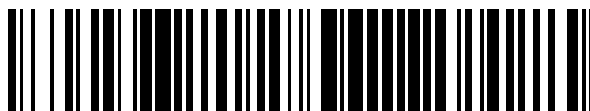


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 821 937**

51 Int. Cl.:

H01G 11/18 (2013.01)

H01G 11/28 (2013.01)

H01G 11/84 (2013.01)

H01M 2/34 (2006.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/66 (2006.01)

H01G 11/70 (2013.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2018** **E 18198249 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2020** **EP 3483907**

54 Título: **Placa de electrodo, dispositivo electroquímico y revestimiento de seguridad**

30 Prioridad:

08.11.2017 CN 201711092989

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.04.2021

73 Titular/es:

CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED (100.0%)
No. 2, Xin'gang Road, Zhangwan Town
Jiaocheng District, Ningde City,
Fujian 352100, CN

72 Inventor/es:

ZHANG, XIAOWEN;
JIN, HAIZU y
LI, ZHENHUA

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 821 937 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

Placa de electrodo, dispositivo electroquímico y revestimiento de seguridad

5 CAMPO TÉCNICO

[0001] La presente invención se refiere al campo de la tecnología electroquímica, y más particularmente, a un electrodo de placa y un dispositivo electroquímico que contiene la placa de electrodo.

10 ANTECEDENTES

[0002] Las baterías de iones de litio se utilizan ampliamente en vehículos eléctricos y electrónica de consumo debido a su alta densidad de energía, alta potencia de salida, ciclo de vida largo y pequeña contaminación ambiental. Sin embargo, las baterías de iones de litio son propensas a incendios y explosiones cuando se someten a condiciones anormales como aplastamiento, golpes o perforaciones, lo que puede causar daños graves. Por lo tanto, el problema de seguridad de las baterías de iones de litio limita en gran medida la aplicación y popularidad de las baterías de iones de litio.

[0003] Un gran número de resultados experimentales muestran que cortocircuito interno de la batería de iones de litio es la causa básica de peligro para la seguridad de la batería. Para evitar el cortocircuito interno de la batería, los investigadores han intentado mejorar la batería de muchas maneras, incluido el uso de materiales PTC para mejorar el rendimiento de seguridad de la batería de iones de litio. Un material PTC (Coeficiente de temperatura positivo) es un material sensible al calor con coeficiente de temperatura positivo, que tiene la característica de que su resistividad aumenta con el aumento de temperatura. Cuando la temperatura excede cierta temperatura, su resistividad aumenta rápidamente de forma escalonada.

[0004] En el estudio de la utilización de las características de los materiales de PTC para mejorar el rendimiento de seguridad de iones de litio de la batería, algunos estudios implican la adición de materiales de PTC al electrodo de capa de material activo de la batería. Cuando la temperatura de la batería aumenta, la resistencia del material PTC aumenta, lo que hace que la resistencia de toda la capa de material activo del electrodo sea grande e incluso destruya el camino conductor de toda la capa de material activo del electrodo. Por tanto, el efecto de seguridad se consigue provocando una interrupción de la alimentación y evitando que prosiga la reacción electroquímica. Sin embargo, con esta modificación, el material PTC añadido en la capa de material activo del electrodo afecta negativamente al rendimiento electroquímico de la batería.

[0005] Sin embargo, otros estudios han proporcionado una capa separada de material de PTC (revestimiento de seguridad) entre el colector de corriente y el electrodo de capa de material activo de la batería. Cuando la temperatura de la batería aumenta, la resistencia de la capa de material PTC aumenta, de modo que la resistencia eléctrica entre el colector de corriente y la capa de material activo del electrodo se incrementa o incluso se interrumpe el suministro de energía, logrando así el efecto de seguridad de prevenir que proceda la reacción electroquímica. Sin embargo, con esta modificación, cuando la suspensión de material activo se recubre sobre la superficie de la capa de material PTC, el solvente (como NMP) en la suspensión disolvería el material PTC de la capa PTC y, por lo tanto, el material PTC disuelto entraría en la capa de material activo superior, que no solo destruye el efecto PTC de la capa de PTC sino que también deteriora sus propiedades eléctricas. Además, en la etapa de compactación del proceso de fabricación de la placa, la capa de material PTC se comprime fácilmente hasta el borde y, por lo tanto, la capa de material activo del electrodo entraría en contacto directamente con el colector de corriente, de modo que la capa de material PTC no puede mejorar el rendimiento de seguridad. En adición, se requiere mejorar considerablemente el rendimiento de la capa de material PTC, tales como la velocidad de respuesta, el efecto de la corriente de bloqueo, y similares.

[0006] El documento US2013/089781 divulga una placa de electrodo para un dispositivo de almacenamiento eléctrico (por ejemplo, batería, condensador de doble capa) (ver la figura 2 y el texto relacionado de los párrafos 0067-0150), que comprende un colector de corriente (9), un material activo de electrodo, una capa (8) y una capa inferior (7b) dispuestas entre el colector de corriente (9) y la capa de material activo del electrodo (8), comprendiendo la capa inferior (7b) una matriz de polímero (es decir, un aglutinante orgánico (71)), un material conductor (es decir, un aditivo conductor (72)) y un relleno inorgánico (p. ej., un agente inorgánico (73)), en el que el aglutinante orgánico es, p. ej., una poliolefina fluorada como el fluoruro de polivinilideno (PVDF), ver párrafos 0084 y 0086; el material conductor es, por ejemplo, negro de humo, negro de acetileno, partículas metálicas como níquel, aluminio, véase el párrafo 0096; y el agente inorgánico es, por ejemplo, alúmina, zirconia, por ejemplo, compuestos electroquímicamente activos tales como óxido de titanio, titanato de potasio, carburo de silicio, carbonato de calcio, véanse los párrafos 0102-0105, en el que el contenido del aglutinante orgánico está en el intervalo de 20 a 80% en masa, preferiblemente del 50 al 75% en masa en base a todos los materiales de la capa inferior, ver párrafo 0091; el contenido de aditivo conductor está en el intervalo de 5 a 50% en peso, preferiblemente en el intervalo de 10 a 30% en masa, basado en todos los materiales de la capa de fondo, ver párrafo 0097; el contenido del agente inorgánico está en el intervalo de 10 a 75% en masa basado en todos los materiales de la capa inferior, ver párrafo 0106. Sin embargo, el documento no revela la adición de un filtro inorgánico que tiene una conductividad en el intervalo de 10^{-3} a 10^2 S/m en el revestimiento de seguridad.

[0007] CN102344598 da a conocer revestimiento de seguridad para placas de los electrodos utilizados en, por ejemplo, protección de sobreintensidad (ver párrafos 0005-0019, Ejemplos 1-4), comprendiendo el revestimiento de seguridad: un aglutinante orgánico tal como poliolefinas fluoradas, tales como fluoruro de polivinilideno (PVDF), véase el párrafo 0018; un material conductor como el negro de humo, nanotubos de carbono, véase el párrafo 0019, y un agente inorgánico, como compuestos electroquímicamente activos como el hidróxido de magnesio, óxido de aluminio, óxido de silicio, véase el párrafo 0019, en donde el contenido del aglutinante orgánico está en el intervalo de 35 a 75% en masa, véase el párrafo 0013; el contenido de aditivo conductor está en el intervalo de 15 a 55% en peso, ver párrafo 0014; el contenido del agente inorgánico está en el intervalo de 3 a 15% en masa, ver párrafo 0016. Sin embargo, el documento no describe la adición de un filtro inorgánico que tiene una conductividad en el intervalo de 10^{-3} a 10^2 S/m en el revestimiento de seguridad.

[0008] El documento EP 116536 describe (véanse las Figuras 1 (C)-(F); 2A y párrafos relacionados) placas de electrodos, que comprenden una capa (181), es decir, un revestimiento entre el colector de corriente (13) y la capa de material activo de electrodo (182), comprendiendo la capa (181) un aglutinante orgánico (17); un material conductor como el negro de carbón (14); y un agente inorgánico (11), como LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , como materiales electroquímicamente activos. Sin embargo, el documento no describe un revestimiento de seguridad que comprende componentes con un porcentaje en peso particular y tampoco describe un revestimiento de seguridad que comprende poliolefina fluorada o poliolefina clorada en la que un filtro inorgánico que tiene una conductividad en el intervalo de 10^{-3} a 10^2 S/m se agrega para mejorar el rendimiento del ciclo de las baterías.

[0009] En vista de esto, es de hecho necesario proporcionar una placa de electrodo y una batería que tiene una mejor seguridad y rendimiento de la batería (por ejemplo, el rendimiento del ciclo), que son capaces de resolver los problemas anteriores.

SUMARIO

[0010] Un objeto de la presente invención es proporcionar una placa de electrodo y un dispositivo electroquímico que tiene una mejor seguridad o prestaciones eléctricas tales como el rendimiento del ciclo.

[0011] Otro objeto de la presente invención es proporcionar una placa de electrodo y un dispositivo electroquímico que tiene tanto buena seguridad como prestaciones eléctricas tales como el rendimiento del ciclo.

[0012] Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar una placa de electrodo y un dispositivo electroquímico adecuado para la producción en masa y la aplicación con excelentes rendimientos tales como la buena eficacia de la seguridad, el rendimiento eléctrico mejorado (por ejemplo, el rendimiento del ciclo), y la facilidad de procesamiento.

[0013] La presente invención proporciona una placa de electrodo de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende un colector de corriente, una capa de material activo de electrodo y revestimiento de seguridad dispuesto entre el colector de corriente y la capa de material de electrodo activo, el revestimiento de la seguridad que comprende una matriz de polímero, un conductor material y un relleno inorgánico en la que la matriz polimérica es una matriz polimérica de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada, en la que, en base al peso total del revestimiento de seguridad, el porcentaje en peso de la matriz polimérica es de 35% en peso a 75% en peso, preferiblemente de 50% en peso a 75% en peso; el porcentaje en peso del material conductor es de 5% en peso a 25% en peso, preferiblemente de 5% en peso a 15% en peso; y el porcentaje en peso del relleno inorgánico es de 10% en peso a 60% en peso, preferiblemente de 15% en peso a 45% en peso, caracterizado porque el relleno inorgánico tiene una conductividad σ que satisface $10^{-3} \text{ S/m} < \sigma < 10^2 \text{ S/m}$.

[0014] La presente invención también proporciona un dispositivo electroquímico según la reivindicación 13, que comprende el electrodo de placa de la presente invención, que es preferiblemente un condensador, una batería primaria o una batería secundaria.

