

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 868 078**

51 Int. Cl.:

**H01C 7/02** (2006.01)  
**H01M 10/42** (2006.01)  
**H01G 11/06** (2013.01)  
**H01G 11/28** (2013.01)  
**H01M 10/65** (2014.01)  
**H01G 11/18** (2013.01)  
**H01M 4/04** (2006.01)  
**H01M 4/13** (2010.01)  
**H01M 4/36** (2006.01)  
**H01M 4/62** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2018** **E 20164360 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.04.2021** **EP 3690900**

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

30 Prioridad:

**08.11.2017 CN 201711091766**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.10.2021**

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:

**LI, ZHENHUA;**  
**JIN, HAIZU y**  
**LI, XING**

74 Agente/Representante:

**IZQUIERDO BLANCO, María Alicia**

**ES 2 868 078 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 recubrimiento de seguridad

5 **CAMPO TÉCNICO**

[0001] Esta solicitud se refiere al campo de la tecnología electroquímica, y más particularmente, a una placa de electrodo 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] Una gran cantidad de resultados experimentales muestran que el cortocircuito interno de la batería de iones de litio es la causa básica del peligro de 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 una cierta temperatura, su resistividad aumenta rápidamente de manera escalonada.

[0004] En el estudio de la utilización de las características de los materiales de PTC para mejorar el rendimiento de seguridad de litio-ion 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 de electrodos sea grande e incluso destruya la trayectoria conductora de toda la capa de material activo de electrodos. 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 de electrodos afecta negativamente al rendimiento electroquímico de la batería.

[0005] Sin embargo, otros estudios han proporcionado una capa separada de material de PTC (recubrimiento 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 de electrodos aumenta o incluso se interrumpe el suministro de energía, logrando así el efecto de seguridad de evitar 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 parte superior de la capa de material activo, que no solo destruye el efecto PTC de la capa 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 aprieta fácilmente hasta el borde y, por lo tanto, la capa de material activo de electrodos 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 para mejorar considerablemente el rendimiento de la capa de material PTC, tal como la velocidad de respuesta, el efecto de la corriente de bloqueo, y similares.

[0006] El documento US-A-2017/309970 describe un método de fabricación de un electrodo de batería secundaria que contiene un material de coeficiente de temperatura positivo (PTC), incluyendo el método (a) la aplicación de la primera suspensión que incluye una primera mezcla y un disolvente mezclado entre sí para una superficie de un colector de corriente plano para generar un material PTC después del secado, (b) aplicar una segunda lechada que incluye una segunda mezcla, que incluye un material activo en los electrodos, y un disolvente mezclado entre sí a la primera lechada aplicada al colector de corriente, que está en un estado no seco, y (c) secar la primera suspensión y la segunda suspensión aplicada al colector de corriente.

[0007] El documento US-A-2016/233667 describe un dispositivo de protección contra sobrecorriente que incluye dos láminas metálicas y una capa de material PTC laminada entre ellas. La capa de material PTC tiene una resistividad volumétrica entre aproximadamente  $0,07 \Omega\text{-cm}$  y  $0,45 \Omega\text{-cm}$ . La capa de material PTC comprende un polímero cristalino y un primer y un segundo relleno conductor disperso en el mismo. El primer relleno conductor es polvo de negro de humo. El segundo relleno conductor se selecciona del grupo que consiste en polvo metálico y polvo cerámico conductor y tiene una resistividad volumétrica menor de  $0,1 \Omega\text{-cm}$ . La relación de peso del segundo relleno conductor al primer relleno conductor es menor que 4. El salto de resistencia  $R300/R_i$  del dispositivo de protección contra sobrecorriente está en el intervalo de 1,5 a 5, donde  $R_i$  es una resistencia inicial y  $R300$  es una resistencia después de disparar 300 veces.

[0008] El documento CN-A-102 344 598 describe un material de calentamiento eléctrico de coeficiente de temperatura

positivo (PTC) compuesto de polímero-nanotubos de carbono-negro de carbono autorregulador de temperatura. El material de calentamiento eléctrico PTC compuesto de polímero-nanotubos de carbono-negro de carbón autorregulador de temperatura tiene coeficientes de temperatura positivos y alta intensidad de PTC. El material de calentamiento eléctrico PTC compuesto de polímero-nanotubos de carbono-negro de carbón autorregulador de temperatura comprende: en peso, 35 a 75% de uno o más de polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-acrilato de etilo, buna de caucho de nitrilo, resinas epoxi y fluoruro de polivinilideno, 15 a 55% de negro de humo y nanotubos de carbono, 3 a 12% de un material de relleno inorgánico y del 0,02 al 0,1% de un antioxidante. Las materias primas anteriores se mezclan, luego se someten a moldeo por procesamiento mediante una extrusora de doble tornillo o banbury, y se someten a reticulación por radiación para formar el material de calentamiento eléctrico PTC compuesto de polímero-nanotubos de carbono-negro de carbón autorregulador de temperatura con alta intensidad de PTC.

[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 (p. ej., el rendimiento del ciclo), que son capaces de resolver los problemas anteriores.

## SUMARIO

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

[0011] Otro objeto de esta aplicación 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 esta aplicación es proporcionar una placa de electrodo y un dispositivo electroquímico adecuado para la producción en masa y la aplicación con excelentes actuaciones tales como la buena eficacia de la seguridad, el rendimiento eléctrico mejorado (p. ej., el rendimiento del ciclo), y la facilidad de procesamiento.

