirse por presión a un colector de corriente, tal como una red (descrito más adelante) para preparar un electrodo positivo. Como se ilustra en la Figura 3, el electrodo positivo 141 de esta realización es un cuerpo moldeado en forma de gránulo, que se utiliza preferiblemente en combinación con un anillo del electrodo positivo 144 desde el punto de vista de mantener la forma del electrodo positivo.

Cuando el electrodo positivo 141 incluye un capa de mezcla de electrodo positivo y un colector de corriente, tal como una lámina de metal, el electrodo positivo 141 puede obtenerse, por ejemplo, de la siguiente manera. En primer lugar, un material activo de electrodo positivo, un aglutinante, un auxiliar conductor, etc., se dispersan en un disolvente orgánico, tal como agua o N-metil-2-pirrolidona (NMP) para preparar una composición que contiene mezcla de electrodo positivo (por ejemplo, suspensión o pasta). A propósito, el aglutinante puede disolverse en un disolvente. La composición que contiene mezcla de electrodo positivo se aplica al colector de corriente de electrodo positivo y se seca, seguido de tratamiento de prensado, tal como calandrado según sea necesario para obtener un electrodo positivo.

Cuando el colector de corriente de electrodo positivo se utiliza en el electrodo positivo 141 como se ha descrito anteriormente, los ejemplos del material para el colector de corriente de electrodo positivo incluyen aceros inoxidables, tales como SUS 316, SUS 430 y SUS 444 y aluminio. Los ejemplos de la forma del colector de corriente de electrodo positivo incluyen una red metálica de tejido simple, un metal expandido, una red de listones, un metal perforado, una espuma metálica y una lámina (placa). Se prefiere que el espesor del colector de corriente de electrodo positivo sea, por ejemplo, de 0,01 a 0,2 mm. Además, se prefiere que se aplique un material conductor pastoso, tal como una pasta de carbono o una pasta de plata a la superficie del colector de corriente de electrodo positivo.

El electrodo positivo 141 no está limitado a aquellos producidos por los métodos mencionados anteriormente y puede producirse por otros métodos.

Cuando el electrodo positivo 141 es el cuerpo moldeado del mezcla de electrodo positivo como se ha descrito anteriormente, el espesor del electrodo positivo 141 es preferiblemente 0,15 mm o más desde el punto de vista de mantener la forma. Al mismo tiempo, el espesor del electrodo positivo 141 es preferiblemente de 2 mm o menos desde el punto de vista de mejorar las características de carga.

Cuando el electrodo positivo 141 tiene un capa de mezcla de electrodo positivo y un colector de corriente de

electrodo positivo, el espesor del capa de mezcla de electrodo positivo (espesor del colector de corriente de electrodo positivo por un lado) es preferiblemente de 50 a 300 μm .

El anillo del electrodo positivo 144, que cubre parte de la superficie inferior y la superficie lateral del electrodo positivo 141, está unido al electrodo positivo 141 para sujetar el electrodo positivo 141. El anillo del electrodo positivo 144 puede estar hecho de acero inoxidable con cierta conductividad y rigidez. El anillo del electrodo positivo 144 tiene una parte cilíndrica 144a y una pestaña anular 144b. La parte cilíndrica 144a contacta con la superficie lateral del electrodo positivo 141. La pestaña anular 144b se extiende desde un extremo de la parte cilíndrica 144a hacia el lado interior de la parte cilíndrica 144a y entra en contacto con la superficie inferior del electrodo positivo 141. La parte cilíndrica 144a y la pestaña 144b están formadas integralmente.

El anillo del electrodo positivo 144 que tiene la configuración mencionada anteriormente puede regular la deformación del electrodo positivo 141 dentro del anillo del electrodo positivo 144 en la dirección radial y hacia un lado del extremo. Además, dado que el otro extremo de la parte cilíndrica 144a del anillo del electrodo positivo 144 no está provista de una pestaña, el electrodo positivo 141 puede expandirse libremente al otro lado del extremo de la parte cilíndrica 144a del anillo del electrodo positivo 144 durante la descarga. Por lo tanto, incluso si el espesor del electrodo negativo 142 se reduce durante la descarga, el electrodo positivo 141 se expande hacia el lado del electrodo negativo 142 a lo largo del anillo del electrodo positivo 144, evitando así la separación del electrodo positivo 141 y el electrodo negativo 142.

El separador 143 puede ser una tela no tejida o una película microporosa (membrana microporosa). El material del separador 143 puede ser poliolefina, tal como polietileno (PE), polipropileno (PP) o un copolímero de etileno-propileno. Para mejorar la resistencia al calor de la batería, de manera similar a la junta, se prefiere que el separador esté hecho de una resina resistente al calor que tiene un punto de fusión o una temperatura de descomposición térmica de 200 $^{\circ}\text{C}$ o más. Los ejemplos de la resina resistente al calor incluyen: fluororresinas, tales como copolímero de tetrafluoroetileno-perfluoroalcoxi-etileno (PFA); poliolefinas que tienen un punto de fusión alto (poliolefinas que tienen una temperatura de fusión de, por ejemplo, 200 $^{\circ}\text{C}$ o más medida de acuerdo con los requisitos de JIS K 7121 utilizando un calorímetro de barrido diferencial), tal como polimetilpenteno; sulfuro de polifenileno (PPS); poliéter éter cetona (PEEK); tereftalato de polibutileno (PBT); poliimidas; y aramidas.

Los ejemplos anteriores del material de la tela no tejida y la película microporosa pueden utilizarse individualmente o en combinación de dos o más. El separador 143 puede tener una estructura de una sola capa compuesta de la tela no tejida o la película microporosa hecha del material ilustrado anteriormente, o puede tener una estructura laminada compuesta de una pluralidad de telas no tejidas o películas microporosas hechas de diferentes materiales, que están laminadas, por ejemplo.

El espesor del separador 143 es preferiblemente 500 μm o menos, más preferiblemente 450 μm o menos, desde el punto de vista de evitar una disminución de la densidad de energía de la batería secundaria 20. Sin embargo, cuando el separador 143 es demasiado delgado, la función de prevención de cortocircuito puede disminuir. Por lo tanto, en el caso de utilizar la tela no tejida como el separador 143, el espesor del separador 143 es preferiblemente 20 μm o más, más preferiblemente 100 μm o más, y de forma particularmente preferida 150 μm o más. En el caso de utilizar la película microporosa como el separador 143, el espesor del separador 143 es preferiblemente 10 μm o más, más preferiblemente 15 μm o más.

