

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 901 391**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2019** **E 19177695 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.11.2021** **EP 3683874**

54 Título: **Una batería**

30 Prioridad:

16.11.2018 CN 201811366715

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

22.03.2022

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:

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

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 901 391 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

Una batería

5 CAMPO TÉCNICO

[0001] Esta aplicación pertenece al campo de la tecnología electroquímica y, más particularmente, esta aplicación se refiere a una batería.

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 incendiarse y explotarse cuando se someten a condiciones anormales, como aplastamiento, golpes o pinchazos, causando 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] Aunque los investigadores han propuesto muchas formas de mejorar la seguridad de las baterías, aún no existe ningún medio muy eficaz para el riesgo de seguridad causado por la punción de la batería. En vista de esto, es realmente necesario proporcionar una batería que tenga una seguridad mejorada de la batería, especialmente la seguridad contra la penetración de los clavos.

[0004] CN102683637A se refiere a una placa de electrodo de la batería de iones de litio que comprende una hoja de recogida de corriente, una membrana inferior dispuesta sobre la superficie de la hoja de recogida de corriente y una membrana superior dispuesta sobre la superficie de la membrana inferior, en donde el porcentaje en masa de adhesivos de la membrana inferior es más grande que el de los adhesivos de la membrana superior, el porcentaje en masa de los adhesivos de la membrana inferior es 1,5-8% en peso, y el grosor de la membrana inferior es menor que el de la membrana superior.

30 RESUMEN

[0005] Un objeto de esta solicitud es proporcionar una batería con seguridad mejorada, especialmente con seguridad mejorada en la penetración de clavos.

[0006] Un objeto adicional de esta aplicación es proporcionar una batería que tiene excelentes propiedades tales como una buena seguridad, propiedades eléctricas mejoradas, y buena procesabilidad.

[0007] Esta aplicación proporciona una batería que comprende una placa de electrodo positivo, un separador, y una placa de electrodo negativo, en donde la placa de electrodo positivo comprende un electrodo colector de corriente positiva y al menos dos capas de material activo positivo recubierta sobre al menos una superficie del colector de corriente del electrodo positivo, y en donde una capa subyacente de material activo positivo en contacto con el colector de corriente del electrodo positivo comprende un primer material activo positivo, un primer material polimérico y un primer material conductor, y basado en el peso total del activo positivo capa subyacente de material, el primer material activo positivo tiene un contenido de A% en peso, el primer material polimérico tiene un contenido de B% en peso y el primer material conductor tiene un contenido de C% en peso; y en donde una capa superior de material activo positivo en contacto con la capa subyacente de material activo positivo y alejada del colector de corriente del electrodo positivo comprende un segundo material activo positivo, un segundo material polimérico y un segundo material conductor, y basado en el peso total de la capa superior de material activo positivo, el segundo material activo positivo tiene un contenido de A'% en peso, el segundo material polimérico tiene un contenido de B'% en peso y el segundo material conductor tiene un contenido de C'% en peso, donde $A\% < A'\%$, $B\% > B'\%$, $C\% \geq C'\%$, y una fuerza de adhesión entre la capa de película del electrodo positivo y el colector de corriente del electrodo positivo (10) es de al menos 10 N/m, y el primer material polimérico comprende poliolefina fluorada y/o material polimérico de poliolefina clorada, y el primer material activo positivo satisface $10\% \text{ en peso} \leq A\% \leq 60\% \text{ en peso}$, el primer material polimérico satisface $35\% \text{ en peso} \leq B\% \leq 75\% \text{ en peso}$, y el primer material conductor satisface $5\% \text{ en peso} \leq C\% \leq 25\% \text{ en peso}$; y el segundo material activo positivo satisface $90\% \text{ en peso} \leq A'\% \leq 99\% \text{ en peso}$, el segundo material polimérico satisface $0,5\% \text{ en peso} \leq B'\% \leq 5\% \text{ en peso}$, y el segundo material conductor satisface $0,5\% \text{ en peso} \leq C'\% \leq 5\% \text{ en peso}$; y el primer material polimérico es un material mixto de poliolefina fluorada y/o material polimérico de poliolefina clorada que tiene una estructura reticulada con un material polimérico difícilmente soluble, y el material polimérico difícilmente soluble tiene una solubilidad en NMP, que es menor que la solubilidad del material polimérico de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada en NMP; preferiblemente, basado en el peso total de la capa subyacente de material activo positivo (12), la poliolefina fluorada y/o el material polimérico de poliolefina clorada tiene un contenido de B1% que satisface $B1\% \geq 17,5\% \text{ en peso}$; y la batería tiene una tasa de crecimiento de la resistencia de CC del 100% o más a 130°C.