[0013] Esta aplicación proporciona una placa de electrodo que comprende un colector de corriente, una capa de material activo en los electrodos y un recubrimiento de seguridad dispuesto entre el colector de corriente y la capa de material activo en los electrodos, en el que el recubrimiento de seguridad comprende una matriz de polímero, un material conductor y un relleno inorgánico, en el que la cantidad de otros componentes es menor o igual al 3% en peso y en el que la matriz de polímero es una matriz de polímero de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada, en el que, basado en el peso total del recubrimiento de seguridad, el porcentaje en peso de la matriz de polímero es del 35% en peso al 75% en peso; y el porcentaje en peso de la carga inorgánica es del 10% en peso al 60% en peso.

[0014] Esta solicitud también proporciona un dispositivo electroquímico que comprende la placa de electrodo de esta aplicación, que es preferiblemente un condensador, una batería primaria o una batería secundaria.

[0015] Esta solicitud también proporciona un recubrimiento de seguridad útil para una placa de electrodo, que comprende: una matriz de polímero, un material conductor y una carga inorgánica, en el que la cantidad de otros componentes es de menos de o igual a 3% en peso y en el que la matriz de polímero es matriz de polímero de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada, y en el que, basado en el peso total del recubrimiento de seguridad, el porcentaje en peso de la matriz de polímero es de 35% en peso a 75% en peso; y el porcentaje en peso de la carga inorgánica es del 10% en peso al 60% en peso.

## DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0016] La placa de electrodos, el dispositivo electroquímico y los efectos beneficiosos de esta aplicación se describirán en detalle a continuación con referencia a los dibujos adjuntos y formas de realización específicas.

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

## DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0018] Esta solicitud describe una placa de electrodo que comprende un colector de corriente, una capa de material activo en los electrodos y un recubrimiento de seguridad dispuesto entre el colector de corriente y la capa de material activo en los electrodos, en el que el recubrimiento de seguridad comprende la 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 la placa de electrodo positivo preferida debido a que 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 en los electrodos en la placa de electrodo de esta aplicación es una capa de material activo positivo; y como placa de electrodo negativo, la capa de material activo en los electrodos en la placa de electrodo de esta aplicación 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 esta solicitud, en la que 10 - un colector de corriente, 14 - una capa de material activo positivo, 12 - un recubrimiento de seguridad (es decir, recubrimiento de seguridad PTC).

5 **[0020]** Es fácil entender que la Fig. 1 sólo muestra la realización en la que el recubrimiento 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 recubrimiento de seguridad PTC 12 y la capa de material activo positivo 14 puede estar dispuesta a ambos lados del colector 10 de corriente positiva en otras realizaciones.

10 **[0021]** En esta aplicación, la poliolefina fluorada y/o la poliolefina clorada como la matriz de polímero de recubrimiento 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 la poliolefina clorada pueden seleccionarse 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 mezcla de los mismos.

15 **[0022]** En el recubrimiento convencional que tiene el efecto PTC para su uso en baterías, polietileno, polipropileno o copolímero de etileno 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 recubrimiento 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 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 recubrimientos 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 recubrimiento. Algunas solicitudes de patente como CN105594019A y CN106558676A también mencionan que el propio PVDF 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 del párrafo [0071] de CN104823313A establecen claramente que el PVDF no es adecuado para su uso como material de matriz PTC.

20 **[0023]** En esta aplicación, el recubrimiento de seguridad dispuesto entre el colector de corriente y la capa de material activo en los electrodos puede funcionar como una capa de termistor PTC mediante el uso de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada como un polímero de material de matriz. 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 recubrimiento de seguridad. La cantidad es mucho mayor que la cantidad de poliolefina fluorada o poliolefina clorada (p. ej., PVDF) que se usa típicamente como aglutinante en las capas de termistor PTC anteriores.

25 **[0024]** En esta aplicación, el material de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada funciona realmente, tanto como una matriz de PTC como como un aglutinante, lo que evita la influencia en la adhesión del recubrimiento, la velocidad de respuesta, y la temperatura de respuesta del efecto PTC debido a la diferencia entre el aglutinante y el material de la matriz PTC.

30 **[0025]** En segundo lugar, el recubrimiento de seguridad compuesto de poliolefina fluorada y/o material de poliolefina clorada y un material conductor pueden 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.

35 **[0026]** Además, la poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada tal como un material de matriz de polímero del recubrimiento de seguridad sirve como una matriz de PTC y un aglutinante, facilitando de este modo la preparación de un recubrimiento de seguridad más delgado sin afectar a la adherencia del recubrimiento de seguridad.

40 **[0027]** Además, el disolvente (tal como NMP o similares) o el electrolito en la capa de material activo en los electrodos en la capa superior del recubrimiento de seguridad puede tener un efecto adverso tal como disolución, inflamación y similares en el polímero de material del recubrimiento de seguridad. Para el recubrimiento de seguridad que contiene PVDF en una cantidad de aglutinante, la adhesión podría empeorar fácilmente debido al efecto anterior. Para el recubrimiento 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.

45 **[0028]** En la placa de electrodo de esta solicitud, 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 recubrimiento de seguridad. Si el contenido es demasiado pequeño, la matriz de polímero no puede garantizar que el recubrimiento 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 recubrimiento de seguridad. El porcentaje en peso de la matriz de polímero 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 esta aplicación, el recubrimiento de seguridad dispuesto entre el colector de corriente y la capa de material activo en los electrodos 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 el que 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 politiofeno conductor, polipirrol conductor y polianilina conductora. Los materiales conductores se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

**[0030]** El recubrimiento de seguridad de esta aplicación funciona de la siguiente manera. A una temperatura normal, el recubrimiento 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 la separación entre las partículas de los materiales conductores y, por lo tanto, la red conductora se bloquea parcialmente, de modo que la resistencia del recubrimiento 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 recubrimiento de seguridad. Por lo tanto, la cantidad de material conductor juega un papel clave en el efecto de la capa de PTC. En esta aplicación, 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 recubrimiento 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 similares, dependiendo del entorno de aplicación específico.