[0015] La presente invención también proporciona el revestimiento de una seguridad según la reivindicación 14 útil para una placa de electrodo, que comprende: una matriz de polímero, un material conductor y un relleno inorgánico, en donde la matriz de polímero es una matriz de polímero de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada y en donde, basado en el peso total del revestimiento de seguridad, el porcentaje en peso de la matriz polimérica es de 35% en peso a 75% en peso, preferiblemente de 50% en peso a 75% en peso; el porcentaje en peso del material conductor es de 5% en peso a 25% en peso, preferiblemente de 5% en peso a 15% en peso; y el porcentaje en peso del relleno inorgánico es de 10% en peso a 60% en peso, preferiblemente de 15% en peso a 45% en peso, caracterizado porque el relleno inorgánico tiene una conductividad σ que satisface $10^{-3} \text{ S/m} \leq \sigma \leq 10^2 \text{ S/m}$.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0016] La placa de electrodo, el dispositivo electroquímico y los efectos beneficiosos de la presente invención se describirán en detalle a continuación con referencia a los dibujos adjuntos y realizaciones específicas.

[0017] La figura 1 es una vista estructural esquemática de una placa de electrodo positivo según una realización de la presente invención, en la que 10 - un colector de corriente; 14 - una capa de material activo positivo; 12 - un revestimiento de seguridad (es decir, revestimiento de seguridad PTC).

5 DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0018] La presente invención describe una placa de electrodo que comprende un colector de corriente, un material activo de electrodo y una capa de seguridad de revestimiento dispuesto entre el colector de corriente y la capa de material activo de electrodo, comprendiendo el revestimiento de seguridad una matriz de polímero de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada, un material conductor y un relleno inorgánico.

[0019] La placa de electrodo puede ser una placa de electrodo positivo o una placa de electrodo negativo, siendo preferida la placa de electrodo positivo porque la placa de electrodo positivo tendría un problema de seguridad más prominente cuando se utiliza la batería. Obviamente, como placa de electrodo positivo, la capa de material activo de electrodo en la placa de electrodo de la presente invención es una capa de material activo positivo; y como placa de electrodo negativo, la capa de material activo de electrodo en la placa de electrodo de la presente invención es una capa de material activo negativo. La figura 1 muestra una vista estructural esquemática de una placa de electrodo positivo según algunas realizaciones de la presente invención, en la que 10 - un colector de corriente, 14 - una capa de material activo positivo, 12 - un revestimiento de seguridad (es decir, revestimiento de seguridad PTC).

[0020] Es fácil entender que la Fig. 1 sólo muestra la realización en la que el revestimiento de seguridad PTC 12 y la capa de material activo positivo 14 se proporcionan en un lado del colector de corriente de electrodo positivo 10, y el revestimiento de seguridad PTC 12 y la capa 14 de material activo positivo puede estar dispuesta a ambos lados del colector 10 de corriente positiva en otras realizaciones.

[0021] En la presente invención, poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada como la matriz de polímero de el revestimiento de seguridad se refiere a fluoruro de polivinilideno (PVDF), cloruro de polivinilideno (PVDC), PVDF modificado, o PVDC modificado. Por ejemplo, la poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada se puede seleccionar del grupo que consiste en PVDF, PVDF modificado con ácido carboxílico, PVDF modificado con ácido acrílico, copolímero de PVDF, PVDC, PVDC modificado con ácido carboxílico, PVDC modificado con ácido acrílico, copolímero de PVDC o cualquier otra mezcla de los mismos.

[0022] En el revestimiento convencional que tiene efecto PTC para su uso en baterías, polietileno, polipropileno o etileno copolímero de propileno o similares se utiliza generalmente como el material de matriz PTC, en cuyo caso es necesario, además, añadir un aglutinante al material de matriz PTC y el material conductor. En el caso de añadir un aglutinante, si el contenido de aglutinante es demasiado pequeño, la adherencia entre el revestimiento y el colector de corriente es pobre, y si el contenido de aglutinante es demasiado grande, la temperatura de respuesta y la velocidad de respuesta del efecto PTC se ven afectadas. La poliolefina fluorada y/o la poliolefina clorada (como PVDF) es un aglutinante común. Cuando se usa como aglutinante, la cantidad de PVDF es mucho menor que la cantidad de material de matriz. Por ejemplo, el aglutinante de PVDF en los revestimientos de PTC convencionales está presente típicamente en una cantidad de menos del 15% o del 10%, o incluso menos, con respecto al peso total del revestimiento. Algunas solicitudes de patente, como CN105594019A y CN06558676A, también mencionan que el PVDF en sí mismo puede usarse como material de matriz PTC, pero la mayoría de ellas son conjeturas teóricas, y el efecto de PVDF como material de matriz PTC no se ha verificado realmente. Mientras tanto, otros documentos tales como la descripción en el párrafo [0071] de CN104823313A establecen claramente que el PVDF no es adecuado para su uso como material de matriz PTC.

[0023] En la presente invención, el revestimiento de seguridad dispuesto entre el colector de corriente y la capa de material de electrodo activo puede funcionar como una capa de termistor PTC mediante el uso de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada como un material de matriz polimérica. El porcentaje en peso de la poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada como material de matriz polimérica es de 35% en peso a 75% en peso, con respecto al peso total del revestimiento de seguridad. La cantidad es mucho mayor que la cantidad de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada (por ejemplo, PVDF) que se usa típicamente como aglutinante en las capas de termistor PTC anteriores.

[0024] En la presente invención, el material de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada funciona realmente, tanto como una matriz de PTC y como aglutinante, lo que evita la influencia en la adhesión del revestimiento, la velocidad de respuesta, y la temperatura de respuesta del efecto PTC debido a la diferencia entre el ligante y el material de la matriz PTC.

[0025] En segundo lugar, el revestimiento de seguridad compuesto de un material de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada y un material conductor puede funcionar como una capa de termistor PTC y su rango de temperatura operativa es adecuadamente de 80°C a 160°C. Por tanto, el rendimiento de seguridad de alta temperatura de la batería puede mejorarse bien.

[0026] Además, la poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada tal como un material de matriz polimérica del revestimiento de seguridad sirve como una matriz de PTC y un aglutinante, facilitando de este modo la preparación

de un revestimiento de seguridad más delgado sin afectar a la adherencia del revestimiento de seguridad.

[0027] Además, el disolvente (tal como NMP o similares) o el electrolito en la capa de material activo de electrodo en la capa superior del revestimiento de seguridad puede tener un efecto adverso tal como disolución, inflamación y similares en el polímero de material del revestimiento de seguridad. Para el revestimiento de seguridad que contiene PVDF en una cantidad de aglutinante, la adherencia podría empeorar fácilmente debido al efecto anterior. Para el revestimiento de seguridad de la presente solicitud, el efecto adverso anterior es insignificante ya que el contenido de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada es grande.

[0028] En la placa de electrodo de la presente invención, el porcentaje en peso de la matriz de polímero de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada es de 35% en peso a 75% en peso, basado en el peso total del revestimiento de seguridad. Si el contenido es demasiado pequeño, la matriz de polímero no puede garantizar que el revestimiento de seguridad funcione bien en términos de su efecto PTC; y si el contenido es demasiado alto, el contenido del material conductor y el relleno inorgánico es demasiado pequeño, lo que también afecta la velocidad de respuesta del revestimiento de seguridad. El porcentaje en peso de la matriz polimérica de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada es preferiblemente de 40% en peso a 75% en peso, más preferiblemente de 50% en peso a 75% en peso.

[0029] En la presente invención, el revestimiento de seguridad dispuesto entre el colector de corriente y la capa de material de electrodo activo comprende además un material conductor. El material conductor puede seleccionarse de al menos uno de un material conductor a base de carbono, un material metálico conductor y un material polimérico conductor, en donde el material conductor a base de carbono se selecciona de al menos uno de entre negro de humo conductor, negro de acetileno, grafito, grafeno, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono; el material metálico conductor se selecciona de al menos uno de polvo de Al, polvo de Ni y polvo de oro; y el material polimérico conductor se selecciona de al menos uno de entre politofeno conductor, polipirrol conductor y polianilina conductora. Los materiales conductores pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

[0030] El revestimiento de seguridad de la presente invención funciona de la siguiente manera. A una temperatura normal, el revestimiento de seguridad se basa en una buena red conductora formada entre los materiales conductores para conducir la conducción de electrones. Cuando la temperatura aumenta, el volumen del material de la matriz polimérica comienza a expandirse, aumenta el espacio entre las partículas de los materiales conductores y, por lo tanto, la red conductora se bloquea parcialmente, de modo que la resistencia del revestimiento de seguridad aumenta gradualmente. Cuando se alcanza una cierta temperatura, por ejemplo, la temperatura de funcionamiento, la red conductora se bloquea casi por completo y la corriente se acerca a cero, protegiendo así el dispositivo electroquímico que utiliza el revestimiento de seguridad. Por lo tanto, la cantidad de material conductor juega un papel clave en el efecto de la capa de PTC. En la presente invención, el material conductor está presente en un porcentaje en peso del 5% en peso al 25% en peso, preferiblemente del 5% en peso al 15% en peso, basado en el peso total del revestimiento de seguridad.

[0031] Los materiales conductores se utilizan típicamente en forma de polvos o gránulos. El tamaño de partícula puede ser de 5 nm a 500 nm, por ejemplo, de 10 nm a 300 nm, de 15 nm a 200 nm, de 15 nm a 100 nm, de 20 nm a 400 nm, de 20 nm a 150 nm o similar, dependiendo del entorno de aplicación específico.

[0032] En la presente invención, el revestimiento de seguridad dispuesto entre el colector de corriente y la capa de material de electrodo activo comprende además un relleno inorgánico. Se ha encontrado que cuando el revestimiento de seguridad está libre de un relleno inorgánico, el solvente (como NMP o similar) o el electrolito de la capa de material activo del electrodo dispuesta sobre el revestimiento de seguridad puede tener un efecto adverso como disolución, hinchazón y similares en el material polimérico del revestimiento de seguridad, de modo que el revestimiento de seguridad se destruirá y, por tanto, se verá afectado el efecto PTC. Los inventores han descubierto que una vez que se añade el relleno inorgánico al revestimiento de seguridad, el relleno inorgánico actúa como una sustancia barrera, lo que facilita la eliminación de los efectos adversos mencionados anteriormente, como la disolución y el hinchamiento, y es ventajoso para estabilizar el revestimiento de seguridad. Además, también se ha descubierto que la adición del relleno inorgánico también es ventajosa para garantizar que el revestimiento de seguridad no se deforme fácilmente durante el proceso de compactación de la placa. Por lo tanto, la adición del relleno inorgánico puede garantizar que el revestimiento de seguridad esté dispuesto de manera estable entre el colector de corriente y la capa de material activo del electrodo, y evitar que el colector de corriente entre en contacto directo con la capa de material activo del electrodo, mejorando así el rendimiento de seguridad de la batería.