[0008] La batería de esta aplicación tiene una buena seguridad y propiedades eléctricas mejoradas.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0009] La batería y los efectos beneficiosos de esta aplicación se describirán en detalle a continuación con referencia a los dibujos adjuntos y realizaciones específicas.

- 5 **[0010]** La figura 1 es una vista estructural esquemática de una placa de electrodo positivo según una forma de realización de esta solicitud, en donde 10 – un colector de corriente de electrodo positivo; 14 – una capa superior de material activo positivo; 12 – una capa subyacente de material activo positivo.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

- 10 **[0011]** Un gran número de resultados experimentales muestran que el cortocircuito interno de la batería es la causa fundamental del peligro de seguridad de las baterías de iones de litio. La causa principal del cortocircuito interno de la batería es la conexión eléctrica entre la placa del electrodo positivo y la placa del electrodo negativo dentro de la batería. En el caso anormal, como la penetración de un clavo, el contacto directo de la rebaba metálica (normalmente rebaba metálica A1) producida en la placa del electrodo positivo con la placa del electrodo negativo puede provocar un cortocircuito interno de la batería. Los inventores de esta solicitud han descubierto que la rebaba metálica de la placa de electrodo positivo puede enmascarse (o envolverse) eficazmente mediante el diseño de revestimiento de la placa de electrodo positivo, evitando así el cortocircuito interno de la batería y el descontrol térmico resultante de la batería.

- 20 **[0012]** Esta solicitud describe una batería que comprende una placa de electrodo positivo, un separador y una placa de electrodo negativo. La placa de electrodo positivo en la batería comprende un colector de corriente de electrodo positivo y al menos dos capas de material activo positivo revestidas en al menos una superficie del colector de corriente de electrodo positivo. Dado que las al menos dos capas del material activo positivo se forman respectivamente en el colector de corriente y normalmente están unidas entre sí estrechamente, cuando el revestimiento se despegue del colector de corriente, generalmente se obtiene un revestimiento en su conjunto. Por lo tanto, las al menos dos capas del material activo positivo se denominan colectivamente capa de película de electrodo positivo.

- 30 **[0013]** La capa de material activo positivo que subyace en contacto con el colector de corriente de electrodo positivo comprende un primer material positivo activo, un primer material de polímero y un primer material conductor, y basado en el peso total de la capa subyacente de material activo positivo, el primer material activo positivo tiene un contenido de A% en peso, el primer material polimérico tiene un contenido de B% en peso y el primer material conductor tiene un contenido de C% en peso.

- 35 **[0014]** La capa de material activo positivo superior en contacto con la capa activa positiva subyacente de material y lejos del colector de corriente de electrodo positivo comprende un segundo material positivo activo, un segundo material polimérico y un segundo material conductor, y basado en el peso total de la capa superior de material activo positivo, el segundo material activo positivo tiene un contenido de A' % en peso, el segundo material polimérico tiene un contenido de B' % en peso y el segundo material conductor tiene un contenido de C' % en peso,

- 40 en donde $A\% < A'\%$, $B\% > B'\%$, $C\% \geq C'\%$, y
en donde el primer material polimérico comprende poliolefina fluorada y/o material polimérico de poliolefina clorada.

- 45 **[0015]** Es decir, el contenido del material polímero y el contenido del material conductor en la capa subyacente de material activo positivo son ambos superiores a los de la capa de material activo positivo superior. Dado que la capa subyacente de material activo positivo contiene un contenido relativamente alto del primer material polimérico, la capa subyacente de material activo positivo tiene la propiedad de una capa aglutinante en comparación con la capa superior de material activo positivo, de modo que en condiciones anormales tales como la penetración de los clavos, la capa subyacente de material activo positivo puede envolver las rebabas metálicas que se pueden generar en el colector de corriente para prevenir eficazmente el cortocircuito interno de la batería.

- 50 **[0016]** Preferiblemente, la fuerza de adherencia entre la capa de película de electrodo positivo y el electrodo colector de corriente positiva es 10 N/m o más. Si la fuerza de adhesión es insuficiente, es posible que la capa subyacente de material activo positivo no envuelva eficazmente las rebabas metálicas que se pueden generar en el colector de corriente.