**[0032]** En esta aplicación, el recubrimiento de seguridad dispuesto entre el colector de corriente y la capa de material activo de electrodos comprende además una carga inorgánica. Se ha encontrado que cuando el recubrimiento de seguridad está libre de un relleno inorgánico, el solvente (como NMP o similar) o el electrolito de la capa de material activo de electrodos dispuesto sobre el recubrimiento de seguridad puede tener un efecto adverso como disolución, y similares en el material polimérico del recubrimiento de seguridad, de modo que el recubrimiento de seguridad se destruirá y, por tanto, se verá afectado el efecto PTC. Los inventores han descubierto que después de añadir el relleno inorgánico al recubrimiento de seguridad, el relleno inorgánico actúa como una sustancia barrera, lo que facilita la eliminación de los efectos adversos mencionados anteriormente, como disolución y hinchazón, y es ventajoso para estabilizar el recubrimiento de seguridad. Además, también se ha descubierto que la adición de la carga inorgánica también es ventajosa para garantizar que el recubrimiento 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 recubrimiento de seguridad esté dispuesto de manera estable entre el colector de corriente y la capa de material activo de electrodos, y evitar que el colector de corriente entre en contacto directo con la capa de material activo de electrodos, 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 recubrimiento de seguridad. El recubrimiento de seguridad funciona como se muestra a continuación. A temperatura normal, el recubrimiento 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 espacio entre las partículas de los materiales conductores y, por lo tanto, la red conductora se bloquea parcialmente, de modo que la resistencia del recubrimiento 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, generalmente la red conductora se recupera parcialmente, cuando el interior del recubrimiento de seguridad alcanza un equilibrio dinámico. Por lo tanto, después de alcanzar una cierta temperatura, por ejemplo, la temperatura de funcionamiento, la resistencia del recubrimiento 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 añade la carga inorgánica y se expande el volumen de los materiales de la matriz polimérica, la carga inorgánica 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 recubrimiento 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 recubrimiento de seguridad; si el contenido es demasiado grande, afectará el rendimiento PTC del recubrimiento de seguridad. El porcentaje en peso de la carga inorgánica es preferiblemente del 15% en peso al 45% en peso.

**[0035]** El relleno inorgánico puede funcionar como la estabilización del recubrimiento de seguridad desde los dos aspectos siguientes: (1) impedir el electrolito y el disolvente (tal como NMP, etc.) de la capa de material activo de los electrodos a partir de la disolución o hinchamiento del material de polímero del recubrimiento de seguridad; y (2) garantizar que el

recubrimiento de seguridad no se deforme fácilmente durante el proceso de compactación de la placa.

**[0036]** La carga inorgánica 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 material modificado por el recubrimiento de carbono conductor anterior, un material modificado por el recubrimiento de metal conductor anterior o un material modificado por el recubrimiento de polímero conductor anterior.

**[0037]** Por ejemplo, la carga inorgánica 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, níquel y manganeso, óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto, óxido de litio, níquel, manganeso y aluminio, fosfato de litio y hierro, 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 material modificado por el recubrimiento de carbono conductor anterior, un material modificado por el recubrimiento de metal conductor anterior o un material modificado por el recubrimiento de polímero conductor anterior.

**[0038]** Los inventores han encontrado que cuando se utiliza el recubrimiento de seguridad de esta solicitud de una placa de electrodo positivo, el uso de un electrodo positivo de material electroquímicamente activo o de carbón conductor recubrimiento de material modificado, metal conductor recubrimiento de material modificado o material modificado de recubrimiento de polímero conductor del material electroquímicamente activo del electrodo positivo como cargas inorgánicas tiene una ventaja particular. En este caso, además de la función mencionada anteriormente como estabilizar el recubrimiento de seguridad (es decir, impedir que el disolvente orgánico disuelva o hinche el material polimérico del recubrimiento de seguridad y garantizar que el recubrimiento de seguridad no se deforme fácilmente) y como mejorar el rendimiento, como la velocidad de respuesta y similar del recubrimiento de seguridad. En particular, el material electroquímicamente activo de electrodo positivo utilizado como carga inorgánica puede desempeñar además los dos papeles siguientes: (1) mejorar el rendimiento de sobrecarga de la batería. En el sistema de recubrimiento de seguridad PTC compuesto de 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 el red conductora a la temperatura de funcionamiento normal de la batería y, por tanto, aumenta el número de "sitios activos" en el recubrimiento de seguridad. En el proceso de sobrecarga, el material electroquímicamente activo se desmitificará, y el proceso de desrotación 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 con 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 recubrimiento de seguridad sobre el rendimiento electroquímico, como la capacidad de la batería a la temperatura de funcionamiento normal, puede reducirse al mínimo.