[0033] Los inventores también han descubierto inesperadamente que las cargas inorgánicas también pueden mejorar el rendimiento, tales como la velocidad de respuesta del revestimiento de seguridad. El revestimiento de seguridad funciona como se muestra a continuación. A temperatura normal, el revestimiento de seguridad se basa en una buena red conductora formada entre los materiales conductores para conducir la conducción de electrones. Cuando la temperatura aumenta, el volumen de los materiales de la matriz polimérica comienza a expandirse, aumenta el espaciado entre las partículas de los materiales conductores y, por lo tanto, la red conductora se bloquea parcialmente, de modo que la resistencia del revestimiento de seguridad aumenta gradualmente. Cuando se alcanza una cierta temperatura, por ejemplo, la temperatura de funcionamiento, la red conductora se bloquea casi por completo y la corriente se acerca a cero. Sin embargo, normalmente la red conductora se recupera parcialmente, cuando el interior

del revestimiento de seguridad alcanza un equilibrio dinámico. Por lo tanto, después de alcanzar una cierta temperatura, por ejemplo, la temperatura de funcionamiento, la resistencia del revestimiento de seguridad no es tan grande como se esperaba y todavía hay muy poca corriente fluyendo a través. Los inventores han descubierto que después de que se añaden relleno inorgánico y se expande el volumen de los materiales de la matriz polimérica, el relleno inorgánico y el material de la matriz polimérica expandida pueden funcionar para bloquear la red conductora. Por lo tanto, después de la adición del relleno inorgánico, el revestimiento de seguridad puede producir mejor el efecto PTC en el intervalo de temperatura de funcionamiento. Es decir, la velocidad creciente de la resistencia es más rápida y la velocidad de respuesta del PTC es más rápida a alta temperatura. Por lo tanto, el rendimiento de seguridad de la batería se puede mejorar mejor.

[0034] El material de relleno inorgánico está presente en un porcentaje en peso de 10% en peso a 60% en peso basado en el peso total de la capa de seguridad. Si el contenido de relleno inorgánico es demasiado pequeño, no será suficiente para estabilizar el revestimiento de seguridad; si el contenido es demasiado grande, afectará el rendimiento PTC del revestimiento de seguridad. El porcentaje en peso del relleno inorgánico es preferiblemente del 15% en peso al 45% en peso.

[0035] El relleno inorgánico puede funcionar como la estabilización del revestimiento de seguridad desde los dos aspectos siguientes: (1) impedir el electrolito y el disolvente (tal como NMP, etc.) del electrodo de capa de material activo a partir de la disolución o hinchamiento del material de polímero de el revestimiento de seguridad; y (2) garantizar que el revestimiento de seguridad no se deforme fácilmente durante el proceso de compactación de la placa.

[0036] El relleno inorgánico se selecciona de al menos uno de un óxido metálico, un óxido no metálico, un carburo metálico, un carburo no metal, y una sal inorgánica, o al menos uno de un revestimiento de carbono conductor modificado por encima del material, un revestimiento de metal conductor modificado por encima del material o un revestimiento de polímero conductor modificado por encima del material.

[0037] A continuación, se mencionan varios rellenos inorgánicos ejemplares que son útiles para entender la invención junto con rellenos inorgánicos que son considerados como formas de realización de la invención como se expone con las reivindicaciones adjuntas.

[0038] Por ejemplo, el relleno inorgánico puede seleccionarse de al menos uno de óxido de magnesio, óxido de aluminio, dióxido de titanio, óxido de circonio, dióxido de silicio, carburo de silicio, carburo de boro, carbonato de calcio, silicato de aluminio, silicato de calcio, titanato de potasio, sulfato de bario, óxido de litio y cobalto, óxido de litio y manganeso, óxido de litio y níquel, óxido de litio y níquel manganeso, óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto, óxido de litio, níquel, manganeso y aluminio, fosfato de hierro de litio, fosfato de litio y vanadio, fosfato de litio y cobalto, fosfato de litio y manganeso, silicato de hierro y litio, silicato de litio y vanadio, silicato de litio y cobalto, silicato de litio y manganeso, titanato de litio o al menos uno de un revestimiento de carbono conductor modificado por encima del material, un revestimiento de metal conductor modificado por encima del material o un revestimiento de polímero conductor modificado por encima del material.

[0039] Además, se ha encontrado que el rendimiento del revestimiento de seguridad se puede mejorar más mediante la optimización de algunos parámetros físicos y químicos del relleno inorgánico.

[0040] Como una mejora de la presente invención, cuando la conductividad σ del relleno inorgánico satisface $10^{-3} \text{ S/m} \leq \sigma \leq 10^2 \text{ S/m}$, hay un beneficio adicional. Los inventores han descubierto que la adición de rellenos inorgánicos puede afectar a la conductividad eléctrica del revestimiento de seguridad, lo que a su vez puede afectar a la conductividad eléctrica de toda la placa. Cuando la conductividad σ del relleno inorgánico satisface $10^{-3} \text{ S/m} \leq \sigma \leq 10^2 \text{ S/m}$, se puede mejorar la conductividad eléctrica del revestimiento de seguridad a la temperatura de uso normal de la batería. Si la conductividad σ del relleno inorgánico es demasiado pequeña, la resistencia interna inicial y la tasa de crecimiento de la resistencia interna del revestimiento de seguridad serán muy altas; si σ es demasiado alto, la red conductora no se cortará fácilmente a la temperatura de funcionamiento del PTC y, por lo tanto, la capa de material del PTC no funcionará bien. Dentro del intervalo de conductividad anterior, la resistencia interna y su tasa de crecimiento de la batería durante el uso normal son bajas, y la red conductora se puede desconectar rápidamente cuando ocurre un cortocircuito interno o una condición de alta temperatura.

[0041] Los expertos en la técnica pueden entender que si la conductividad σ de algunos materiales de relleno inorgánico no satisface $10^{-3} \text{ S/m} \leq \sigma \leq 10^2 \text{ S/m}$, por encima de requisito de la conductividad puede ser satisfecha por la modificación de material o medios de modificación comúnmente utilizados en la técnica.

[0042] Como mejora adicional de la presente invención, se puede utilizar un relleno inorgánico que tiene una microdureza de más de 150 MPa. Los inventores han descubierto a través de extensos experimentos que cuando la dureza del relleno inorgánico es superior a 150 MPa (microdureza Vickers), puede garantizar que el revestimiento de seguridad no se deforme durante el proceso de compactación de la placa. Por tanto, la dureza del relleno inorgánico es preferiblemente superior a 150 MPa (microdureza Vickers). Cuando la dureza es demasiado baja, se puede obtener una placa pobre en el proceso de compactación de la placa debido a la deformación del revestimiento de seguridad, en donde el colector de corriente puede entrar en contacto directo con la capa de material activo del electrodo y, por

lo tanto, el revestimiento de seguridad PTC no puede mejorar el rendimiento de seguridad de la batería.

[0043] Como mejora adicional de la presente invención, cuando el área de superficie específica (BET) del relleno inorgánico es de no más de 500 m²/g, hay beneficios adicionales. Los inventores han descubierto que cuando aumenta el área de la superficie específica del relleno inorgánico, aumentará la reacción secundaria y, por lo tanto, se verá afectado el rendimiento de la batería. Cuando el área de la superficie específica del relleno inorgánico es demasiado grande, se consume una mayor proporción de aglutinante, lo que hace que se reduzca la adherencia entre el revestimiento de seguridad y el colector de corriente y las capas de material activo del electrodo y se reduzca la tasa de crecimiento de la resistencia interna mayor. Cuando el área superficial específica (BET) del relleno inorgánico no es superior a 500 m²/g, se puede proporcionar un mejor efecto integral.

[0044] Para el mismo material, si el tamaño de partícula es pequeño, la superficie específica es grande; y si el tamaño de partícula es grande, la superficie específica es pequeña. Por tanto, como mejora adicional de la presente invención, el relleno inorgánico tiene un diámetro medio de partícula D de $100 \text{ nm} \leq D \leq 10 \text{ }\mu\text{m}$, preferiblemente $1 \text{ }\mu\text{m} \leq D \leq 6 \text{ }\mu\text{m}$. Como se describió anteriormente, el relleno inorgánico puede estabilizar el revestimiento de seguridad impidiendo que el solvente (como NMP, electrolito, etc.) produzca efectos adversos como disolución e hinchamiento en el material polimérico y asegurando que el revestimiento de seguridad no se deforme fácilmente. Para ejercer los efectos anteriores, el diámetro de partícula del relleno inorgánico tiene un intervalo preferido. Los inventores han descubierto que cuando el tamaño de partícula del relleno inorgánico es demasiado pequeño, aumenta el área superficial específica y aumenta la reacción secundaria; cuando es demasiado grande, el espesor del revestimiento de la capa de revestimiento de seguridad es excesivamente grande y el espesor es desigual. Después de un gran número de experimentos, se ha encontrado que el diámetro medio de partícula D del relleno inorgánico es adecuado para ser $100 \text{ nm} < D \leq 10 \text{ }\mu\text{m}$, preferiblemente $1 \text{ }\mu\text{m} \leq D \leq 6 \text{ }\mu\text{m}$. Además, cuando el diámetro de partícula del relleno inorgánico se encuentra en el intervalo anterior, se puede mejorar el efecto de bloqueo de la red conductora de las partículas inorgánicas a alta temperatura, de modo que se puede mejorar el rendimiento, como la velocidad de respuesta del revestimiento de seguridad.

[0045] Además de la matriz polimérica, el material eléctricamente conductor, y el relleno inorgánico, el revestimiento de seguridad de la presente invención también puede contener otros materiales o componentes, tales como un aglutinante que promueve la adhesión entre el revestimiento y el sustrato de la coleccionista actual, y similares. Los expertos en la técnica pueden seleccionar otros auxiliares de acuerdo con las demandas reales. Por ejemplo, en otras realizaciones de la invención, el revestimiento de seguridad también puede incluir otros aglutinantes, particularmente aglutinantes acuosos. El aglutinante acuoso se selecciona del grupo que consiste en CMC, poliacrilato, policarbonato, óxido de polietileno, caucho, poliuretano, carboximetilcelulosa de sodio, ácido poliacrílico, copolímero multicomponente de acrilonitrilo, gelatina, quitosano, alginato de sodio, un agente de acoplamiento, cianoacrilato, un derivado de éter cíclico polimérico, un derivado hidroxilo de ciclodextrina y similares.