El electrolito puede ser, por ejemplo, un electrolito no acuoso ajustado disolviendo una sal de litio en un disolvente no acuoso a continuación.

Los ejemplos del disolvente no acuoso incluyen: carbonatos cíclicos, tales como carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC) y carbonato de butileno (BC); carbonatos de cadena, tales como carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de metiletilo (MEC); éteres, tales como 1,2-dimetoxietano (DME), diglima (dimetil éter de dietilenglicol), triglima (dimetil éter de trietilenglicol), tetraglima (dimetil éter de tetraetilenglicol), metoxietoxi etano, 1,2-dietoxietano, y tetrahidrofurano (THF); ésteres cíclicos, tales como γ -butirolactona (γ -BL); y nitrilos. Los ejemplos anteriores del disolvente no acuoso pueden utilizarse individualmente o en combinación de dos o más. En particular, es preferible utilizar el carbonato cíclico y el carbonato de cadena o éter en combinación como el disolvente no acuoso.

Cuando el carbonato cíclico y el carbonato de cadena o éter se utilizan en combinación como el disolvente no acuoso, es preferible ajustar una proporción (proporción de mezcla) de la cantidad del carbonato cíclico con respecto a la cantidad total del carbonato de cadena y éter en todo el disolvente (la cantidad del carbonato cíclico: la cantidad total del carbonato de cadena y éter) para que sea de 30:70 a 70:30 en una relación de volumen.

Los ejemplos de la sal de litio incluyen LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiClO_4 , $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 1$) [LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{SO}_3$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, etc.], $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$, sales de imida de litio [por ejemplo $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$], $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, LiCF_3CO_2 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, carboxilato de litio de ácido graso inferior, LiAlCl_4 , LiCl , LiBr , LiI , cloroborano de litio y borato de tetrafenil litio. Se utiliza al menos una seleccionada de estas sales de litio.

Entre estas sales de litio, es preferible utilizar al menos una seleccionada del grupo que consiste en LiBF_4 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2[\text{LiTfSI}]$ y $\text{LiCF}_3\text{SO}_3 [\text{LiTf}]$. De este modo, pueden mantenerse de un modo más favorable las características de la batería en un entorno de alta temperatura.

La concentración de la sal de litio en el electrolito no acuoso (es decir, la concentración de la sal de litio en el caso de utilizar únicamente una clase, o la concentración total de las sales de litio en caso de utilizar dos o más clases en combinación) es preferiblemente 0,3 mol/l o más, más preferiblemente 0,4 mol/l o más. La concentración es preferiblemente 1,5 mol/l o menos, más preferiblemente 1,2 mol/l o menos, y aún más preferiblemente 1 mol/l o menos.

También pueden añadirse aditivos, tales como carbonatos de vinileno, 1,3-propanosultona, 1,3-propenosultona, disulfuro de difenilo, ciclohexilbenceno, bifenilo, fluorobenceno y t-butilbenceno al electrolito según sea adecuado con el propósito de mejorar aún más diversas características de una batería.

Además, el electrolito también puede convertirse en un gel (electrolito de tipo gel) utilizando un agente gelificante, tal como un polímero conocido.

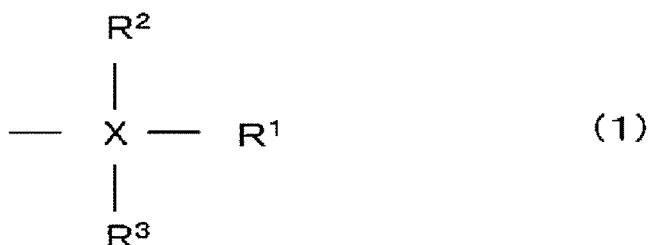
Además, es preferible utilizar nitrilo como el disolvente no acuoso. Dado que el nitrilo tiene baja viscosidad y alta permisividad, el uso de nitrilo como disolvente no acuoso puede mejorar aún más las características de carga de la batería secundaria 20.

Los ejemplos específicos del nitrilo incluyen mononitrilos, tales como acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, valeronitrilo, benzonitrilo y acrilonitrilo; dinitrilos, tales como malononitrilo, succinonitrilo, glutaronitrilo, adiponitrilo, 1,4-dicianoheptano, 1,5-dicianopentano, 1,6-dicianohexano, 1,7-dicianoheptano, 2,6-dicianoheptano, 1,8-dicianooctano, 2,7-dicianooctano, 1,9-dicianononano, 2,8-dicianononano, 1,10-dicianodecano, 1,6-dicianodecano y 2,4-dimetilglutaronitrilo; nitrilos cíclicos, tales como benzonitrilo; y nitrilos sustituidos con alcoxi, tales como metoxiacetonitrilo.

Cuando se utiliza nitrilo como disolvente no acuoso, el contenido de nitrilo en la cantidad de disolvente es preferiblemente 1 % en volumen o más, más preferiblemente 2 % en volumen o más, y de forma particularmente preferida 3 % en volumen o más desde el punto de vista de obtener favorablemente el efecto anterior mediante el nitrilo. Sin embargo, dado que el nitrilo es altamente reactivo con Li del electrodo negativo, es preferible reducir la cantidad de uso de nitrilo hasta cierto punto para evitar una reacción excesiva con Li. Por lo tanto, el contenido de nitrilo en la cantidad de disolvente es preferiblemente un 20 % en volumen o menos, más preferiblemente un 17 % en volumen o menos.

Es preferible que el electrolito no acuoso contenga un aditivo que pueda formar un recubrimiento protector sobre la superficie del electrodo negativo. Los ejemplos del aditivo incluyen: sultonas cíclicas, tales como propanosultona y propenosultona; sales orgánicas de boro, tales como $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)$; carbonatos cíclicos fluorados, tales como carbonato de fluoroetileno; sulfuros, tales como disulfuro de difenilo; anhídridos de ácido, tales como anhídrido maleico; carbonatos de vinileno; carbonatos de viniletileno; y compuestos de ácido fosfórico y compuestos de ácido bórico que tienen, en la molécula, un grupo representado por la Fórmula General (1) siguiente. Al añadir dichos aditivos al electrolito no acuoso, pueden mejorarse aún más las características de almacenamiento de alta temperatura de la batería secundaria 20.