- 60 **[0017]** Además, se encontró que cuando el contenido del primer material polímero en la capa subyacente de material activo positivo es relativamente alta, el primer material polímero actúa con el primer material conductor juntos, de modo que la capa subyacente de material activo positivo tiene un efecto de coeficiente de temperatura positivo (es decir, un efecto de PTC). El principio de acción del PTC de la capa subyacente de material activo positivo es que: a temperatura normal, la capa subyacente de material activo positivo conduce los electrones en virtud de una buena red conductora formada entre los primeros materiales conductores; cuando la temperatura aumenta, el volumen del primer material polimérico comienza a expandirse, el espacio entre las partículas del primer material conductor aumenta, por lo que la red conductora se bloquea parcialmente y la resistencia de la capa subyacente de material activo positivo aumenta gradualmente; cuando se alcanza una cierta temperatura (por ejemplo, la temperatura de funcionamiento), la red

conductora se bloquea casi por completo, entonces la corriente se acerca a cero. La tasa de crecimiento de la resistencia CC (corriente continua) es un parámetro común para caracterizar el efecto PTC. La capa subyacente de material activo positivo exhibe un efecto PTC y la batería tiene una tasa de crecimiento de resistencia de CC del 100% o más a 130°C.

[0018] Por lo tanto, la capa subyacente de material activo positivo está dispuesta entre el colector de corriente y la capa de material activo positivo superior como una capa de aglutinante, y ejerce simultáneamente los efectos técnicos de una capa de aglutinante y un revestimiento de seguridad PTC, lo que mejora en gran medida la seguridad de penetración de clavos de la batería.

[0019] Además, la capa subyacente de material activo positivo comprende además un primer material activo positivo, que puede estabilizar y mejorar el efecto técnico de la capa subyacente de material activo positivo como una capa de aglutinante y un revestimiento de seguridad de PTC de los siguientes tres aspectos:

(1) obstaculizar los efectos adversos de un disolvente (como NMP o similar) en la capa superior de material activo positivo o un electrolito en el primer material polimérico (por ejemplo, poliolefina fluorada y/o material polimérico clorado de poliolefina) en la capa subyacente de material activo positivo, tal como disolución o hinchamiento y similares; (2) asegurar de manera beneficiosa que la capa subyacente de material activo positivo no se deforme fácilmente durante el proceso de compactación de la placa de electrodo para evitar el contacto directo entre el colector de corriente y la capa superior de material activo positivo; (3) mejorar la velocidad de respuesta y similares del efecto PTC de la capa subyacente de material activo positivo.

[0020] En una forma de realización preferida de esta solicitud, la capa de material activo positivo es una estructura de dos capas, es decir, que consiste en la capa de material activo positivo superior y la capa subyacente de material activo positivo. Esto facilita la simplificación del proceso de fabricación.

[0021] La figura 1 muestra una vista estructural esquemática de una placa de electrodo positivo según algunas formas de realización de esta solicitud, en donde 10 representa un colector de corriente, 14 representa una capa superior de material activo positivo y 12 representa una capa subyacente de material activo positivo.

[0022] Es fácil entender que la figura 1 sólo muestra la forma de realización en la que sólo se proporciona la capa de material activo positivo en un lado del colector de electrodo positivo 10, la capa subyacente de material activo positivo 12 y la capa de material activo positivo superior 14 puede estar dispuesta respectivamente a ambos lados del colector de corriente positiva 10 en otras formas de realización.

[0023] Preferiblemente, al menos dos capas de material activo positivo están dispuestas en ambas superficies del electrodo colector de corriente positiva para mejorar más eficazmente el problema de seguridad de penetración del clavo de la batería de iones de litio convencional.

[0024] Con el fin de mejorar el problema de seguridad de penetración del clavo de la batería de iones de litio convencional, esta aplicación propone una serie de mejoras técnicas, y combina varios medios técnicos para mejorar el problema de seguridad de penetración del clavo de la batería de iones de litio.

[0025] La composición específica y la estructura de la placa de electrodo positivo en la batería de la presente solicitud se describirá en más detalle a continuación.

(1) Capa subyacente de material activo positivo

[0026] En primer lugar, los inventores han encontrado que la estabilidad de la capa subyacente de material activo positivo y las propiedades de los mismos como una capa de PTC y una capa de aglutinante se pueden mejorar mediante la selección del primer material polímero en el capa subyacente de material activo positivo.

[0027] En esta aplicación, la poliolefina fluorada y/o material de poliolefina clorada realmente funciona de dos maneras, es decir, tanto como una matriz de PTC como un aglutinante.