**[0039]** Un material electroquímicamente activo de electrodo positivo preferido particularmente 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 manganeso de litio y níquel, fosfato de litio-hierro, fosfato de vanadio de litio, fosfato de cobalto de litio, 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, litio y manganeso, óxido de espinela, litio, níquel y manganeso y titanato de litio. En particular, se prefiere un recubrimiento de carbono conductor modificado por encima del material electroquímicamente activo, tal como recubrimiento de carbono conductor óxido de cobalto de litio modificado, recubrimiento de carbono conductor óxido de cobalto de manganeso y níquel de litio modificado, recubrimiento de carbono conductor óxido de aluminio de manganeso y litio modificado, fosfato de hierro y litio modificado con recubrimiento de carbono conductor, fosfato de vanadio de litio modificado con recubrimiento de carbono conductor, fosfato de cobalto de litio modificado de recubrimiento de carbono conductor, fosfato de manganeso de litio modificado con recubrimiento de carbono conductor, silicato de hierro de litio modificado con recubrimiento de carbono conductor, silicato de litio vanadio modificado con recubrimiento de carbono conductor, silicato de cobalto de litio modificado con recubrimiento de carbono conductor, silicato de litio y manganeso modificado con recubrimiento de carbono conductor, óxido de manganeso de litio de espinela modificado con recubrimiento de carbono conductor, óxido de níquel-litio de espinela y manganeso modificado con recubrimiento de carbono conductor, titanato de litio modificado de recubrimiento de carbono conductor. Estos materiales electroquímicamente activos y los materiales electroquímicamente activos modificados con recubrimiento de carbono conductor son materiales comúnmente utilizados en la fabricación de baterías de litio, la mayoría de las cuales están disponibles comercialmente, donde el tipo de carbono conductor puede ser grafito, grafeno, negro de humo conductor, nanotubos de carbono o similares. Además, la conductividad de la carga inorgánica se puede ajustar ajustando el contenido del recubrimiento de carbono conductor.

**[0040]** Como una mejora adicional de esta solicitud, el diámetro de partícula D medio de las partículas de la carga inorgánica es  $100 \text{ nm} \leq D \leq 10 \text{ }\mu\text{m}$ , y preferentemente  $1 \text{ }\mu\text{m} \leq D \leq 6 \text{ }\mu\text{m}$ . Como se describió anteriormente, la carga inorgánica puede estabilizar el recubrimiento de seguridad impidiendo que el solvente orgánico (como NMP, electrolito,

etc.) cause efectos adversos como disolución e hinchamiento del material polimérico y asegurando que el recubrimiento de seguridad no se deforme fácilmente. Para ejercer el efecto anterior, el tamaño de partícula de la carga inorgánica tiene un intervalo preferible. Los inventores han descubierto que cuando el tamaño de partícula de la carga inorgánica es demasiado pequeño, aumenta el área superficial específica y aumenta la reacción secundaria; cuando el tamaño de partícula es demasiado grande, el espesor del recubrimiento de seguridad es demasiado grande y el espesor no es uniforme. Después de un gran número de experimentos, se encontró que la carga inorgánica tiene preferiblemente un diámetro medio de partícula  $D$  de  $100 \text{ nm} \leq D \leq 10 \text{ }\mu\text{m}$ , y preferiblemente  $1 \text{ }\mu\text{m} \leq D \leq 6 \text{ }\mu\text{m}$ . Además, cuando el diámetro de partícula de la carga inorgánica está en el intervalo anterior, el efecto de bloquear la red conductora por las partículas inorgánicas a alta temperatura también se puede mejorar, mejorando así el rendimiento, como la velocidad de respuesta del recubrimiento de seguridad.

**[0041]** Además de la matriz de polímero, material conductor, y carga inorgánica, el recubrimiento de seguridad empleado en esta aplicación también puede incluir otros materiales o componentes, tales como aglutinante para promover la adhesión entre el recubrimiento y el sustrato como el colector de corriente, y similares. Los expertos en la técnica pueden seleccionar otros aditivos de acuerdo con las necesidades reales.

**[0042]** Dado que el material de matriz de polímero utilizado en el recubrimiento de seguridad de esta aplicación tiene una buena adherencia en sí, en algunas realizaciones de esta aplicación, el recubrimiento de seguridad está sustancialmente libre de otro aglutinante del material de matriz polimérica. ("sustancialmente libre" significa que el contenido es  $\leq 3\%$ ,  $\leq 1\%$  o  $\leq 0,5\%$ ). En algunas realizaciones de esta aplicación, el recubrimiento de seguridad está sustancialmente libre de aglutinantes acuosos (p. ej., CMC, poliácridato, policarbonato, óxido de polietileno, caucho, poliuretano, carboximetilcelulosa de sodio, ácido poliacrílico, multipolímeros de acrilonitrilo, gelatina, quitosano, alginato de sodio, agentes de acoplamiento, cianoacrilatos, derivados de éter cíclico polimérico, derivados de hidroxilo de ciclodextrinas, etc.).

**[0043]** En algunas realizaciones, el recubrimiento de seguridad de esta aplicación puede consistir esencialmente en la matriz polimérica, el material conductor, y la carga inorgánica, es decir, que no contiene una cantidad significativa (p. ej., un contenido de  $\leq 3\%$ ,  $\leq 1\%$ , o  $\leq 0,5\%$ ) de otros componentes.

**[0044]** 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 del recubrimiento de seguridad en formas de realización diversas mencionadas de esta aplicación, se pueden combinar arbitrariamente y las formas de realización combinadas son todavía dentro del alcance de la invención y se consideran como parte de la descripción.

**[0045]** En esta aplicación, el espesor del recubrimiento  $H$  del recubrimiento de seguridad es no más de  $40 \text{ }\mu\text{m}$ , preferiblemente no más de  $25 \text{ }\mu\text{m}$ , más preferiblemente no más de  $20 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $15 \text{ }\mu\text{m}$  o  $10 \text{ }\mu\text{m}$ . El espesor del recubrimiento del recubrimiento de seguridad es mayor o igual a  $1 \text{ }\mu\text{m}$ , preferiblemente mayor o igual a  $2 \text{ }\mu\text{m}$ , y más preferiblemente mayor o igual a  $3 \text{ }\mu\text{m}$ . Si el grosor es demasiado pequeño, no es suficiente para garantizar que el recubrimiento de seguridad pueda mejorar 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.

**[0046]** En la placa de electrodo de esta solicitud, un recubrimiento de seguridad se aplica sobre el colector de corriente del electrodo. Para el colector actual, se pueden usar materiales comúnmente usados en la técnica, por ejemplo, escamas de metal o láminas metálicas tales como acero inoxidable, aluminio, cobre, titanio, etc.