[0046] Dado que el material matriz de polímero utilizado en el revestimiento de seguridad de la presente invención en sí misma tiene una adherencia buena, con el fin de simplificar el proceso y ahorrar el coste, en una realización preferida de la presente invención, la capa de revestimiento de seguridad es sustancialmente libre de otros aglutinantes distintos del material de la matriz en donde la frase "sustancialmente libre" significa $\leq 3\%$, $\leq 1\%$ o $\leq 0,5\%$.

[0047] Además, en algunas formas de realización preferidas de la presente invención, el revestimiento de seguridad de la presente invención puede consistir esencialmente en la matriz polimérica, el material eléctricamente conductor y el relleno inorgánico, que está libre de cantidades significativas (por ejemplo, $\leq 3\%$, $\leq 1\%$) o $\leq 0,5\%$ de otros componentes.

[0048] Como mejora adicional de la presente invención, cuando el revestimiento de seguridad de la presente invención se usa para una placa de electrodo positivo, el uso de un electrodo positivo de material electroquímicamente activo (en adelante también denominado como "material electroquímicamente activo") como un relleno inorgánico tiene una ventaja particular.

[0049] Los inventores han encontrado que el uso de materiales electroquímicamente activos como un relleno inorgánico tiene particulares ventajas. En este caso, además de la función mencionada anteriormente como estabilizar el revestimiento de seguridad, es decir, impedir que el electrolito o el disolvente (tal como NMP, etc.) de la capa de material activo del electrodo disuelva o hinche el material polimérico del revestimiento de seguridad; y garantizar que el revestimiento de seguridad no se deforme fácilmente y, al mejorar el rendimiento, como la velocidad de respuesta y similares del revestimiento de seguridad, el material electroquímicamente activo del electrodo positivo utilizado como relleno inorgánico puede desempeñar además las dos funciones siguientes: (1) para mejorar el rendimiento de sobrecarga de la batería. En el sistema de revestimiento de seguridad PTC compuesto por una matriz de polímero de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada y un material conductor, dado que el material electroquímicamente activo tiene las características de intercalación de iones de litio, el material electroquímicamente activo puede usarse como un "sitio activo" en la red conductora a la temperatura de funcionamiento normal de la batería y, por tanto, aumenta el número de "sitios activos" en el revestimiento de seguridad. En el proceso de sobrecarga, el material electroquímicamente activo se deslitará, el proceso de deslitar se volverá cada vez más difícil y la impedancia aumentará. Por lo tanto, cuando pasa la corriente, la potencia generadora de calor aumenta y la temperatura de la

capa de imprimación aumenta más rápido, por lo que el efecto PTC responde más rápido, lo que a su vez puede generar efectos PTC antes de que ocurra el problema de seguridad de sobrecarga de la batería. Por tanto, se puede mejorar el rendimiento de seguridad de sobrecarga de la batería (2) para contribuir a la capacidad de carga y descarga. Dado que el material electroquímicamente activo puede contribuir con una cierta capacidad de carga y descarga a la temperatura de funcionamiento normal de la batería, el efecto del revestimiento de seguridad sobre el rendimiento electroquímico, como la capacidad de la batería a la temperatura de funcionamiento normal, puede reducirse al mínimo.

[0050] Un material electroquímicamente activo de electrodo positivo particularmente preferido adecuado para tal uso es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en óxido de litio y cobalto, óxido de cobalto de manganeso de litio y níquel, óxido de aluminio de litio de níquel y manganeso, fosfato de litio-hierro, fosfato de litio y vanadio, fosfato de litio y cobalto, fosfato de litio y manganeso, silicato de litio y hierro, silicato de litio y vanadio, silicato de litio y cobalto, silicato de litio y manganeso, óxido de espinela y litio y manganeso, óxido de espinela de litio y níquel y manganeso y titanato de litio.

[0051] Además, los inventores han encontrado que cuando el material electroquímicamente activo de electrodo positivo se usa como material de relleno para mejorar la conductividad eléctrica del material de carga, el rendimiento de toda la placa se mejora aún más por las razones principales de la siguiente manera. El aumento de la conductividad puede reducir la resistencia interna de la batería y mejorar aún más la resistencia interna que aumenta debido a la presencia del revestimiento de seguridad, mejorando así el rendimiento electroquímico, como el ciclo de vida de la batería; los expertos en la técnica apreciarán que la conductividad del relleno inorgánico se puede mejorar por medio de la modificación del material o modificación comúnmente utilizada en la técnica, por ejemplo, recubriendo y modificando el relleno inorgánico con un carbono conductor, un metal conductor o un polímero conductor.

[0052] Por lo tanto, en el revestimiento de seguridad de la presente invención, ya sea un material electroquímicamente activo no modificado o un material electroquímicamente activo modificado con un revestimiento de carbono electroconductor, un revestimiento de metal conductor o un revestimiento de polímero conductor puede ser utilizado. Como realización preferida de la presente invención, se puede utilizar como carga inorgánica un material electroquímicamente activo o un material obtenido mediante la modificación de dicho material electroquímicamente activo con un revestimiento de carbono conductor, un revestimiento de metal conductor o un revestimiento de polímero conductor.

[0053] En algunas realizaciones preferidas, el material de relleno inorgánico en el revestimiento de seguridad de la presente invención es preferiblemente al menos uno de óxido de cobalto de litio, óxido de cobalto de manganeso de litio y níquel, óxido de aluminio de litio níquel manganeso, fosfato de litio-hierro, litio vanadio fosfato, litio fosfato de cobalto, fosfato de litio y manganeso, silicato de hierro y litio, silicato de litio y vanadio, silicato de litio y cobalto, silicato de litio y manganeso, manganato de litio y espinela, óxido de manganeso, níquel y litio de espinela y titanato de litio. Estos materiales electroquímicamente activos son materiales comúnmente usados en la fabricación de baterías de litio, la mayoría de las cuales están disponibles comercialmente directamente.

[0054] En otras realizaciones preferidas, el material de relleno inorgánico en el revestimiento de seguridad de la presente invención es preferiblemente al menos uno de un material electroquímicamente activo modificado con revestimiento de carbón conductor, tales como revestimiento de carbono conductor de óxido de cobalto de litio modificado, óxido de manganeso y cobalto de níquel de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, conductor óxido de aluminio y manganeso de níquel de litio modificado con revestimiento de carbono, fosfato de hierro y litio modificado con revestimiento de carbono conductor, fosfato de litio vanadio modificado con revestimiento de carbono conductor, fosfato de cobalto de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, fosfato de manganeso de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, silicato de hierro y litio modificado con revestimiento de carbono conductor, silicato de vanadio de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, silicato de cobalto de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, silicato de manganeso de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, óxido de manganeso de litio de espinela modificado con revestimiento de carbono conductor, titanato de litio modificado con revestimiento de carbono conductor. Estos materiales electroquímicamente activos modificados con revestimiento de carbono conductor son materiales comúnmente utilizados en la fabricación de baterías de litio, la mayoría de las cuales están disponibles comercialmente. El tipo de carbono conductor puede ser grafito, grafeno, negro de humo conductor, nanotubos de carbono o similares. Además, la conductividad del relleno inorgánico se puede ajustar ajustando el contenido del revestimiento de carbono conductor.

[0055] Además, preferiblemente, en el material electroquímicamente activo de electrodo positivo modificado con revestimiento de carbono, el porcentaje en peso de carbono es del 0,5% en peso a 5% en peso basado en el peso del material electroquímicamente activo de electrodo positivo modificado con revestimiento de carbono. Si el contenido del revestimiento de carbono es demasiado pequeño, el efecto de mejorar la conductividad no será obvio; si el contenido es demasiado grande, el efecto PTC del revestimiento de seguridad PTC se verá afectado en cierta medida.

[0056] Los expertos en la técnica apreciarán que varios intervalos definidos o preferidos para el componente seleccionado, el contenido de componentes, y los parámetros de propiedades fisicoquímicas (dureza, tamaño de

partícula, área de superficie específica, la conductividad, etc.) de la capa de seguridad en las diversas realizaciones mencionadas anteriormente de la presente invención pueden combinarse arbitrariamente y las realizaciones combinadas están todavía dentro del alcance de la invención y se consideran parte de la divulgación.

[0057] En la presente invención, el espesor del revestimiento H del revestimiento de seguridad no es más que 40 μm , preferiblemente no más de 25 μm , más preferiblemente no más de 20 μm , 15 μm o 10 μm . El espesor de revestimiento del revestimiento de seguridad es mayor o igual a 1 μm , preferiblemente mayor o igual a 2 μm , y más preferiblemente mayor o igual a 3 μm . Si el grosor es demasiado pequeño, no es suficiente para garantizar que el revestimiento de seguridad mejore el rendimiento de seguridad de la batería; si es demasiado grande, la resistencia interna de la batería aumentará seriamente, lo que afectará el rendimiento electroquímico de la batería durante el funcionamiento normal.

[0058] En la placa de electrodo de la presente invención, un revestimiento de seguridad se aplica sobre el colector de corriente del electrodo. Para el colector actual, se pueden usar materiales comúnmente usados en la técnica, tales como escamas metálicas o láminas metálicas tales como acero inoxidable, aluminio, cobre, titanio, etc.

[0059] En la placa de electrodo de la presente invención, se proporciona una capa de material activo de electrodo fuera del revestimiento de seguridad. Para la placa de electrodo positivo, se utiliza una capa de material activo positivo; y para la placa de electrodo negativo, se usa una capa de material activo negativo.

[0060] A medida que la capa de material activo del electrodo positivo usado en la presente invención, diversas capas de material activo del electrodo positivo adecuadas para uso en una batería de litio conocida en la técnica se pueden seleccionar, y es bien conocido en la técnica el método de constitución y la preparación de las mismas. La capa de material activo de electrodo positivo contiene un material activo de electrodo positivo, y se pueden usar varios materiales activos de electrodo positivo para preparar un electrodo positivo de batería secundaria de iones de litio conocido por los expertos en la técnica. Por ejemplo, el material activo del electrodo positivo es un óxido metálico compuesto que contiene litio, por ejemplo uno o más de LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , óxido de litio, níquel, cobalto y manganeso (como $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$) y uno o más de óxido de litio, níquel y manganeso.