[0028] La capa subyacente de material positivo activo compuesto de la poliolefina fluorada y/o material de poliolefina clorada y el primer material conductor puede funcionar como una capa termistor PTC, y el intervalo de temperatura de funcionamiento puede ser adecuadamente de 80°C a 160°C. Por lo tanto, puede mejorar el rendimiento de seguridad de alta temperatura de la batería.

[0029] La poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada como el primer material polímero de la capa subyacente de material activo positivo sirven tanto como una matriz de PTC como un aglutinante, facilitando de este modo la preparación de un diluyente de la capa subyacente de material activo positivo. Además, es ventajoso mejorar la adherencia de la capa subyacente de material activo positivo y la fuerza de adherencia con el colector de corriente.

[0030] En esta aplicación, la poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada 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 de 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.

[0031] En esta aplicación, en base al peso total de la capa subyacente de material activo positivo, el contenido del primer polímero material B% generalmente satisface $35\% \leq B\% \leq 75\%$ en peso.

[0032] Puesto que el contenido del primer material polímero en la capa subyacente de material activo positivo es mayor que el contenido del segundo material de polímero en la capa de material activo positivo superior y es por lo general tan alto como 35% en peso o más, la capa subyacente de material activo positivo tiene la propiedad de una capa aglutinante en comparación con la capa superior de material activo positivo, de modo que en condiciones anormales como la penetración de un clavo, la capa subyacente de material activo positivo puede envolver las rebabas metálicas que se pueden generar en el colector de corriente para prevenir eficazmente el cortocircuito interno de la batería. El contenido del primer material polimérico es preferiblemente del 40% en peso al 75% en peso, más preferiblemente del 50% en peso al 75% en peso.

[0033] El primer material de polímero puede ser un material de polímero de poliolefina fluorada y/o de poliolefina clorada.

[0034] Si todo el primer material polímero en la capa subyacente de material activo positivo es una poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada, pueden producirse los siguientes problemas técnicos:

- (1) Dado que la poliolefina fluorada y/o la poliolefina clorada tiene una gran disolución e hinchamiento en un disolvente de aceite orgánico (como NMP o similar) y un electrolito, durante el proceso de recubrimiento de la capa superior de material activo positivo, si la velocidad de recubrimiento es demasiado rápida, es fácil causar agrietamiento de la capa superior de material activo positivo debido a una tensión desigual;
- (2) Dado que la poliolefina fluorada y/o la poliolefina clorada tienen una gran disolución e hinchamiento en un disolvente de aceite orgánico (como NMP o similar) y un electrolito, la introducción de la capa subyacente de material activo positivo provoca un gran aumento de la batería. DCR (resistencia interna de CC), que no favorece la mejora del rendimiento dinámico de la batería.

[0035] Puesto que en el disolvente de petróleo la solubilidad del material de polímero difícilmente soluble es menor que la solubilidad de la poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada, los problemas técnicos anteriores se pueden resolver mediante la incorporación del material de polímero difícilmente soluble en el primer material polímero de la capa subyacente de material activo positivo. Es decir, el material polimérico difícilmente soluble actúa como un "componente difícilmente soluble" para impedir la disolución y el hinchamiento demasiado grandes de la poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada del primer material polimérico en un disolvente de aceite orgánico (como NMP) y un electrolito, como tal, para resolver el problema del agrietamiento y el crecimiento excesivo de DCR.

[0036] Por lo tanto, como una mejora de esta solicitud, el primer material polímero puede ser también un material mezclado de una poliolefina fluorada y/o material de polímero clorado de poliolefina con otros materiales polímeros difícilmente solubles, en donde en un disolvente de aceite que es NMP, la solubilidad del material polimérico difícilmente soluble es menor que la solubilidad del material polimérico de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada.

[0037] El material de polímero difícilmente soluble puede ser uno de un material de polímero dispersable en aceite o un material de polímero dispersable en agua.

[0038] Cuando el material polímero difícilmente soluble es un material polímero dispersable en aceite, el material polímero dispersable en aceite se selecciona preferiblemente de al menos uno de poliacrilonitrilo dispersable en aceite, ácido poliacrílico dispersable en aceite, poliacrilato dispersable en aceite, ácido poliacrílico-acrilato dispersable en aceite, poliacrilonitrilo-acrilato dispersable en aceite y poliacrilonitrilo-acrilato dispersable en aceite.