**[0047]** En la placa de electrodo de esta aplicación, se proporciona una capa de material activo en los electrodos fuera del recubrimiento de seguridad. Para la placa de electrodo positivo, se usa una capa de material activo positivo; y para la placa de electrodo negativo, se usa una capa de material activo negativo.

**[0048]** A medida que la capa de material activo de electrodos positivo se usa en esta solicitud, diversas capas de material activo de electrodos positivo adecuadas para su uso en una batería de litio conocido en la técnica pueden ser seleccionadas, y el método de constitución y la preparación de los mismos son bien conocidos en la técnica. 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 conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, el material activo de electrodo positivo es un óxido de metal compuesto que contiene litio, por ejemplo uno o más de  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ , 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.

**[0049]** Cuando un electrodo positivo de material electroquímicamente activo o un material electroquímicamente activo de electrodo positivo modificado de recubrimiento se utiliza como una carga inorgánica para un recubrimiento de seguridad de una placa de electrodo positivo, el material electroquímicamente activo de electrodo positivo en la capa de recubrimiento de seguridad y el material activo electrodo positivo en la capa de materiales activos del electrodo positivo puede ser el mismo o diferente.

**[0050]** La capa de material activo de electrodo negativo utilizado en esta aplicación se puede seleccionar de diversas

capas de material activo de electrodo negativo en los electrodos adecuados para uso en baterías de litio conocidas en la técnica, y el método de constitución y preparación de los mismos son bien conocidos en la técnica. La capa de material activo de electrodo negativo contiene un material activo de electrodo negativo, y se pueden utilizar 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 carbono 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 óxido que contiene litio, un metal de litio o una aleación de litio y aluminio.

[0051] La presente solicitud también describe un dispositivo electroquímico que comprende la placa de electrodo de acuerdo con esta solicitud. 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 esta aplicación, los métodos de construcción y preparación de estos dispositivos electroquímicos son conocidos per se. El dispositivo electroquímico puede tener un rendimiento eléctrico y de seguridad mejorado (p. ej., rendimiento del ciclo) debido al uso de la placa de electrodo de esta aplicación. Además, dado que la placa de electrodo de esta aplicación es fácil de fabricar, el coste de fabricación del dispositivo electroquímico puede reducirse debido al uso de la placa de electrodo de esta aplicación.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0052] Con el fin de hacer más claros los objetos, las soluciones técnicas y los efectos técnicos beneficiosos de esta aplicación, esta aplicación se describirá en más detalle a continuación con referencia a las realizaciones. Sin embargo, debe entenderse que las realizaciones de esta solicitud no pretenden limitar la invención, y las realizaciones de la invención no se limitan a las realizaciones expuestas en el presente documento. Las condiciones experimentales no indicadas en los ejemplos pueden referirse a condiciones convencionales, o las condiciones recomendadas por el proveedor del material o el proveedor del equipo.

## REALIZACIONES EJEMPLARES

### [0053]

Forma de realización 1. Una placa de electrodo que comprende un colector de corriente, una capa de material activo en los electrodos y un recubrimiento de seguridad dispuesto entre el colector de corriente y la capa de material activo en los electrodos, en donde el recubrimiento de seguridad comprende una matriz de polímero, un material conductor y una carga inorgánica en la que la matriz polimérica es una matriz polimérica de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada, en la que, basado en el peso total del recubrimiento de seguridad, 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 de la carga inorgánica es del 10% en peso al 60% en peso; y el diámetro medio de partícula D de la carga inorgánica es  $100 \text{ nm} \leq D \leq 10 \text{ }\mu\text{m}$ .

Forma de realización 2. La placa de electrodo de acuerdo con la realización 1, en la que la matriz de polímero se selecciona de al menos uno de fluoruro de polivinilideno (PVDF), PVDF modificado con ácido carboxílico, PVDF modificado con ácido acrílico, cloruro de polivinilideno (PVDC), PVDC modificado con ácido carboxílico, PVDC modificado con ácido acrílico, copolímero de PVDF y copolímero de PVDC.

Forma de realización 3. La placa de electrodo según la realización 1, en la que 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 de al menos uno de politiofeno conductor, polipirrol conductor y polianilina conductora.

Forma de realización 4. La placa de electrodo según la realización 1, en la que la carga inorgánica se selecciona de al menos uno de entre un óxido metálico, un óxido no metálico, un carburo metálico, un carburo no metálico y una sal inorgánica, o al menos uno de un recubrimiento de carbono conductor modificado por encima del material, material anteriormente modificado con recubrimiento de metal conductor o un material anteriormente modificado con recubrimiento de polímero conductor.

Forma de realización 5. La placa de electrodo según la realización 4, en la que la carga inorgánica se selecciona 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 y níquel manganeso cobalto, óxido de litio y níquel manganeso aluminio, fosfato de hierro y litio, fosfato de litio y vanadio, fosfato de litio y cobalto, fosfato de litio manganeso, silicato de hierro y litio, silicato de litio y vanadio, silicato de cobalto de litio, silicato de litio y manganeso, titanato de litio o al menos uno de un material anteriormente modificado con recubrimiento de carbono conductor, material anteriormente modificado con recubrimiento de metal conductor o un material anteriormente modificado con recubrimiento de polímero conductor.

Forma de realización 6. La placa de electrodo según una cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en la que el recubrimiento de seguridad tiene un espesor  $H$  de  $1 \mu\text{m} \leq H \leq 20 \mu\text{m}$ , preferiblemente  $3 \mu\text{m} \leq H \leq 10 \mu\text{m}$ .

Forma de realización 7. La placa de electrodo según una cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en la que 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 de la carga inorgánica es del 15% en peso al 45% en peso.