[Fórmula Química 1]



(En la Fórmula General (1) anterior, X es Si, Ge o Sn, R^1 , R^2 y R^3 representan independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alqueno que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, y algunos o todos los átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos con un átomo de flúor).

Los ejemplos de los compuestos de ácido fosfórico y los compuestos de ácido bórico incluyen fosfato de mono(trimetilsililo), fosfato de di(trimetilsililo), fosfato de tris(trimetilsililo), fosfato de dimetiltrimetilsililo, fosfato de metil bis(trimetilsililo), fosfato de dietiltrimetilsililo, fosfato de difenil(trimetilsililo), fosfato de tris(trietilsililo), fosfato de

tris(vinildimetilsililo), fosfato de tris(triisopropilsililo), fosfato de tris(dimetiletilsililo), fosfato de tris(metildietilsililo), fosfato de tris(butildimetilsililo), fosfato de tris(vinildimetilsililo), fosfato de tris(trifenilsililo), borato de mono(trimetilsililo), borato de di(trimetilsililo), borato de tris(trimetilsililo), borato de dimetiltrimetilsililo, borato de metil bis(trimetilsililo), borato de dietiltrimetilsililo, borato de difenil(trimetilsililo), borato de tris(trietilsililo), borato de tris(vinildimetilsililo), borato de tris(triisopropilsililo), borato de tris(dimetiletilsililo), borato de tris(metildietilsililo), borato de tris(butildimetilsililo), borato de tris(vinildimetilsililo) y borato de tris(trifenilsililo).

Entre estos, se prefieren fosfato de mono(trimetilsililo), fosfato de di(trimetilsililo), fosfato de tris(trimetilsililo), fosfato de dimetiltrimetilsililo, fosfato de metil bis(trimetilsililo), borato de mono(trimetilsililo), borato de di(trimetilsililo), borato de tris(trimetilsililo), borato de dimetiltrimetilsililo y borato de metil bis(trimetilsililo) y se prefieren particularmente fosfato de tris(trimetilsililo) y borato de tris(trimetilsililo).

El contenido del aditivo en el electrolito no acuoso es preferiblemente 0,1 % en masa o más, más preferiblemente 0,3 % en masa o más, aún más preferiblemente un 0,5 % en masa o más, y de forma particularmente preferida 1 % en masa o más desde el punto de vista de obtener los efectos mencionados anteriormente del aditivo de manera más favorable. En la cantidad del aditivo que debe utilizarse en la batería secundaria 20 es excesivamente grande, el revestimiento que se formará en la superficie del electrodo negativo será grueso, y la resistencia interna de la batería aumentará. Esto puede reducir la característica de descarga de la batería secundaria 20. Por lo tanto, desde el punto de vista de evitar dicho aumento en la resistencia interna de la batería secundaria 20, el contenido del aditivo en el electrolito no acuoso es preferiblemente un 5 % en masa o menos, más preferiblemente un 3 % en masa o menos, aún más preferiblemente un 2 % en masa o menos y de forma particularmente preferida un 1,5 % en masa o menos.

Ejemplos

Se evaluaron las características de las baterías de baterías secundarias que tienen la configuración anterior en un entorno de alta temperatura. Los componentes de las baterías utilizadas en la evaluación se produjeron como se describe a continuación.

[Ejemplo 1]

<Producción de electrodo positivo>

Se mezclaron una solución acuosa de hidróxido de litio y un dióxido de manganeso electrolítico de la forma beta y gamma mezcladas de modo que la relación molar de Li con respecto a Mn fuera 1:3. La mezcla se secó a 150° durante dos horas, se mezcló con un mortero y se horneó a 400 °C en la atmósfera para sintetizar un óxido de material compuesto de litio-manganeso expresado por una fórmula de composición: LiMn_3O_6 .

El óxido de material compuesto de litio-manganeso se lavó con agua y se secó. El óxido de material compuesto de litio-manganeso seco, negro de carbono (auxiliar conductor) y politetrafluoroetileno (aglutinante) se mezclaron a una proporción molar de 93:3:4 para producir una mezcla de electrodo positivo. La mezcla de electrodo positivo se llenó dentro de un anillo del electrodo positivo que se había colocado en un molde dado, y se sometió a moldeo por presión para producir un electrodo positivo discal (cuerpo moldeado) que tenía un grosor de 0,64 mm y un diámetro de 16,0 mm.

<Producción de electrodo negativo>

Una lámina de Li metálico que tenía un grosor de 0,14 mm se perforó en un círculo de 15,8 mm de diámetro y una placa de Al metálico (grosor: 0,24 mm) que se había perforado en un círculo de 16,0 mm de diámetro se adhirió a una de las superficies de la lámina de metal circular Li para obtener un laminado de electrodo negativo (electrodo negativo para ensamblaje de la batería). Después, el laminado se unió a presión a una red metálica de tejido simple (colector de corriente de electrodo negativo) hecha de acero inoxidable que había sido soldada a una superficie inferior interna de un recipiente de sellado (recipiente de electrodo negativo), uniéndose así a la red metálica. De esta manera, el laminado se fijó a la superficie inferior interna del recipiente de electrodo negativo.

<Preparación de electrolito no acuoso>

Se disolvió $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ a una concentración de 1 mol/l en un disolvente mixto que contiene carbonato de propileno (PC) y carbonato de metiletilo (MEC) en una relación de volumen de 1: 2 para preparar un electrolito no acuoso.

<Ensamblaje de batería>

El electrodo positivo, el electrodo negativo, un separador (una tela no tejida hecha de sulfuro de polifenileno que tenía un grosor de 0,3 mm), y el electrolito no acuoso se colocaron dentro de un contenedor de batería compuesto de un recipiente exterior (recipiente del electrodo positivo), un recipiente de electrodo negativo y una junta para obtener una batería secundaria de electrolito no acuoso de tipo botón (diámetro: 20,0 mm, espesor: 1,53 mm) que

tiene la estructura ilustrada en la Figura 3. Como junta se utilizó una junta hecha de sulfuro de polifenileno (punto de fusión: 280 °C).