[0039] Cuando el material polímero difícilmente soluble es un material polímero dispersable en agua, el material de polímero dispersable en agua se selecciona preferiblemente a partir de al menos uno de ácido poliacrílico dispersable en agua, poliuretano dispersable en agua, alcohol polivinílico dispersable en agua, PVDF dispersable en agua, poliacrilato dispersable en agua, politetrafluoroetileno dispersable en agua y poliacrilonitrilo dispersable en agua.

[0040] En esta aplicación, el material de polímero dispersable en agua significa que la cadena molecular del polímero está completamente extendida y se dispersa en agua, y el material de polímero dispersable en aceite significa que la cadena molecular del polímero está completamente extendida y se dispersa en el disolvente de aceite. Los expertos en la técnica comprenderán que utilizando un tensioactivo adecuado, el mismo tipo de material polimérico se puede dispersar en agua y aceite, respectivamente. Es decir, utilizando un tensioactivo adecuado, el mismo tipo de material polimérico se puede convertir en un material polimérico dispersable en agua o un material polimérico dispersable en aceite, respectivamente. Por ejemplo, los expertos en la técnica pueden seleccionar apropiadamente poliacrilonitrilo dispersable en agua o poliacrilonitrilo dispersable en aceite como el material polimérico difícilmente soluble en el primer

material polimérico, o seleccionar poliacrilato dispersable en agua o poliacrilato dispersable en aceite como el material polimérico difícilmente soluble en el primer material polimérico.

[0041] Si la solubilidad de la poliolefina fluorada y/o material de polímero de poliolefina clorada tal como PVDF o PVDC en NMP es 100%, la solubilidad del material polimérico difícilmente soluble preferido en NMP es sustancialmente no más de 30%. Por ejemplo, la solubilidad del poliacrilonitrilo dispersable en aceite en NMP es aproximadamente el 8%, y la del poliacrilato dispersable en aceite en NMP es del 15%; la solubilidad de materiales poliméricos dispersables en agua tales como ácido poliacrílico dispersable en agua, poliuretano dispersable en agua y alcohol polivinílico dispersable en agua en NMP no es más del 5%.

[0042] Dado que la adición del material de polímero dispersable en agua como un material de polímero difícilmente soluble puede aumentar la fragilidad del recubrimiento, lo que es desventajoso para la mejora de la eficacia de la seguridad de la batería y para la mejora de la vida de ciclo, se prefiere añadir el material polimérico dispersable en aceite como un material polimérico difícilmente soluble.

[0043] Cuando el primer material polímero es un material mezclado de una poliolefina fluorada y/o material de polímero de poliolefina clorada con un material de polímero difícilmente soluble (preferentemente un material de polímero dispersable en aceite), basado en el peso total de la capa subyacente de material activo positivo, el material polimérico de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada generalmente tiene un contenido de B1% que satisface $B1\% \geq 17,5\%$ en peso, preferiblemente $B1\% \geq 20\%$ en peso, más preferiblemente $B1\% \geq 25\%$ en peso (el contenido del material polimérico difícilmente soluble se puede determinar fácilmente a partir de $B\% - B1\%$). Se ha encontrado que cuando el contenido B1% del material polimérico de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada está dentro del intervalo preferido anterior, la capa subyacente de material activo positivo ejerce un mejor efecto sobre la mejora de la seguridad de la batería contra la penetración de clavos.

[0044] Como otro aspecto de la invención, el material de polímero de poliolefina fluorada y/o de poliolefina clorada en el primer material polímero contenido en la capa subyacente de material activo positivo se somete a tratamiento de reticulación. Es decir, el material polimérico de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada es preferiblemente una poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada que tiene una estructura reticulada.

[0045] El tratamiento de reticulación puede ser más ventajoso para impedir los efectos adversos de un disolvente (tal como NMP o similares) en la capa de material activo positivo superior o un electrolito en el material de polímero de poliolefina fluorada y/o de poliolefina clorada en el primer material polimérico contenido en la capa subyacente de material activo positivo, tal como disolución o hinchamiento y similares, y para prevenir el agrietamiento de la capa superior de material activo positivo y el problema del crecimiento de DCR de la batería.