[0061] Cuando un electrodo positivo de material electroquímicamente activo o un material electroquímicamente activo modificado con revestimiento de electrodo positivo se utiliza como un relleno inorgánico para un revestimiento de seguridad de una placa de electrodo positivo, el material electroquímicamente activo de electrodo positivo en la capa de revestimiento de seguridad y el material activo de electrodo positivo en la capa de materiales activos del electrodo positivo puede ser el mismo o diferente.

[0062] La capa de material activo de electrodo negativo usada en la presente invención puede seleccionarse de varias capas de material activo de electrodo negativo adecuadas para su uso en baterías de litio conocidas en la técnica, y su constitución y método de preparación son bien conocidos en la técnica. La capa de material activo del electrodo negativo contiene un material activo del electrodo negativo, y se pueden usar varios materiales activos del electrodo negativo para preparar una batería secundaria de iones de litio. El electrodo negativo conocido por los expertos en la técnica se puede utilizar, por ejemplo, un material carbonoso como el grafito (grafito artificial o grafito natural), negro de humo conductor o fibra de carbono y similares, un metal o un material semimetálico como Si, Sn, Ge, Bi, Sn o In o una aleación de los mismos, un nitruro que contiene litio o un que contiene óxido, un metal de litio o una aleación de litio y aluminio.

[0063] La presente solicitud también da a conocer un dispositivo electroquímico que comprende la placa de electrodo de acuerdo con la presente invención. El dispositivo electroquímico puede ser un condensador, una batería primaria o una batería secundaria. Por ejemplo, puede ser un condensador de iones de litio, una batería primaria de iones de litio o una batería secundaria de iones de litio. Además del uso de la placa de electrodo (placa de electrodo positivo y/o placa de electrodo negativo) de la presente invención, los métodos de construcción y preparación de estos dispositivos electroquímicos son conocidos per se. El dispositivo electroquímico puede tener prestaciones eléctricas y de seguridad mejoradas (por ejemplo, rendimiento de ciclo) debido al uso de la placa de electrodo de la presente invención. Además, dado que la placa de electrodo de la presente invención es fácil de fabricar, el coste de fabricación del dispositivo electroquímico puede reducirse debido al uso de la placa de electrodo de la presente invención.

EJEMPLOS

[0064] Con el fin de hacer más claros los objetos, las soluciones técnicas y los efectos técnicos beneficiosos de la presente invención, la presente invención se describirá en más detalle a continuación con referencia a las realizaciones. Sin embargo, debe entenderse que las realizaciones de la presente invención no pretenden limitar la invención según se establece con las reivindicaciones adjuntas, y las realizaciones de la invención no se limitan a las realizaciones expuestas en este documento. Las condiciones experimentales no indicadas en los ejemplos pueden referirse a condiciones convencionales, o las condiciones recomendadas por el proveedor del material o del equipo.

1. Proceso de preparación

1.1 Preparación de revestimiento de seguridad

[0065] Una cierta relación de material polímero de la matriz, material conductor, y relleno inorgánico se mezclaron de manera uniforme con N-metilo-2-pirrolidona (NMP) como disolvente y la mezcla resultante se revistió sobre un colector de corriente, como una lámina de aluminio con colector de corriente positiva o una lámina de cobre con colector de corriente negativa. Después del secado, se obtuvo una capa de PTC, es decir, el revestimiento de seguridad.

[0066] Los principales materiales utilizados en el revestimiento de seguridad de los ejemplos específicos son los siguientes:

[0067] El material de matriz polimérica: PVDF, PVDC;

[0068] El material conductor (agente conductor): Super-P (TIMCAL, Suiza, abreviado como SP);

[0069] El relleno inorgánico: alúmina, revestimiento de carbono modificado de alúmina (abreviado como alúmina/C), fosfato de litio y hierro (abreviado como LFP), revestimiento de carbono de fosfato de litio modificado (abreviado como LFP/C), titanato de litio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), titanato de litio modificado con revestimiento de carbono (abreviado como $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$), óxido de cobalto de litio (abreviado como LCO), óxido de cobalto de litio modificado con revestimiento de carbono (abreviado como LCO/C), carburo de silicio (SiC) y $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$.

[0070] los materiales anteriores se utilizan comúnmente materiales en la industria de baterías de litio y pueden estar disponibles comercialmente por los proveedores correspondientes.

1.2 Preparación de placas de electrodo positivas y negativas con revestimiento de seguridad

[0071] La placa de electrodo positivo se preparó como sigue. 90% en peso de material ternario NCM811 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$), 5% en peso de SP y 5% en peso de PVDF se mezclaron uniformemente con NMP como disolvente, y luego la mezcla resultante se aplicó al revestimiento de seguridad en la superficie del colector de corriente positiva de cátodo de lámina de aluminio preparada de acuerdo con el punto 1.1 anterior, como una capa de material activo positivo. Después de secar a 85°C , la capa de material activo positivo se prensó en frío, luego se recortó, se cortó, y se secó al vacío a 85°C durante 4 horas. Después de soldar, se obtuvo una placa de electrodo positivo (es decir, una placa de cátodo) de una batería secundaria que satisface los requisitos.

[0072] La placa de electrodo negativo se preparó como sigue. Se añadieron grafito de material activo, agente conductor Super-P, espesante CMC, adhesivo SBR a agua desionizada como disolvente en una relación de masa de 96,5: 1,0: 1,0: 1,5 para formar una suspensión anódica. La suspensión se aplicó al revestimiento de seguridad en la superficie de la hoja de cobre del colector de corriente negativa preparada de acuerdo con 1.1 anterior, como una capa de material activo negativo. Después de secar a 85°C , la capa de material activo negativo se secó, luego se recortó, se cortó, y se secó al vacío a 110°C durante 4 horas. Después de soldar, se obtuvo una placa de electrodo negativo (es decir, una placa de ánodo) de una batería secundaria que satisface los requisitos.

1.3 Preparación de la placa de electrodo positivo convencional y la placa de electrodo negativo convencional

[0073] La placa de electrodo positivo convencional, en lo sucesivo como "CPlate P", se preparó al igual que el método de preparación de 1.2, excepto que no hay revestimiento de seguridad en la superficie de la lámina de cobre de aluminio de colector de corriente de electrodo positivo.

[0074] La placa de electrodo negativo convencional, en lo sucesivo denominada "CPlate N", se preparó de la misma manera que el método de preparación de 1.2 excepto que no hay revestimiento de seguridad en la superficie de la lámina de cobre de aluminio del colector de corriente del electrodo negativo.

1.4 Preparación de electrolito

[0075] El electrolito se preparó como sigue. Se mezclaron carbonato de etileno (CE), metilcarbonato de etilo (MCE) y dietilcarbonato (DEC) en una relación en volumen de 3:5:2 para obtener un disolvente mixto CE/MCE/DEC. Y luego, se disolvió una sal de litio LiPF_6 suficientemente seca en el disolvente mixto para obtener una solución que tenía una concentración de 1 M, es decir, el electrolito.

1.5 Preparación de la batería

[0076] Una película de polipropileno con $12\ \mu\text{m}$ de espesor se utilizó como un separador y el electrodo positivo, el separador y el electrodo negativo se apila en orden, de modo que el separador se intercaló entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y luego la pila fue enrollada en un núcleo de batería desnudo. Después de hornear al vacío a 75°C durante 10 h, el electrolito (preparado como se describe en "1.4 Preparación de electrolito" anterior) se inyectó en el mismo seguido de envase al vacío y reposo durante 24 h. Después de eso, el núcleo de la batería se cargó a 4.2 V con una corriente constante de 0.1 C, y luego se cargó con un voltaje constante de 4.2 V hasta que la corriente bajó a 0.05C, y luego se descargó a 3.0V con una corriente constante de 0.1 C. Los procesos de carga y descarga anteriores se repitieron dos veces. Finalmente, el núcleo de la batería se cargó a 3.8V con una corriente constante de

0.1C, completando así la preparación de la batería secundaria.

2. Pruebas de rendimientos de material

5 [0077] En cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos, a menos que se especifique lo contrario, las propiedades físicas de diversos materiales (principalmente rellenos inorgánicos) que constituyen el revestimiento de seguridad se ensayaron mediante los métodos de ensayo siguientes, respectivamente.

2.1 Conductividad

10 [0078] La conductividad de la muestra se ensayó utilizando un probador de sonda cuatro de tipo RTS-4, que se midió 5 veces y promedió en la unidad de S/m.

2.2 Tamaño de partículas

15 [0079] La muestra de potencia se dispersó en un medio de dispersión (agua destilada), que se midió con un analizador de tamaño de partículas por láser Malvern MS2000 5 veces y promedió en la unidad de μm .

2.3 BET (superficie específica)

20 [0080] El área de superficie específica de la muestra de polvo se ensayó usando un aparato de ensayo de superficie específica Quadrasorb SI, que se midió 5 veces y promedió en la unidad de m^2/g .

2.4 Dureza

25 [0081] La muestra de polvo se mezcló con la baquelita o una resina orgánica, y se realizó la mezcla en un pequeño compacto en 100 ~ 200 MPa, y luego se calentó a 140°C para el curado. Después de moler y pulir el compacto, se probó la microdureza bajo una carga de 20 a 30 g con el probador de dureza micro Vickers digital tipo Qness Q30, que se midió 5 veces y se promedió en MPa.

3. Pruebas de rendimientos de la batería

35 [0082] Los rendimientos de seguridad de las baterías secundarias de diversos ejemplos y ejemplos comparativos se evaluaron utilizando GBT31485-2015 "Requisitos de seguridad y métodos de prueba para la tracción de la batería de los vehículos eléctricos", y los resultados de la prueba se registraron.

3.1 Prueba de perforación:

40 [0083] La batería secundaria se carga completamente a la carga de corte de tensión con una corriente de 1 C, y después se carga con un voltaje constante hasta que la corriente se redujo a 0,05 C. Después de eso, la carga se dio por terminado. Se utilizó una aguja de acero resistente a altas temperaturas de $\phi 5-10$ mm cuya punta tiene un ángulo de cono de 45° para perforar la placa de la batería a una velocidad de 25 mm/s en la dirección perpendicular a la placa de la batería. La posición de la punción debe estar cerca del centro geométrico de la superficie a perforar, la aguja de acero debe permanecer en la batería y luego observar si la batería tiene una indicación de quemarse o explotar.

3.2 Prueba de sobrecarga:

50 [0084] La batería secundaria se carga completamente a la carga de corte de tensión con una corriente de 1 C, y después se carga con un voltaje constante hasta que la corriente se redujo a 0,05 C. Después de eso, la carga se dio por terminado. Luego, después de cargar con una corriente constante de 1 C para alcanzar 1,5 veces el voltaje de terminación de carga o después de cargar durante 1 hora, se terminó la carga.