Forma de realización 8. La placa de electrodo de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en la que el diámetro medio de partícula  $D$  de la carga inorgánica es  $1 \mu\text{m} \leq D \leq 6 \mu\text{m}$ .

Forma de realización 9. La placa de electrodo según una cualquiera de las realizaciones 1 a 8, en la que la placa es una placa de electrodo positivo.

Forma de realización 10. 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 realizaciones 1 a 8, y el dispositivo electroquímico es un condensador, una batería primaria o una batería secundaria.

Forma de realización 11. Un recubrimiento de seguridad para una placa de electrodo, que comprende: una matriz de polímero, un material conductor y una carga inorgánica, 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 de la seguridad recubrimiento, 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 de la carga inorgánica es del 10% en peso al 60% en peso; el diámetro medio de partícula  $D$  de la carga inorgánica es  $100 \text{ nm} \leq D \leq 10 \mu\text{m}$ .

Forma de realización 12. El recubrimiento de seguridad para una placa de electrodo según la realización 11, 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 de la carga inorgánica es del 15% en peso al 45% en peso.

Forma de realización 13. El recubrimiento de seguridad para una placa de electrodo según la realización 11 o 12, en donde la carga inorgánica tiene un diámetro medio de partícula  $D$  de  $1 \mu\text{m} \leq D \leq 6 \mu\text{m}$ .

## 1. Proceso de Preparación

### 1.1 Preparación de recubrimiento de seguridad

**[0054]** Una cierta relación de material polímero de la matriz, material conductor, y carga inorgánica se mezclaron de manera uniforme con N-metil-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 recubrimiento de seguridad.

**[0055]** Los principales materiales utilizados en el recubrimiento de seguridad de los ejemplos específicos fueron de la siguiente manera:

Materiales de matriz de polímero: PVDF, PVDC;  
Material conductor (agente conductor): Super-P (empresa suiza TIMCAL, denominada SP);  
Cargas inorgánicas: fosfato de hierro y litio (abreviado como LFP) y alúmina.

**[0056]** Los materiales anteriores se utilizan comúnmente en la industria de materiales de batería de litio y pueden estar disponibles comercialmente por los proveedores correspondientes.

### 1.2 Preparación de placas de electrodos positivos y negativos con recubrimiento de seguridad

**[0057]** La placa de electrodos positivos 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 solvente, y luego la mezcla resultante se aplicó al recubrimiento de seguridad en la superficie de la lámina de aluminio de colector de corriente de cátodo positivo preparada de acuerdo con el punto 1,1 anterior, como una capa de material activo positivo. Después de secar a  $85^\circ\text{C}$ , la capa de material activo positivo se prensó en frío, luego se recortó, se cortó y se secó al vacío a  $85^\circ\text{C}$  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.

**[0058]** La placa de electrodo negativo se preparó como sigue. Se añadieron grafito de material activo, agente conductor Super-P, CMC espesante, SBR adhesivo 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 recubrimiento 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  $85^\circ\text{C}$ , la capa de material activo negativo se secó, luego se recortó, se cortó y se secó al vacío a  $110^\circ\text{C}$  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

[0059] La placa de electrodo positivo convencional, en lo sucesivo como "CPlaca P", se preparó de la misma manera que el método de preparación de 1.2, excepto que no hay recubrimiento de seguridad en la superficie de la hoja de aluminio o de colector de corriente de electrodo positivo.

[0060] La placa de electrodo negativo convencional, en lo sucesivo denominada "CPlaca N", se preparó de la misma manera que el método de preparación de 1.2 excepto que no hay recubrimiento de seguridad en la superficie de la lámina de cobre de aluminio del colector de corriente del electrodo negativo.

### 1.4 Preparación de electrolito

[0061] 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<sub>6</sub> 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

[0062] Una lámina de polipropileno con espesor de 12 µm se utilizó como un separador y el electrodo positivo, el separador y el electrodo negativo se apilaron en orden, de modo que el separador se intercaló entre el electrodo positivo y el negativo electrodo, y luego la pila se devanó 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 del electrolito" anterior) se inyectó en el mismo seguido de envasado al vacío y en 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 cayó a 0,05C, y luego se descargó a 3,0V con una corriente constante de 0,1C. 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 actuaciones de material

[0063] En cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos, a menos que se especifique lo contrario, las propiedades físicas de diversos materiales (principalmente cargas inorgánicas) que constituyen el recubrimiento de seguridad se ensayaron mediante los métodos de ensayo siguientes, respectivamente.

### 2.1 Tamaño de partículas

[0064] 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 por 5 veces y promedió en la unidad de µm.

## 3. Pruebas para rendimientos de batería

[0065] Las actuaciones de seguridad de las baterías secundarias de diversos ejemplos y ejemplos comparativos se evaluaron usando GBT31485-2015 "Safety Requirements and Test Methods for Traction Battery of Electric Vehicle" y se registraron los resultados de la prueba.

### 3.1 Ensayo de perforación:

[0066] 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 φ5-10 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 perforación 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:

[0067] 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:

[0068] Las condiciones de ensayo del número de ciclo eran como sigue: la batería secundaria se sometió a una prueba de ciclo 1C/1C a 25°C en donde la distancia de carga y el voltaje de descarga fue 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 de PTC**

[0069] 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 terminó y se probó la resistencia 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) del recubrimiento de seguridad y efecto del recubrimiento de seguridad en el rendimiento de la batería**

[0070] Para verificar el efecto protector de esta aplicación, el recubrimiento de seguridad correspondiente, placa de electrodo positivo, placa de electrodo negativo y la batería se preparó con los materiales específicos y las cantidades enumeradas en la Tabla 1-1 a continuación de acuerdo con los métodos y procedimientos descritos en "1. Preparación del recubrimiento 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 mostraron en la Tabla 1-2 y la Tabla 1-3.