[0100] <Evaluación de características de sobrecarga a altas temperaturas>

Se conectó en serie una resistencia de 10 kΩ a la batería obtenida anteriormente para cargar la batería a un voltaje de 3,3 V en un entorno a temperatura ambiente. Tras la carga de la batería, se descargó hasta que el voltaje cayó a 2,0 V, y se midió la capacidad de descarga (capacidad inicial) de la batería en este momento. La capacidad descargada fue de 30 mAh.

A continuación, se realizó una prueba de sobrecarga cargando la batería continuamente durante 20 días a un voltaje de 3,3 V mediante una resistencia de 10 kΩ en un entorno de 60 °C. Después de la prueba de sobrecarga, la batería se dejó durante una hora en un entorno a temperatura ambiente y se descargó hasta que el voltaje cayó a 2,0 V y después se midió la capacidad de descarga (capacidad después de la sobrecarga) de la batería en ese momento. La capacidad descargada fue de 32 mAh.

Este resultado muestra que la características de la batería que tiene la configuración de este ejemplo apenas se deterioraron incluso cuando el estado de sobrecarga se continuó mediante la energía suministrada desde el elemento de generación de energía. Por lo tanto, al utilizar la batería que tiene la configuración de este ejemplo como fuente de energía del sistema de detección de presión de neumáticos para ser utilizado en condiciones de alta temperatura severa, es posible establecer la operación del sistema durante un periodo prolongado de tiempo.

[Ejemplo 2]

Se disolvió LiBF₄ a una concentración de 1,2 mol/l en un disolvente mixto que contiene carbonato de propileno (PC) y carbonato de metiletilo (MEC) en una relación de volumen de 1: 2, y se le añadió fosfato de tris(trimetilsililo) a una proporción de 1 % en masa para preparar un electrolito no acuoso.

Una batería secundaria de electrolito no acuoso de tipo botón del Ejemplo 2 se ensambló de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por el uso del electrolito no acuoso anterior.

[Ejemplo 3]

Una batería secundaria de electrolito no acuoso de tipo botón del Ejemplo 3 se ensambló de la misma manera que en el Ejemplo 2 excepto porque no se añadió fosfato de tris(trimetilsililo) al electrolito no acuoso.

<Prueba de almacenamiento de alta temperatura>

Las baterías de los Ejemplos 2 y 3 se sometieron a ciclos de carga y descarga, cada ciclo incluyendo: carga de corriente constante y voltaje constante que combina la carga a una corriente constante de 2 mA y la carga a un voltaje constante de 3.3 V (la carga se detuvo cuando la corriente cayó a 0,1 mA); y la descarga para reducir el voltaje de la batería a 2 V a través de una resistencia de 10 kΩ. El ciclo de carga y de descarga se repitió cinco veces, y se midió la capacidad descargada en el quinto ciclo.

Además, las baterías en las que se realizó la medición de capacidad de descarga mencionada anteriormente se cargaron en las condiciones de carga mencionadas anteriormente. Las baterías, después de cargarse, se almacenaron en un horno termostático a 120 °C durante seis días. Después del almacenamiento, las baterías se retiraron y se enfriaron a temperatura ambiente y se midió su espesor. Se determinó un cambio en el espesor de las baterías debido al almacenamiento a alta temperatura comparando los espesores antes y después del almacenamiento.

Posteriormente, se midieron las capacidades de descarga de las baterías descargando las baterías hasta que el voltaje cayó a 2 V a través de una resistencia de 10 kΩ. La relación de la capacidad descargada después de la descarga anterior con respecto a la capacidad descargada antes del almacenamiento se determinó como una tasa de retención de la capacidad para evaluar una disminución de las características de la batería debido al almacenamiento a alta temperatura.

La Tabla 1 muestra los resultados de la evaluación de la disminución de las características de la batería debido a almacenamiento a alta temperatura.

[Tabla 1]

	Resultados de la prueba de almacenamiento a alta temperatura	
	Cambio en el espesor de la batería (mm)	Tasa de retención de la capacidad (%)
Ejemplo 2	0,03	93
Ejemplo 3	0,11	51

Como puede verse a partir de la Tabla 1, se evitaron la hinchazón y la caída de capacidad de la batería de este ejemplo incluso cuando la batería en el estado cargado se colocó en un entorno de alta temperatura severa a 120 °C durante un periodo prolongado de tiempo. Por lo tanto, la batería de este ejemplo puede utilizarse adecuadamente como fuente de energía del sistema de detección de presión de neumáticos. En particular, al añadir el compuesto de ácido fosfórico que tiene, en la molécula, un grupo representado por la Fórmula General (1) al electrolito no acuoso como la batería del Ejemplo 2, se mejoran aún más las características de almacenamiento a alta temperatura. Por lo tanto, la batería que tiene la configuración del Ejemplo 2 se utiliza de manera más adecuada para la aplicación anterior.

[Ejemplo 4]

Como electrodo negativo, se utilizó un material revestido (lámina metálica laminada) en el que se laminaron láminas de Al cada una de las cuales tenía un grosor de 20 µm sobre los dos lados de una lámina de Cu que tenía un grosor de 35 µm. El material revestido se perforó en una forma como se ilustra en la Figura 4 (diámetro en una parte del arco: 16 mm), y se prepararon tres de ellos para el ensamblaje de la batería (descrito más adelante).

Como se ilustra en la Figura 4, un material revestido 246 que constituye el electrodo negativo incluye un cuerpo de electrodo negativo 246a, y una pestaña de electrodo negativo 246b que sobresale del cuerpo 246a y que es más estrecha que el cuerpo 246a.

Se produjo un electrodo positivo de la siguiente manera. Se preparó una suspensión dispersando, en NMP, 97 partes en masa de óxido de litio y cobalto, 1,5 partes en masa de negro de acetileno (auxiliar conductor), y 1,5 partes en masa de PVDF (aglutinante). La suspensión se aplicó en un lado o en ambos lados de una lámina de Al (colector de corriente de electrodo positivo) que tenía un grosor de 16 µm, seguido de secado y tratamiento de prensado para formar un capa de mezcla de electrodo positivo en la lámina de Al. Para proporcionar a la lámina de Al una pestaña de electrodo positivo, la capa de mezcla de electrodo positivo no se formó en la parte de ambos lados de la lámina de Al para crear una parte expuesta de la lámina de Al.