3.3 Prueba de rendimiento de ciclo:

55 [0085] Las condiciones de ensayo del número de ciclo eran como sigue: la batería secundaria se sometió a una prueba de ciclo de 1C/1C a 25°C en donde el rango de voltaje de carga y descarga era de 2,8 a 4,2 V. La prueba finalizó cuando la capacidad se atenuó al 80% de la capacidad específica de la primera descarga.

3.4 Prueba de efecto PTC

60 [0086] La batería secundaria se cargó completamente al voltaje de corte de carga con una corriente de 1 C, y luego se cargó con un voltaje constante hasta que la corriente se redujo a 0.05 C. Después de eso, se terminó la carga y se probó la resistencia de CC de la batería (descarga de corriente de 4 C durante 10 s). Luego, el núcleo de la batería se colocó a 130°C durante 1 h, seguido de la prueba de la resistencia de CC y el cálculo de la tasa de crecimiento de la resistencia de CC. Luego, el núcleo de la batería se colocó a 130°C durante 2 h, seguido de la prueba de la resistencia de CC y el cálculo de la tasa de crecimiento de la resistencia de CC.

4. Resultados de la prueba

4.1 Efecto protector (efecto PTC) de revestimiento de seguridad y el efecto del revestimiento de seguridad en rendimientos de batería

[0087] Con el fin de verificar el efecto protector de la presente invención, el revestimiento de seguridad correspondiente, la placa de electrodo positivo, la placa de electrodo negativo y la batería se prepararon con los materiales y cantidades específicos enumerados en la Tabla 1-1 a continuación de acuerdo con los métodos y procedimientos descritos en "1. Preparación del revestimiento de seguridad", y se probaron de acuerdo con el método especificado en "Pruebas de rendimiento de la batería". Para garantizar la precisión de los datos, se prepararon 4 muestras para cada batería (10 muestras para la prueba de punción) y se analizaron de forma independiente. Los resultados finales de la prueba se promediaron y se muestran en la Tabla 1-2 y la Tabla 1-3.

[0088] En la prueba, el electrodo convencional CPlaca P y el electrodo convencional CPlaca N se prepararon con el método de "1.3 Preparación de la placa de electrodo positivo convencional y la placa de electrodo negativo convencional"; las otras placas de electrodos, en lo sucesivo abreviadas como Placa **, se prepararon con el método de "1.2 Preparación de placa de electrodo positivo y placa de electrodo negativo con revestimiento de seguridad" en donde el material de revestimiento de seguridad se especificó en la siguiente tabla.

Tabla 1-1: Composiciones de placas de electrodos

	electrodo	Materiales activos	Composición del revestimiento de seguridad						
			Matriz de polímero		Materiales conductores		Rellenos inorgánicos		Espesor H (μm)
			material	% en peso	material	% en peso	material	% en peso	
CPlaca P	P	NCM811	/	/	/	/	/	/	/
CPlaca N	N	Grafito	/	/	/	/	/	/	/
Placa CP	P	NCM811	PVDF	90	SP	10	/	/	20
Placa 1	P	NCM811	PVDC	35	SP	10	Alúmina	55	10
Placa 2	P	NCM811	PVDF	35	SP	10	LFP	55	3
Placa 3	N	Grafito	PVDF	35	SP	10	Alúmina	55	20
Nota: en la presente invención, la placa CP se refiere a una placa de control. Las placas 1-3 no están de acuerdo con la presente invención.									

Tabla 1-2: rendimientos de las baterías de iones de litio

Batería N°	Positivo	Negativo	Prueba de punción
B1	CPlaca P	CPlaca N	10 fallos
B2	Placa CP	CPlaca N	2 pases y 8 fallos
B3	Placa 1	CPlaca N	10 pases
B4	Placa 2	CPlaca N	10 pases
B5	CPlaca P	Placa 3	10 pases

Tabla 1-3: rendimientos de las baterías de iones de litio

Batería N°	Positivo	Negativo	Tasa de crecimiento de resistencia DC a 130°C, 1h	Tasa de crecimiento de la resistencia DC a 130°C, 2h
B2	Placa CP	CPlaca N	20%	30%
B4	Placa 2	CPlaca N	1200%	1500%
B5	CPlaca P	Placa 3	1000%	1100%

[0089] Los datos de la Tabla 1-1, Tabla 1-2 y Tabla 1-3 demostraron que la placa de electrodo de la presente invención podría mejorar en gran medida el rendimiento de punción de la batería con aguja y la adición del relleno inorgánico podrían mejorar significativamente la tasa de crecimiento de la resistencia a CC de la batería a alta temperatura, mejorando así la tasa de aprobación de la prueba de punción con aguja de la batería.

4.2 Efecto del contenido de componentes en el revestimiento de seguridad

[0090] Con el fin de estudiar el efecto del contenido de componente de revestimiento de seguridad, el revestimiento de seguridad correspondiente, placa de electrodo positivo, la placa de electrodo negativo y la batería se prepararon con los materiales específicos y cantidades listadas en la Tabla 2-1 a continuación de acuerdo con los métodos y

procedimientos descritos en "1. Preparación del revestimiento de seguridad", y se probaron de acuerdo con el método especificado en "3. Pruebas de rendimiento de la batería". Para garantizar la precisión de los datos, se prepararon 4 muestras para cada batería (10 muestras para la prueba de punción) y se analizaron de forma independiente. Los resultados finales de la prueba se promediaron y se muestran en la Tabla 2-2.

Tabla 2-1: Composiciones de la placa de electrodos

	electrodo	Materiales activos	Composición del revestimiento de seguridad						Espesor H μm
			Matriz de polímero		Materiales conductores		Rellenos inorgánicos		
			material	% en peso	material	% en peso	material	% en peso	
Placa CP 2-1	P	NCM811	PVDF	75	SP	20	Alúmina	5	8
Placa 2-2	P	NCM811	PVDF	75	SP	15	Alúmina	10	8
Placa 2-3	P	NCM811	PVDF	75	SP	10	Alúmina	15	8
Placa 2-4	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	Alúmina	30	8
Placa 2-5	P	NCM811	PVDF	60	SP	8	Alúmina	32	8
Placa 2-6	P	NCM811	PVDF	55	SP	15	Alúmina	30	8
Placa 2-7	P	NCM811	PVDF	50	SP	25	Alúmina	25	8
Placa 2-8	P	NCM811	PVDF	40	SP	15	Alúmina	45	8
Placa 2-9	P	NCM811	PVDF	35	SP	5	Alúmina	60	8
Placa CP 2-10	P	NCM811	PVDF	25	SP	5	Alúmina	70	8
Las placas 2-2 a 2-9 no están de acuerdo con la presente invención.									

Tabla 2-2: rendimientos de las baterías de iones de litio

Batería N°	Positivo	Negativo	Prueba de punción	Ciclo de vida
B6	Placa CP 2-1	CPlaca N	5 fallos, 5 pases	2502
B7	Placa 2-2	CPlaca N	10 pases	2351
B8	Placa 2-3	CPlaca N	10 pases	2205
B9	Placa 2-4	CPlaca N	10 pases	2251
B10	Placa 2-5	CPlaca N	10 pases	2000
B11	Placa 2-6	CPlaca N	10 pases	2408
B12	Placa 2-7	CPlaca N	10 pases	2707
B13	Placa 2-8	CPlaca N	10 pases	2355
B14	Placa 2-9	CPlaca N	10 pases	1800
B15	Placa CP 2-10	CPlaca N	4 fallos, 6 pases	1715

[0091] Los datos de la Tabla 2-1 y Tabla 2-2 demostraron que: (1) si el contenido de relleno inorgánico era demasiado bajo, el efecto de PTC del revestimiento de seguridad no se pudo ejercer completamente, por lo que el rendimiento de seguridad de la batería no se pudo mejorar por completo; y si el contenido de relleno inorgánico era demasiado alto, el contenido de la matriz polimérica era demasiado bajo y el efecto PTC del revestimiento de seguridad tampoco podía ejercerse eficazmente. (2) El material conductor tuvo una gran influencia en la resistencia interna y la polarización de la batería, afectando así el ciclo de vida de la batería. Cuanto mayor era el contenido de material conductor, menor era la resistencia interna y la polarización de la batería, y mejor era el ciclo de vida.

[0092] Después de la realización de experimentos, se encontró que el intervalo de contenido adecuado de cada componente del revestimiento de seguridad fue el siguiente: el porcentaje en peso de la matriz de polímero fue de 35% en peso a 75% en peso; el porcentaje en peso del material conductor fue del 5% en peso al 25% en peso; y el porcentaje en peso del relleno inorgánico fue del 10% en peso al 60% en peso.

[0093] Mientras que el contenido de cada componente del revestimiento de seguridad estaba dentro del intervalo anterior, podría lograrse el efecto de mejora de la seguridad y prestaciones eléctricas (por ejemplo, el rendimiento del ciclo) de la batería.

4.3 Efecto del relleno inorgánico en rendimientos de batería

[0094] Con el fin de un estudio más el efecto de la propiedad de material de revestimiento de la seguridad en las actuaciones de la placa y de la batería, el revestimiento de seguridad correspondiente, la placa de electrodo positivo, la placa de electrodo negativo y la batería se prepararon con los materiales y cantidades específicos enumerados en

la Tabla 3-1 a continuación de acuerdo con los métodos y procedimientos descritos en "1. Preparación del revestimiento de seguridad", y se probaron de acuerdo con el método especificado en "Pruebas de rendimiento de la batería". Para garantizar la precisión de los datos, se prepararon 4 muestras para cada batería (10 muestras para la prueba de punción) y se analizaron de forma independiente. Se promediaron los resultados finales de la prueba que se muestran en la Tabla 3-2.

5

10

Tabla 2-1: Composiciones de la placa del electrodo y propiedad del material
Composición del revestimiento de seguridad y propiedad del material.

Composición del revestimiento de seguridad y propiedad del material.												
	electrodo	Materiales activos	Matriz de polímero		Materiales conductores		Rellenos inorgánicos			Espesor H		
			material	% en peso	material	% en peso	Material	% peso	encondutividad (S/m)	(µm)		
Placa 2-11	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	LFP	30	10 ⁻⁶	30	8	
Placa 2-12	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	LFP/C	30	10 ⁻³	30	8	
Placa 2-13	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	LCO	30	0,5	30	8	
Placa 2-14	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	Li4Ti5O12/C	30	8	30	8	
Placa 2-15	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	LCO/C	30	50	30	8	
Placa 2-16	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	LCO/C	30	100	30	8	
La placa 2-11 no está de acuerdo con la presente invención.												