[0071] 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 electrodo, en adelante abreviado como Placa \*\*, se prepararon con el método de "1.2 Preparación de placa de electrodo positivo y placa de electrodo negativo con recubrimiento de seguridad" en donde el material de recubrimiento de seguridad se especificó en la siguiente tabla.

Tabla 1-1: Composiciones de placas de electrodos

	electrodo	Materiales activos	Composición del recubrimiento de seguridad						
			Matriz de polímero		Materiales conductivos		Cargas inorgánicas		Espesor H (μm)
			material	% en peso	material	% en peso	material	% en peso	material
CPlaca P	PAG	NCM811	/	/	/	/	/	/	/
CPlaca P	N	Grafito	/	/	/	/	/	/	/
Placa CP	PAG	NCM811	PVDF	90	SP	10	/	/	20
Placa 1	PAG	NCM811	PVDC	35	SP	10	Alúmina	55	10
Placa 2	PAG	NCM811	PVDF	35	SP	10	LFP	55	3
Placa 3	N	Grafito	PVDF	35	SP	10	Alúmina	55	20

Nota: en esta aplicación, Placa CP se refiere a una placa para control.

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 paes y 8 fallos
B3	Plato 1	CPlaca N	10 pases
B4	Plato 2	CPlaca N	10 pases
B5	CPlaca P	Lámina 3	10 pases

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

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

[0072] Los datos de la Tabla 1-1, Tabla 1-2 y Tabla 1-3 demostraron que la placa de electrodo de esta aplicación podría mejorar en gran medida el rendimiento de aguja-perforación de la batería y la adición de la carga inorgánica 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 perforación de la aguja de la batería.

**4.2 Efecto del contenido de componentes en el recubrimiento de seguridad**

[0073] Con el fin de estudiar el efecto del contenido de componente de recubrimiento de seguridad, el recubrimiento de seguridad correspondiente, la 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 recubrimiento 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 mostraron en la Tabla 2-2.

Tabla 2-1: Composiciones de la placa de electrodo

	electrodo	Materiales activos	Composición del recubrimiento de seguridad						
			Matriz de polímero		Materiales conductivos		Cargas inorgánicas		Espesor H µm
			materia	% en peso	materia	% en peso	materia	% en peso	
Placa CP 2-1	PAG	NCM811	PVDF	75	SP	20	Alúmina	5	8
Placa 2-2	PAG	NCM811	PVDF	75	SP	15	Alúmina	10	8
Placa 2-3	PAG	NCM811	PVDF	75	SP	10	Alúmina	15	8
Placa 2-4	PAG	NCM811	PVDF	60	SP	10	Alúmina	30	8
Placa 2-5	PAG	NCM811	PVDF	60	SP	8	Alúmina	32	8
Placa 2-6	PAG	NCM811	PVDF	55	SP	15	Alúmina	30	8
Placa 2-7	PAG	NCM811	PVDF	50	SP	25	Alúmina	25	8
Placa 2-8	PAG	NCM811	PVDF	40	SP	15	Alúmina	45	8
Placa 2-9	PAG	NCM811	PVDF	35	SP	5	Alúmina	60	8
Placa CP 2-10	PAG	NCM811	PVDF	25	SP	5	Alúmina	70	8

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

[0074] Los datos de la Tabla 2-1 y Tabla 2-2 demostraron que: (1) si el contenido de carga inorgánica era demasiado bajo, el efecto de PTC del recubrimiento de seguridad no se pudo ejercer por completo, por lo que el rendimiento de seguridad de la batería no se pudo mejorar por completo; y si el contenido de carga inorgánica era demasiado alto, el contenido de la matriz polimérica era demasiado bajo y el efecto PTC del recubrimiento 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.

[0075] Después de la realización de experimentos, se encontró que el intervalo de contenido adecuado de cada componente del recubrimiento 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 de la carga inorgánica fue del 10% en peso al 60% en peso.

**4.3 Efecto de la carga inorgánica en rendimientos de batería**

[0076] Con el fin de estudiar en más detalle el efecto de la propiedad de material en el recubrimiento de seguridad en las actuaciones de placa y de batería, el correspondiente recubrimiento de seguridad, 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 recubrimiento 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 3-2.

Tabla 3-1: Composiciones de la placa de electrodos y propiedades del material

	electrodo	Materiales activos	Composición del recubrimiento de seguridad y propiedad del material.						Espesor H (µm)	
			Matriz de polímero material	% en peso	Materiales conductivos material	% en peso	Cargas inorgánicas material	% en peso		Tamaño medio de partícula D
Placa 2-11	PAG	NCM811	PVDF	60	SP	10	alúmina	30	100 nm	8
Placa 2-12	PAG	NCM811	PVDF	60	SP	10	alúmina	30	1 µm	8
Placa 2-13	PAG	NCM811	PVDF	60	SP	10	alúmina	30	3 µm	8
Placa 2-14	PAG	NCM811	PVDF	60	SP	10	alúmina	30	6 µm	8
Placa 2-15	PAG	NCM811	PVDF	60	SP	10	alúmina	30	8 µm	8
Placa 2-16	PAG	NCM811	PVDF	60	SP	10	alúmina	30	10 µm	8

Tabla 3-2: 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 2-11	CPlaca N	10 pases	300%
B23	Placa 2-12	CPlaca N	10 pases	800%
B24	Placa 2-13	CPlaca N	10 pases	1000%
B25	Placa 2-14	CPlaca N	10 pases	1200%
B26	Placa 2-15	CPlaca N	10 pases	1150%
B27	Placa 2-16	CPlaca N	10 pases	1180%

5

10

15

20

**[0077]** Los datos de la Tabla 3-1 y Tabla 3-2 demostraron que el tamaño de partícula de la carga inorgánica tuvo un efecto sobre la velocidad de respuesta PTC del recubrimiento de seguridad. Cuanto mayor sea el tamaño de partícula, mayor será la velocidad de respuesta del 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. Cuando el tamaño de partícula de la carga inorgánica es demasiado pequeño o demasiado grande, puede afectar negativamente a las propiedades eléctricas de la batería o al proceso de producción. Por tanto, el diámetro de partícula D de la carga inorgánica es preferiblemente  $100 \text{ nm} \leq D \leq 10 \text{ }\mu\text{m}$ .