A continuación, la lámina de Al sobre la que se formó la capa de mezcla de electrodo positivo se perforó en una forma como se ilustra en la Figura 5 (diámetro en una parte del arco: 15 mm). En este momento, la lámina de Al con la capa de mezcla de electrodo positivo se perforó de modo que la parte expuesta de la lámina de Al serviría como una pestaña de electrodo positivo 241b. Se prepararon dos electrodos positivos en los que las capas de mezcla de electrodos positivos se formaron en ambos lados de la lámina de Al y dos electrodos positivos en los que el capa de mezcla de electrodos positivos se formó en un lado de la lámina de Al.

Como se ilustra en la Figura 5, un electrodo positivo 241 incluye un cuerpo de electrodo positivo 241a en el que se forma una capa de material activo de electrodo positivo 242 en un lado o en ambos lados de un colector de corriente de electrodo positivo 243, y la pestaña de electrodo positivo 241b que sobresale del cuerpo 241a y que es más estrecha que el cuerpo 241a.

Se dispusieron películas microporosas (espesor: 30 µm) como separadores 244 hechos de poliimida en ambos lados de los electrodos positivos 241. Las películas microporosas se adhirieron parcialmente entre sí en sus periferias 244c para formarse con una forma de bolsa utilizando un adhesivo según se ilustra en la Figura 6. De este modo, se unieron el electrodo positivo 241 y el separador 244. Cada uno de los separadores 244 incluye una parte principal 244a que cubre el cuerpo de electrodo positivo 241a del electrodo positivo 241 y una parte saliente 244b que converge en la pestaña de electrodo positivo 241b según se ilustra en la Figura 6. La Figura 6 ilustra un cuerpo de electrodo 240 en el que los electrodos positivos 241 y los separadores 244, así como los materiales de revestimiento 246 para formar un electrodo negativo se laminaron en la dirección del espesor. Un número de referencia 244d en la Figura 6 indica una parte no soldada donde los separadores 244 no están soldados entre sí.

Los materiales de revestimiento 246 para formar un electrodo negativo y los electrodos positivos 241 unidos con los separadores 244 se laminaron de forma alterna de modo que los electrodos positivos 241 en los que se formó la capa de mezcla de electrodo positivo 242 en un lado de la lámina de Al como el colector de corriente de electrodo positivo 243 estarían colocados en ambos extremos del laminado en la dirección de laminación. El laminado se fijó con una cinta adhesiva 9 para obtener el cuerpo del electrodo 240. Los materiales de revestimiento 246 para formar un electrodo negativo y los electrodos positivos 241 unidos con los separadores 244 se laminaron en la dirección del espesor de modo que las pestañas del electrodo negativo 246b de los materiales de revestimiento 246 para formar un electrodo negativo y las pestañas del electrodo positivo 241b de los electrodos positivos 241 quedarían situadas opuestas entre sí en una vista en planta.

Las pestañas de electrodo negativo 246b y las pestañas del electrodo positivo 241b se unieron mediante soldadura, y el cuerpo del electrodo 240 se colocó dentro de un recipiente del electrodo positivo 210. Después, las pestañas unidas de electrodo positivo 241b del cuerpo del electrodo 240 se soldaron a la superficie interna del recipiente de electrodo positivo 210.

A continuación, las pestañas unidas del electrodo negativo 246b del cuerpo del electrodo 240 se soldaron a la

superficie interna de un recipiente de electrodo negativo 220 a la que se fijó una junta 230 hecha de sulfuro de polifenileno. Después, el electrolito no acuoso utilizado en el Ejemplo 2 se inyectó en el recipiente de electrodo negativo 220. El extremo de apertura de una pared circundante 212 del recipiente de electrodo positivo 210 se calafateó a una pared circundante 222 del recipiente de electrodo negativo 220, conteniendo el recipiente del electrodo positivo 210 el cuerpo del electrodo 240 que cubre el recipiente de electrodo negativo 220, con lo cual se selló el contenedor de la batería. De esta manera, se obtuvo una batería secundaria de electrolito no acuoso de tipo botón 200.

[Ejemplo Comparativo 1]

Se preparó una pasta de mezcla de electrodos negativos dispersando 94 partes en masa de grafito en una solución de NMP en la que se disolvieron 6 partes en masa de PVDF. La pasta de mezcla de electrodos negativos se aplicó en ambos lados de una lámina de Cu que tenía un grosor de 16 μm , seguido de secado y tratamiento de prensado para formar capas de mezclas de electrodos negativos. A continuación, la lámina de Cu sobre la que se formaron las capas de mezclas de electrodos negativos se perforó con la misma forma que el material revestido del Ejemplo 4 para producir electrodos negativos.

Se disolvió LiBF_4 a una concentración de 1,2 mol/l en un disolvente mixto que contenía carbonato de etileno (EC) y carbonato de metileno (MEC) en una relación de volumen de 1:2, y se le añadió fosfato de tris(trimetilsililo) en una proporción de 1 % en masa para preparar un electrolito no acuoso.

Se obtuvo una batería secundaria de electrolito no acuoso de tipo botón del Ejemplo Comparativo 1 de la misma manera que en el Ejemplo 4 excepto por el uso de los electrodos negativos que contienen grafito como el material activo en lugar del material revestido del Ejemplo 4, el uso de películas microporosas hecha de polietileno como separador, y el uso del electrolito no acuoso anterior.

La batería secundaria de electrolito no acuoso de tipo botón del Ejemplo Comparativo 1 tiene la misma configuración que las baterías secundarias de iones de litio universales.

La batería del Ejemplo 4 se sometió a una carga de corriente constante y el voltaje constante que combina la carga a una corriente constante de 2 mA y la carga a un voltaje constante de 4 V (la carga se detuvo cuando la corriente cayó a 0,1 mA), y la descarga a una corriente constante de 2 mA (voltaje de parada de descarga: 2 V). El ciclo de carga y de descarga se repitió dos veces, y se midió la capacidad descargada en el segundo ciclo como capacidad inicial.