Tabla 2-2: rendimientos de las baterías de iones de litio

Batería N°	Positivo	Negativo	Prueba de punción	Ciclo de vida
B16	Placa 2-11	CPlaca N	10 pases	2109
B17	Placa 2-12	CPlaca N	10 pases	2204
B18	Placa 2-13	CPlaca N	10 pases	2251
B19	Placa 2-14	CPlaca N	10 pases	2294
B20	Placa 2-15	CPlaca N	10 pases	2316
B21	Placa 2-16	CPlaca N	10 pases	2407

[0095] Los datos de la Tabla 3-1 y Tabla 3-2 demostraron que la conductividad del relleno inorgánico tenía una cierta influencia sobre la resistencia interna de la placa y la batería. Cuanto mayor sea la conductividad, menor será la resistencia interna y la polarización, y mejor será el rendimiento del ciclo de la batería. Además, se encontró que cuando la conductividad σ satisfacía la relación de $10^{-3} \text{ S/m} \leq \sigma \leq 10^2 \text{ S/m}$, la seguridad de la batería y el rendimiento eléctrico eran muy buenos y el rendimiento general de la batería era óptimo.

4.4 Efecto del tamaño de partículas de rellenos inorgánicos en rendimientos de batería

[0096] Con el fin de un estudio más el efecto de la propiedad de material de revestimiento de seguridad en el rendimiento de placa y batería, el revestimiento de seguridad correspondiente, la placa de electrodo positivo, la placa de electrodo negativo y la batería se prepararon con los materiales específicos y las cantidades enumeradas en la Tabla 4-1 a continuación de acuerdo con los métodos y procedimientos descritos en "1. Preparación del revestimiento de seguridad", y se probaron de acuerdo con el método especificado en "Pruebas de rendimiento de la batería". Para garantizar la precisión de los datos, se prepararon 4 muestras para cada batería (10 muestras para la prueba de punción) y se analizaron de forma independiente. Se promediaron los resultados finales de la prueba, que se muestran en la Tabla 4-2.

Tabla 4-1: Composiciones de la placa del electrodo y propiedad del material

	electrodo	Materiales activos	Composición del revestimiento de seguridad y propiedad del material.						
			Matriz de polímero		Materiales conductores		Rellenos inorgánicos		Espesor H
			material	% en peso	material	% en peso	material	% en peso	Diámetro medio D (μm)
Placa 2-17	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	alúmina	30	100 nm
Placa 2-18	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	alúmina	30	1 μm
Placa 2-19	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	alúmina	30	3 μm
Placa 2-20	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	alúmina	30	6 μm
Placa 2-21	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	alúmina	30	8 μm
Placa 2-22	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	alúmina	30	10 μm
Las placas 2-17 a 2-22 no están de acuerdo con la presente invención.									

Tabla 4-2: resultado de rendimiento de la batería de iones de litio

Batería N°	Positivo	Negativo	Prueba de punción	Tasa de crecimiento de resistencia DC @ 130C, 1h
B22	Placa 2-17	CPlaca N	10 pases	300%
B23	Placa 2-18	CPlaca N	10 pases	800%
B24	Placa 2-19	CPlaca N	10 pases	1000%
B25	Placa 2-20	CPlaca N	10 pases	1200%
B26	Placa 2-21	CPlaca N	10 pases	1150%
B27	Placa 2-22	CPlaca N	10 pases	1180%

[0097] Los datos de la Tabla 4-1 y Tabla 4-2 demostraron que el tamaño de partícula del relleno inorgánico tuvo un efecto sobre la velocidad de respuesta PTC del revestimiento de seguridad. Cuanto mayor era el tamaño de partícula, mayor era la velocidad de respuesta de PTC. En el intervalo de prueba anterior de $100 \text{ nm} \leq D \leq 10 \text{ }\mu\text{m}$, la batería mostró un buen efecto PTC, y también se mejoró el rendimiento eléctrico, como el rendimiento del ciclo.

4.5 Efecto de la superficie específica de rellenos inorgánicos en rendimientos de batería

[0098] Con el fin de un estudio más el efecto de la propiedad de material de revestimiento de la seguridad en las actuaciones de la placa y la batería, el correspondiente revestimiento de seguridad, la placa de electrodo positivo, la placa de electrodo negativo y la batería se preparó con los materiales específicos y las cantidades que se enumeran en la Tabla 5-1 a continuación de acuerdo con los métodos y procedimientos descritos en "1. Preparación del revestimiento de seguridad", y se probaron de acuerdo con el método especificado en "3. Pruebas de rendimiento de la batería". Para garantizar la precisión de los datos, se prepararon 4 muestras para cada batería (10 muestras para la prueba de punción) y se analizaron de forma independiente. Se promediaron los resultados finales de la prueba, que se muestran en la Tabla 5-2.

Tabla 5-1: Composiciones de la placa del electrodo y propiedad del material

Composición del revestimiento de seguridad y propiedad del material.									
	electrodo	Materiales activos	Matriz de polímero		Materiales conductores		Rellenos inorgánicos		Espesor H (μm)
			material	% en peso	material	% en peso	material	% en BET peso (m^2/g)	
Placa 2-23	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	Alúmina/C	30 1000	8
Placa 2-24	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	Alúmina/C	30 450	8
Placa 2-25	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	Alúmina/C	30 300	8
Placa 2-26	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	Alúmina/C	30 260	8
Placa 2-27	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	Alúmina/C	30 170	8
Placa 2-28	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	Alúmina/C	30 80	8

Tabla 5-2: rendimientos de las baterías de iones de litio

Batería N°	Positivo	Negativo	Prueba de punción	Vida del ciclo (ciclos)
B28	Placa 2-23	CPlaca N	10 pases	1028
B28	Placa 2-23	CPlaca N	10 pases	1028
B29	Placa 2-24	CPlaca N	10 pases	2000
B30	Placa 2-25	CPlaca N	10 pases	2080
B31	Placa 2-26	CPlaca N	10 pases	2150
B32	Placa 2-27	CPlaca N	10 pases	2210
B33	Placa 2-28	CPlaca N	10 pases	2306

[0099] Los datos de las Tablas 5-1 y 5-2 demuestran que en el caso de que se redujera el área de superficie específica del relleno inorgánico, la reacción lateral fue menor y las prestaciones electroquímicas de la batería fueron mejores. La superficie específica del relleno inorgánico fue preferiblemente $\leq 500 \text{ m}^2/\text{g}$.

4.6 Efecto de la dureza de los rellenos inorgánicos sobre el rendimiento de la batería

[0100] Para estudiar más a fondo el efecto de la propiedad del material de revestimiento de seguridad en el rendimiento de la placa y la batería, se utilizaron el revestimiento de seguridad correspondiente, la placa de electrodo positivo, la placa de electrodo negativo y la batería se prepararon con los materiales específicos y las cantidades enumeradas en la Tabla 6-1 a continuación de acuerdo con los métodos y procedimientos descritos en "1. Preparación del revestimiento de seguridad", y se probaron de acuerdo con el método especificado en "3. Pruebas de rendimiento de la batería". Para garantizar la precisión de los datos, se prepararon 4 muestras para cada batería (10 muestras para la prueba de punción) y se analizaron de forma independiente. Se promediaron los resultados finales de la prueba, que se muestran en la Tabla 6-2.

Tabla 6-1: Composición de la placa de electrodo y propiedad del material

	electrodo	Materiales activos	Composición del revestimiento de seguridad y propiedad del material							
			Matriz de polímero		Materiales conductores		Rellenos inorgánicos			Espesor H (μm)
			material	% en peso	material	% en peso	material	% en peso	dureza (MPa)	
Placa 2-29	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	Sb ₂ S ₂ O	30	45	8
Placa 2-30	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	Li ₂ /C ₄ Ti ₅ O ₁	30	300	8
Placa 2-31	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	LFP/C	30	640	8
Placa 2-32	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	LCO	30	800	8
Placa 2-33	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	Alúmina	30	1200	8
Placa 2-34	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	Sic	30	1500	8

Las placas 2-29, 2-33 y 2-34 no están de acuerdo con la presente invención.

Tabla 6-2: rendimiento de la batería de iones de litio

Batería N°	Positivo	Negativo	Prueba de punción
B34	Placa 2-29	CPlaca N	6 fallos, 4 pases
B35	Placa 2-30	CPlaca N	10 pases
B36	Placa 2-31	CPlaca N	10 pases
B37	Placa 2-32	CPlaca N	10 pases
B38	Placa 2-33	CPlaca N	10 pases
B39	Placa 2-34	CPlaca N	10 pases

[0101] Los datos de la Tabla 6-1 y la Tabla 6-2 demostraron que el relleno inorgánico con alta dureza podrían ser más beneficiosos para garantizar que el revestimiento de seguridad no se deformó durante el proceso de compactación de la pieza polar. Por lo tanto, el revestimiento de seguridad PTC podría ser más eficaz para mejorar la seguridad de la batería. La dureza de la carga fue preferiblemente superior a 150 MPa. La dureza dentro de este rango maximizó el rendimiento del revestimiento de seguridad de la presente invención para optimizar el rendimiento general de la

batería.

4.7 Efecto de los tipos de rellenos inorgánicos en el rendimiento de la batería

[0102] Para estudiar más a fondo el efecto de la propiedad del material de revestimiento de seguridad en el rendimiento de la placa y la batería, se utilizaron el revestimiento de seguridad correspondiente, la placa de electrodo positivo, la placa de electrodo negativo y la batería se prepararon con los materiales específicos y las cantidades enumeradas en la Tabla 7-1 a continuación de acuerdo con los métodos y procedimientos descritos en "1. Preparación del revestimiento de seguridad", y se probaron de acuerdo con el método especificado en "3. Pruebas de rendimiento de la batería". Para garantizar la precisión de los datos, se prepararon 4 muestras para cada batería (10 muestras para la prueba de punción) y se analizaron de forma independiente. Se promediaron los resultados finales de la prueba, que se muestra en la Tabla 7-2.

Tabla 7-1: Composiciones de la placa de electrodos

	electrodo	Materiales activos	Composición del revestimiento de seguridad						
			Matriz de polímero		Materiales conductores		Rellenos inorgánicos		Espesor H μm
			material	% en peso	material	% en peso	material	% en peso	
Placa 2-35	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	Alúmina	30	8
Placa 2-36	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	LCO	30	8
Placa 2-37	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	LFP	30	8
Placa 2-38	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	LFP/C	30	8
Placa 2-39	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	30	8
Placa 2-40	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ /C	30	8
Las placas 2-35, 2-37 y 2-39 no están de acuerdo con la presente invención.									