25

**[0078]** Los expertos en la técnica entenderán que los ejemplos de aplicación anteriores del recubrimiento de seguridad de esta aplicación solo se ejemplifican para su uso en una batería de litio, pero el recubrimiento de seguridad de esta aplicación también se puede aplicar a otros tipos de baterías o dispositivos electroquímicos, y aún puede producir un buen efecto técnico de esta aplicación. Los expertos en la técnica entenderán que en una batería o un dispositivo electroquímico, el recubrimiento de seguridad de esta aplicación se puede utilizar 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.

## REIVINDICACIONES

1. Una placa de electrodo que comprende un colector de corriente (10), una capa de material activo en los electrodos (14) y un recubrimiento de seguridad (12) dispuesto entre el colector de corriente (10) y la capa de material activo en los electrodos (14), en donde el recubrimiento de seguridad (12) comprende una matriz de polímero, un material conductor y una carga inorgánica, en donde la cantidad de otros componentes es menor o igual al 3% en peso y en donde la matriz de polímero es una matriz de polímero de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada, en la que se basa en el peso total del recubrimiento de seguridad (12), el porcentaje en peso de la matriz polimérica es del 35% en peso al 75% en peso; el porcentaje en peso de la carga inorgánica es del 10% en peso al 60% en peso.
2. La placa de electrodo según la reivindicación 1, en la que la matriz polimérica se selecciona entre al menos uno de fluoruro de polivinilideno (PVDF), PVDF modificado con ácido carboxílico, PVDF modificado con ácido acrílico, cloruro de polivinilideno (PVDC), PVDC modificado con ácido carboxílico, ácido acrílico PVDC modificado, copolímero de PVDF y copolímero de PVDC.
3. La placa de electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que el porcentaje en peso de la matriz polimérica es del 40% en peso al 75% en peso, preferiblemente del 50% en peso al 75% en peso.
4. La placa de electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el porcentaje en peso de la carga inorgánica es del 15% en peso al 45% en peso.
5. La placa de electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el diámetro medio de partícula D de la carga inorgánica es  $100 \text{ nm} \leq D \leq 10 \text{ }\mu\text{m}$ , preferiblemente  $1 \text{ }\mu\text{m} \leq D \leq 6 \text{ }\mu\text{m}$ .
6. La placa de electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la carga inorgánica se selecciona de al menos uno de un óxido metálico, un óxido no metálico, un carburo metálico, un carburo no metálico y una sal inorgánica, o al menos uno de un material anteriormente modificado con recubrimiento de carbono conductor, material anteriormente modificado con recubrimiento de metal conductor o un material anteriormente modificado con recubrimiento de polímero conductor.
7. La placa de electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la carga inorgánica se selecciona 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 cobalto de litio, óxido de litio-manganeso, óxido de litio y níquel, óxido de litio y níquel-manganeso, óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto, óxido de litio-níquel-manganeso y aluminio, fosfato de litio y 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, titanato de litio o al menos uno de un material anteriormente modificado con recubrimiento de carbono conductor, material anteriormente modificado con recubrimiento de metal conductor o un material anteriormente modificado con recubrimiento de polímero conductor.
8. La placa de electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el porcentaje en peso del material conductor es del 5% en peso al 25% en peso, preferiblemente del 5% en peso al 15% en peso.
9. La placa de electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que 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 el material 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 politiofeno conductor, polipirrol conductor y polianilina conductora.
10. La placa de electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el recubrimiento de seguridad (12) tiene un espesor H de  $1 \text{ }\mu\text{m} \leq H \leq 20 \text{ }\mu\text{m}$ , preferiblemente  $3 \text{ }\mu\text{m} \leq H \leq 10 \text{ }\mu\text{m}$ .
11. La placa de electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la placa es una placa de electrodo positivo.
12. 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 10, y el dispositivo electroquímico es un condensador, una batería primaria o una batería secundaria.
13. Un recubrimiento de seguridad para una placa de electrodo, que comprende: una matriz de polímero, un material conductor y un relleno inorgánico, en donde la cantidad de otros componentes es menor o igual al 3% en peso y en donde la matriz de polímero es poliolefina fluorada y/o matriz polimérica de poliolefina clorada, y en donde, basado en el peso total del recubrimiento de seguridad, el porcentaje en peso de la matriz polimérica es de 35% en peso a 75% en peso; y el porcentaje en peso de la carga inorgánica es del 10% en peso al 60% en peso.

14. El recubrimiento de seguridad para una placa de electrodo según la reivindicación 13, 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 de la carga inorgánica es del 15% en peso al 45% en peso.

5 15. El recubrimiento de seguridad para una placa de electrodo según la reivindicación 13 o 14, en donde la carga inorgánica tiene un diámetro medio de partícula  $D$  de  $100 \text{ nm} \leq D \leq 10 \text{ }\mu\text{m}$ , preferiblemente  $1 \text{ }\mu\text{m} \leq D \leq 6 \text{ }\mu\text{m}$ .



Fig.1