La batería del Ejemplo Comparativo 1 se sometió a una carga de corriente constante y voltaje constante que combina la carga a una corriente constante de 2 mA y la carga a un voltaje constante de 4,2 V (la carga se detuvo cuando la corriente cayó a 0,1 mA), y la descarga a una corriente constante de 2 mA (voltaje de parada de descarga: 2 V). El ciclo de carga y de descarga se repitió dos veces, y se midió la capacidad descargada en el segundo ciclo como capacidad inicial.

<Prueba de almacenamiento de alta temperatura>

Las baterías después de la medición de la capacidad inicial anterior se cargaron en las condiciones de carga anteriores y después se almacenaron en un horno termostático a 120 °C durante seis días. Las baterías después del almacenamiento se retiraron y se enfriaron a temperatura ambiente y se descargaron con una corriente constante de 2 mA (voltaje de parada de descarga: 2 V).

Las baterías después de la descarga se cargaron en las condiciones de carga anteriores, y se dejaron reposar en un entorno a -20 °C. Después del descenso de la temperatura de las baterías, las baterías se descargaron con una corriente constante de 20 mA (voltaje de parada de descarga: 2 V) para medir la capacidad de descarga a baja temperatura después del almacenamiento a alta temperatura.

Para cada batería, se calculó la relación entre la capacidad descargada a baja temperatura con respecto a la capacidad inicial a fin de devaluar las características de carga a baja temperatura después del almacenamiento a alta temperatura. La Tabla 2 muestra los resultados de evaluación.

[Tabla 2]

	Resultados de la prueba de almacenamiento a alta temperatura
	Capacidad descargada a baja temperatura (%)
Ejemplo 4	53
Ejemplo Comparativo 1	0

5 El deterioro característico de la batería del Ejemplo 4 se evitó incluso cuando la batería en el estado cargado se colocó en un entorno de alta temperatura severa a 120 °C durante un periodo prolongado de tiempo. Por lo tanto, la batería del Ejemplo 4 tiene características de carga más altas a baja temperatura que la batería secundaria universal de iones de litio que contienen grafito como material activo de electrodo negativo. Al utilizar la batería del Ejemplo 4 como fuente de energía del sistema de detección de presión de neumáticos, es posible operar el sistema de detección de presión de neumáticos en entornos de temperaturas extremadamente bajas, por ejemplo, en pleno invierno.

10 Aplicabilidad industrial

El sistema de detección de presión de neumáticos de la presente invención puede utilizarse en el caso de, por ejemplo, detectar la presión de aire de los neumáticos de vehículos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un sistema de detección de presión de neumáticos que está dispuesto dentro de un neumático, que comprende: un dispositivo de detección de presión de aire que detecta la presión de aire dentro del neumático; y una batería secundaria que suministra energía al dispositivo de detección de presión de aire; en donde la batería secundaria es una batería secundaria de litio que comprende un electrodo negativo que tiene una capa de aleación de litio y un electrodo positivo, caracterizado por que una aleación de litio que constituye la capa de aleación de litio es una aleación de litio-aluminio.
- 10 2. El sistema de detección de presión de neumáticos, según la reivindicación 1, en donde la batería secundaria de litio comprende un contenedor de batería que comprende un recipiente exterior, un recipiente de sellado y una junta que se coloca entre el recipiente exterior y el recipiente de sellado, la junta está hecha de una resina resistente al calor que tiene un punto de fusión o una temperatura de descomposición térmica de 200 °C o más, y la resina resistente al calor contiene al menos una seleccionada del grupo que consiste en: poliamida; fluororresina, tal como
- 15 copolímero de tetrafluoroetileno-perfluoroalcoxietileno, PFA; éter de polifenileno, PEE; polisulfona, PSF; poliarilato, PAR; polietersulfona, PES; sulfuro de polifenileno, PPS; y poliéter éter cetona, PEEK.
- 20 3. El sistema de detección de presión de neumáticos, según la reivindicación 1 o 2, en donde el electrodo positivo de la batería secundaria de litio contiene un óxido de material compuesto de litio y manganeso como material activo.
4. El sistema de detección de presión de neumáticos, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el electrodo positivo de la batería secundaria de litio comprende una base metálica con forma de anillo.
- 25 5. El sistema de detección de presión de neumáticos, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la batería secundaria de litio comprende además un separador entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, el separador está hecho de una resina resistente al calor que tiene un punto de fusión o una temperatura de descomposición térmica de 200 °C o más, y la resina resistente al calor contiene al menos una seleccionada del grupo que consiste en: fluororresina, tal como copolímero de tetrafluoroetileno-perfluoroalcoxietileno, PFA; sulfuro de polifenileno, PPS; poliéter éter cetona, PEEK; tereftalato de polibutileno, PBT; poliolefina que tiene un punto de
- 30 fusión alto, tal como polimetilpenteno; poliimida; y aramida.
- 35 6. El sistema de detección de presión de neumáticos, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la batería secundaria de litio comprende además un electrolito no acuoso que contiene carbonato de propileno como disolvente.
7. El sistema de detección de presión de neumáticos, según la reivindicación 6, en donde el electrolito no acuoso contiene al menos una sal de electrolito seleccionada entre LiClO_4 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$, $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ y LiCF_3CO_2 .
- 40 8. El sistema de detección de presión de neumáticos, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el suministro de energía a la batería secundaria de litio para cargar la batería secundaria de litio se realiza mediante alimentación de energía inalámbrica o un elemento de generación de energía.
- 45 9. El sistema de detección de presión de neumáticos, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la capa de aleación de litio se forma por reacción de litio y una capa de metal constituida por una lámina de aluminio.
10. El sistema de detección de presión de neumáticos, según la reivindicación 9, en donde parte de la capa de metal no reacciona con la capa de litio y permanece como está.