Tabla 7-2: rendimientos de las baterías de iones de litio

Batería N°	Positivo	Negativo	Prueba de punción	Sobrecarga
B40	Placa 2-35	CPlaca N	10 pases	10 fallos
B41	Placa 2-36	CPlaca N	10 pases	10 pases
B42	Placa 2-37	CPlaca N	10 pases	10 pases
B43	Placa 2-38	CPlaca N	10 pases	10 pases
B44	Placa 2-39	CPlaca N	10 pases	10 pases
B45	Placa 2-40	CPlaca N	10 pases	10 pases

[0103] Los datos de las Tablas 7-1 y 7-2 demostraron que los materiales electroquímicamente activos podrían mejorar significativamente la seguridad de sobrecarga de la batería en relación con otros materiales tales como alúmina.

4.8 Efecto de los tipos de rellenos inorgánicos en los rendimientos de la batería

[0104] Para estudiar más a fondo el efecto del material seleccionado en el rendimiento de la placa y la batería, se prepararon el revestimiento de seguridad correspondiente, la placa del electrodo positivo, la placa del electrodo negativo y la batería con los materiales y cantidades enumerados en la Tabla 8-1 a continuación de acuerdo con los métodos y procedimientos descritos en "1. Preparación del revestimiento de seguridad", y se probaron de acuerdo con el método especificado en "3. Pruebas de rendimiento de la batería". Para garantizar la precisión de los datos, se prepararon 4 muestras para cada batería (10 muestras para la prueba de punción) y se analizaron de forma independiente. Se promediaron los resultados finales de la prueba, que se muestran en la Tabla 8-2.

Tabla 8-1: Composiciones de la placa del electrodo

	electrodo	Materiales activos	Composición del revestimiento de seguridad							
			Matriz de polímero		Materiales conductores		Rellenos inorgánicos			Espesor H (μm)
			material	% en peso	material	% en peso	material	% en peso	Contenido de carbono (% en peso)	
Placa 2-41	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	Alúmina	30	/	8
Placa 2-42	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	LFP	30	/	8
Placa 2-43	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	LFP/C	30	1	8
Placa 2-44	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	LFP/C	30	2	8
Placa 2-45	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	LFP/C	30	3	8
Placa 2-46	P	NCM811	PVDF	60	SP	10	Li/C 4 Ti 5 O 12	30	5	8
Las placas 2-41 y 2-42 no están de acuerdo con la presente invención										

Tabla 8-2: rendimientos de las baterías de iones de litio

Batería Nº	Positivo	Negativo	Prueba de punción	sobrecarga	Prueba de ciclo (ciclos)
B46	Placa 2-41	CPlaca N	10 pases	10 fallos	2200
B47	Placa 2-42	CPlaca N	10 pases	10 pases	2300
B48	Placa 2-43	CPlaca N	10 pases	10 pases	2500
B49	Placa 2-44	CPlaca N	10 pases	10 pases	2700
B50	Placa 2-45	CPlaca N	10 pases	10 pases	2900
B51	Placa 2-46	CPlaca N	10 pases	10 pases	3000

[0105] Los datos en las Tablas 8-1 y 8-2 demostraron que los materiales electroquímicamente activos podrían mejorar significativamente el rendimiento de seguridad de sobrecarga de baterías en comparación con otros materiales (tales como alúmina). Además, los materiales electroquímicamente activos modificados con revestimiento de carbono también podrían mejorar el ciclo de vida de las baterías.

[0106] Los expertos en la técnica entenderán que los ejemplos de aplicación anteriores del revestimiento de seguridad de la presente invención solo se ejemplifican para su uso en una batería de litio, pero el revestimiento de seguridad de la presente invención también se puede aplicar a otros tipos de baterías o dispositivos electroquímicos, y aún pueden producir un buen efecto técnico de la presente invención. Los expertos en la técnica entenderán que en una batería o un dispositivo electroquímico, el revestimiento de seguridad de la presente invención se puede usar para una placa de electrodo positivo, una placa de electrodo negativo o tanto una placa de electrodo positivo como una placa de electrodo negativo, las cuales pueden funcionar como un efecto protector eficaz.

[0107] Será evidente para los expertos en la técnica que la presente solicitud puede ser modificada y variada de acuerdo con las enseñanzas anteriores. Por consiguiente, la presente solicitud no se limita a las realizaciones específicas divulgadas y descritas anteriormente, y se pretende que las modificaciones y variaciones de la presente solicitud estén incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones de la presente solicitud. Además, aunque se usa alguna terminología específica en esta memoria descriptiva, estos términos son solo por conveniencia de ilustración y no pretenden limitar la presente solicitud de ninguna manera.

REIVINDICACIONES

1. Una placa de electrodo que comprende un colector de corriente (10), una capa de material activo de electrodo (14) y un revestimiento de seguridad (12) dispuesto entre el colector de corriente (10) y la capa de material activo de electrodo (14), el revestimiento de seguridad (12) que comprende una matriz polimérica, un material conductor y un relleno inorgánico en donde la matriz polimérica es una matriz polimérica de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada, en donde, basado en el peso total del revestimiento de seguridad, el porcentaje en peso de la matriz polimérica es del 35% en peso al 75% en peso; el porcentaje en peso del material conductor es del 5% en peso al 25% en peso; y el porcentaje en peso del relleno inorgánico es de 10% en peso a 60% en peso,
caracterizado porque el relleno inorgánico tiene una conductividad σ que satisface $10^{-3} \text{ S/m} \leq \sigma \leq 10^2 \text{ S/m}$.
2. La placa de electrodo según la reivindicación 1, en donde la matriz polimérica se selecciona entre al menos uno de fluoruro de polivinilideno (PVDF), PVDF modificado con ácido carboxílico, PVDF modificado con ácido acrílico, copolímero de PVDF, cloruro de polivinilideno (PVDC), PVDC modificado con ácido carboxílico, PVDC modificado con ácido acrílico y copolímero de PVDC.
3. La placa de electrodo según la reivindicación 1, en donde el material conductor se selecciona de al menos uno de un material conductor a base de carbono, un material metálico conductor y un material polímero conductor, en donde el material conductor a base de carbono se selecciona de al menos uno de entre negro de humo conductor, negro de acetileno, grafito, grafeno, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono; el material metálico conductor se selecciona de al menos uno de polvo de Al, polvo de Ni y polvo de oro; y el material polimérico conductor se selecciona entre al menos uno de politiofeno conductor, polipirrol conductor y polianilina conductora.
4. La placa de electrodo según la reivindicación 1, en donde el relleno inorgánico se selecciona de al menos uno de entre óxido de cobalto de litio, óxido de cobalto de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, óxido de cobalto de manganeso de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, óxido de aluminio y manganeso de níquel de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, fosfato de hierro y litio modificado con revestimiento de carbono conductor, fosfato de vanadio de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, fosfato de cobalto de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, de de manganeso de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, silicato de hierro de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, vanadio de silicato de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, silicato de cobalto de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, silicato de manganeso de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, óxido de manganeso de litio de espinela modificado con revestimiento de carbono conductor, óxido de manganeso de níquel de litio espinela modificado con revestimiento de carbono conductor, titanato de litio modificado con revestimiento de carbono conductor.
5. La placa de electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el relleno inorgánico tiene una microdureza de más de 150 Mpa.
6. Placa de electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el relleno inorgánico tiene una superficie específica (BET) de no más de 500 m²/g.
7. Placa de electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el relleno inorgánico tiene un diámetro medio de partícula D de $100 \text{ nm} \leq D \leq 10 \text{ }\mu\text{m}$.
8. Placa de electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el revestimiento de seguridad tiene un espesor H de $1 \text{ }\mu\text{m} \leq H \leq 20 \text{ }\mu\text{m}$.
9. La placa de electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el porcentaje en peso de la matriz polimérica es de 50% en peso a 75% en peso; el porcentaje en peso del material conductor es del 5% en peso al 15% en peso; y el porcentaje en peso del relleno inorgánico es del 15% en peso al 45% en peso.
10. La placa de electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el revestimiento de seguridad consiste esencialmente en la matriz polimérica, el material eléctricamente conductor y el relleno inorgánico.
11. La placa de electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que es una placa de electrodo positivo.
12. La placa de electrodo según la reivindicación 11, en donde el relleno inorgánico se selecciona de al menos uno de óxido de cobalto de litio, óxido de cobalto de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, óxido de cobalto de manganeso de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, óxido de aluminio y manganeso de níquel de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, fosfato de hierro y litio modificado con revestimiento de carbono conductor, fosfato de vanadio de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, fosfato de cobalto de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, fosfato de manganeso de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, silicato de hierro de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, vanadio de silicato de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, silicato de cobalto de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, silicato de manganeso de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, óxido de

manganeso de litio de espinela modificado con revestimiento de carbono conductor, óxido de manganeso de litio de níquel de espinela modificado con revestimiento de carbono conductor, titanato de litio modificado con revestimiento de carbono conductor.

- 5 **13.** Un dispositivo electroquímico que comprende una placa de electrodo positivo y una placa de electrodo negativo en donde la placa de electrodo positivo y/o la placa de electrodo negativo es la placa de electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, y el dispositivo electroquímico es un condensador, una batería primaria o una batería secundaria.
- 10 **14.** Un revestimiento de seguridad para una placa de electrodo, que comprende: una matriz de polímero, un material conductor y un relleno inorgánico, en donde la matriz de polímero es una matriz de polímero de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada, y en donde, basado en el peso total del revestimiento, el porcentaje en peso de la matriz polimérica es de 35% en peso a 75 % en peso; el porcentaje en peso del material conductor es del 5% en peso al 25% en peso; y el porcentaje en peso del relleno inorgánico es de 10% en peso a 60% en peso, y
- 15 **se caracteriza porque** el relleno inorgánico tiene una conductividad σ que satisface $10^{-3} \text{ S/m} \leq \sigma \leq 10^2 \text{ S/m}$.

20

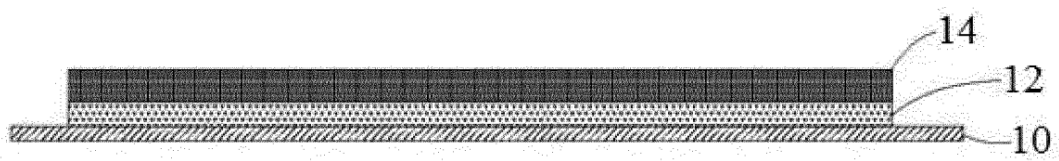


Fig. 1