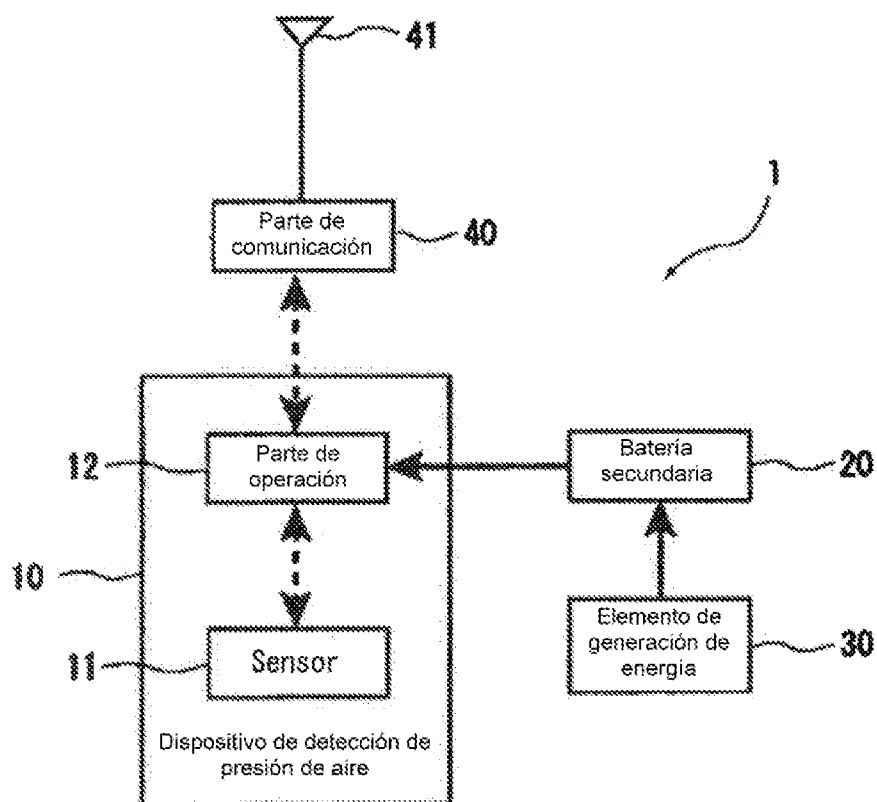


FIG. 1

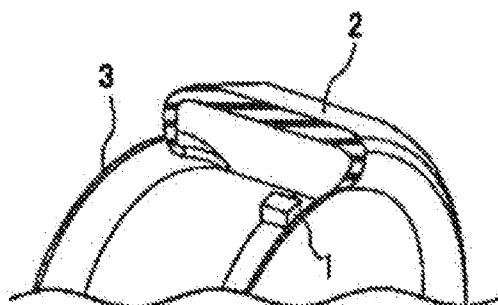


FIG. 2

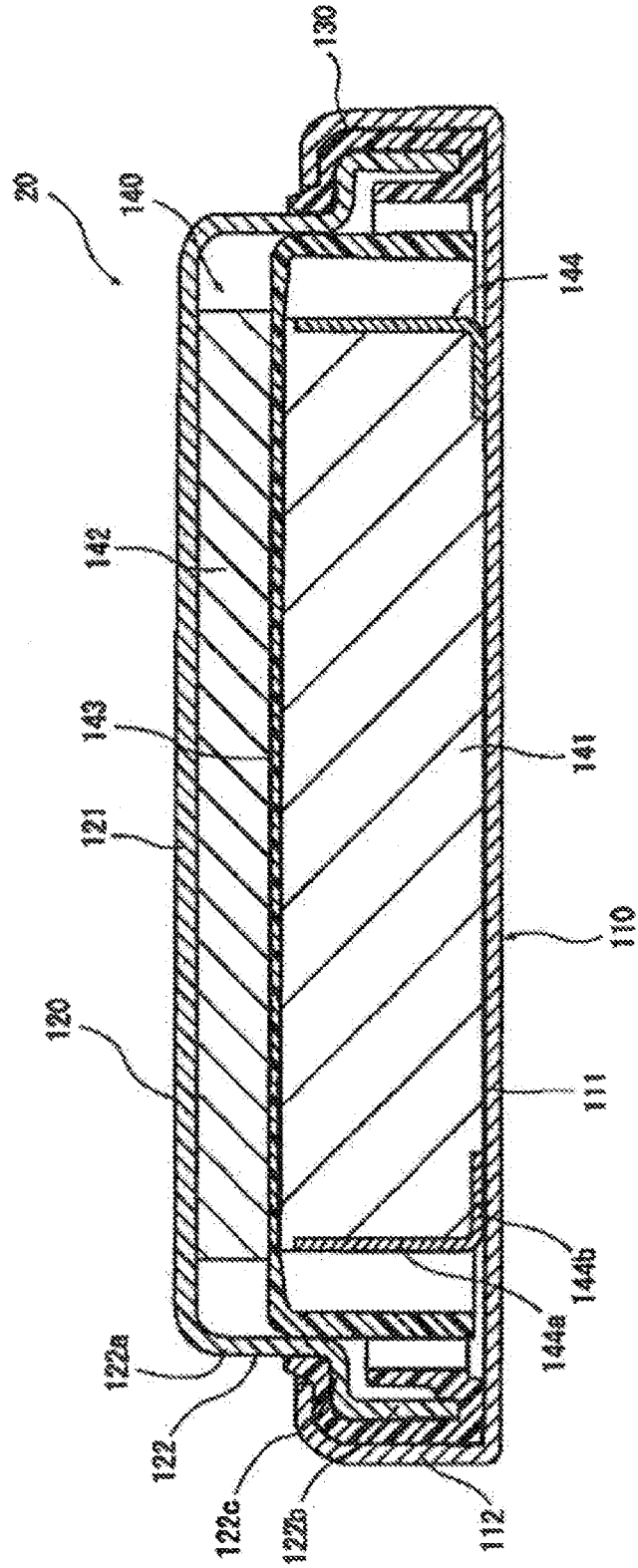


FIG. 3

FIG. 4

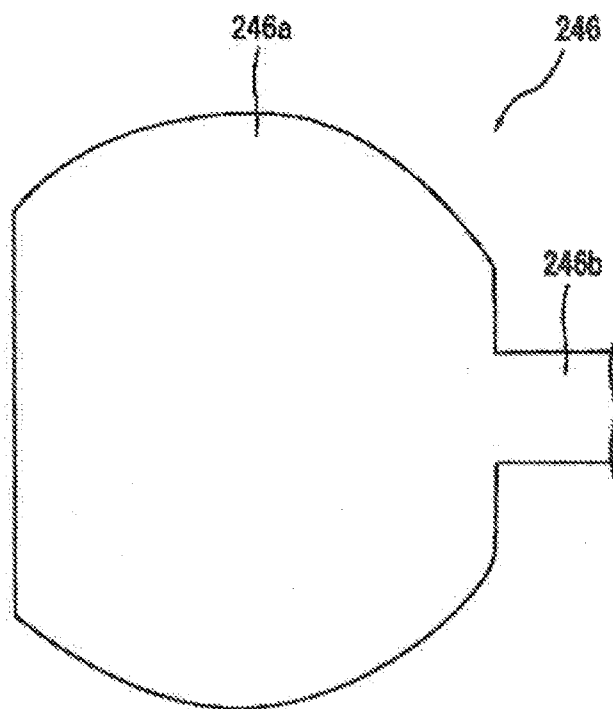
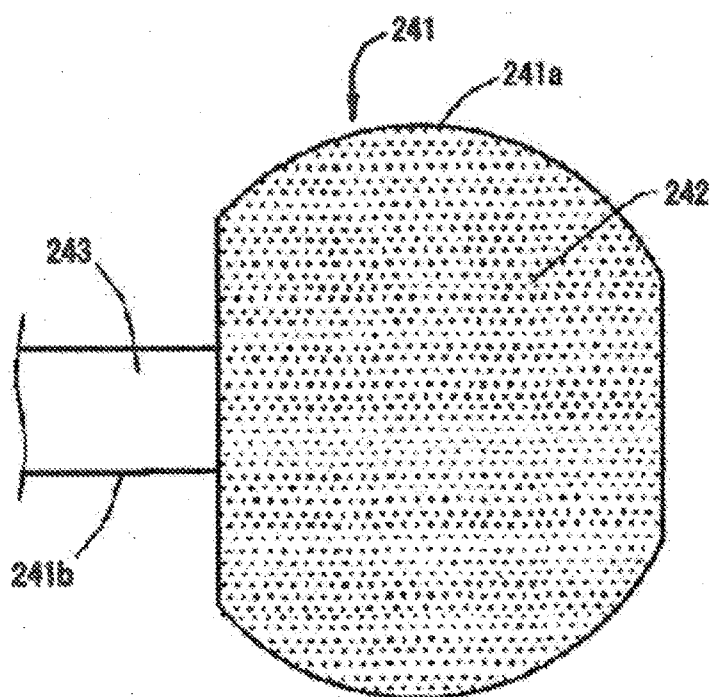


FIG. 5



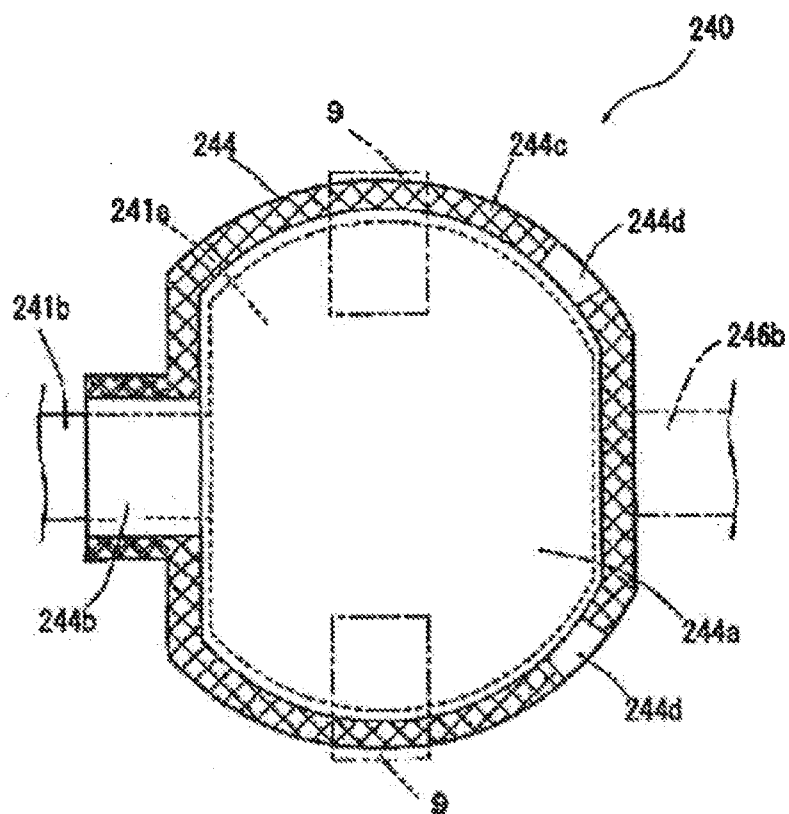


FIG. 6

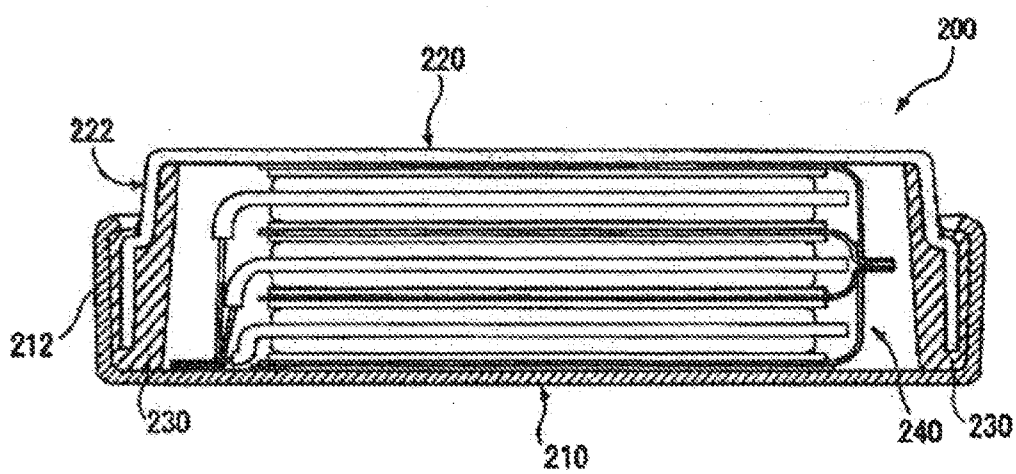


FIG. 7