[0046] El método del tratamiento de reticulación se conoce en la técnica. Por ejemplo, para una matriz de polímero de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada, el tratamiento de reticulación se puede lograr introduciendo un activador y un agente de reticulación. La función del activador es eliminar el HF o HCl de la poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada para formar un doble enlace $C=C$; el agente de reticulación actúa reticulando el doble enlace $C=C$. Como activador, se puede usar una sal de ácido débil de base fuerte tal como silicato de sodio o silicato de potasio. La relación en peso del activador a la matriz polimérica es normalmente de 0,5% a 5%. El agente de reticulación puede seleccionarse de al menos uno de poliisocianatos (JQ-1, JQ-1E, JQ-2E, JQ-3E, JQ-4, JQ-5, JQ-6, PAPI, MDI emulsionable, tetraisocianato), poliaminas (propilendiamina, MOCA), polioles (polietilenglicol, polipropilenglicol, trimetilolpropano), éteres de glicidilo (éter de glicidilo de polipropilenglicol), sustancias inorgánicas (óxido de zinc, cloruro de aluminio, sulfato de aluminio, azufre, ácido bórico, bórax, nitrato de cromo), sustancias (estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, glioxal, aziridina), organosilicones (ortosilicato de tetraetilo, ortosilicato de tetrametilo, trimetoxisilano), ácidos bencenosulfónicos (ácido p-toluensulfónico, cloruro de p-toluensulfonatos), diacrilato de 4-butilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, TAC, acrilato de butilo, HEA, HPA, HEMA, HPMA, MMA), peróxidos orgánicos (peróxido de dicumilo, peróxido de bis(2,4-diclorobenzilo) y compuestos orgánicos metálicos (isopropóxido de aluminio), acetato de zinc, titanio acetilacetato).

[0047] La relación en peso del agente de reticulación a la poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada es de 0,01% a 5%. Si se usa muy poco agente de reticulación, el grado de reticulación de la poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada es bajo y el agrietamiento no puede eliminarse por completo. Si se usa un agente reticulante excesivo, es fácil que se forme gel durante la agitación. El activador y el agente de reticulación se pueden agregar después de que se completa la agitación de la suspensión para preparar la capa subyacente de material activo positivo, luego se realiza la reacción de reticulación, la mezcla se agita uniformemente y luego se reviste para preparar una capa subyacente de material activo positivo.

[0048] A continuación, los inventores han encontrado que el primer material activo positivo en la capa subyacente de material activo positivo puede funcionar como una carga inorgánica para estabilizar la capa subyacente de material activo positivo.

[0049] Se ha encontrado que el primer material activo positivo contenido en la capa subyacente de material activo positivo puede funcionar para estabilizar y mejorar el efecto técnico de la capa subyacente de material activo positivo.

como una capa de aglutinante y un revestimiento de seguridad PTC a partir de los siguientes tres aspectos:

(1) obstaculizar los efectos adversos de un disolvente (como NMP o similar) en la capa superior de material activo positivo o un electrolito en la poliolefina fluorada y/o material polimérico de poliolefina clorada en la capa subyacente de material activo positivo, como disolución o hinchazón y similares; (2) asegurar de manera beneficiosa que la capa subyacente de material activo positivo no se deforme fácilmente durante el proceso de compactación de la placa del electrodo para evitar el contacto directo entre el colector de corriente y la capa superior de material activo positivo; (3) mejorar la velocidad de respuesta y similares del efecto PTC de la capa subyacente de material activo positivo.

[0050] El primer material activo positivo contenido en la capa subyacente de material activo positivo corresponde a una sustancia de Barrera, facilitando con ello la eliminación de los efectos adversos de un disolvente (tal como NMP o similares) en la capa activa positiva superior de material o un electrolito sobre la poliolefina fluorada y/o el material polimérico de poliolefina clorada contenido en la capa subyacente de material activo positivo, tal como disolución e hinchamiento y similares, y facilitando la estabilización de la capa subyacente de material activo positivo.

[0051] También se ha encontrado que la presencia del primer material activo positivo contenido en la capa subyacente de material activo positivo también es ventajosa para asegurar que la capa subyacente de material activo positivo no se deforma fácilmente durante el proceso de compactación de placa de electrodo. Por lo tanto, se puede garantizar que la capa subyacente de material activo positivo esté dispuesta de manera estable entre el colector de corriente y la capa de material activo positivo superior, y que se evite que el colector de corriente entre en contacto directo con la capa de material activo positivo superior, mejorando así el rendimiento de seguridad de la batería.

[0052] Los inventores también han encontrado inesperadamente que la presencia del primer material activo positivo contenido en la capa subyacente de material activo positivo también puede mejorar la velocidad de respuesta PTC y similares de la capa subyacente de material activo positivo. El principio de acción del PTC de la capa subyacente de material activo positivo es que: a temperatura normal, la capa subyacente de material activo positivo conduce los electrones en virtud de una buena red conductora formada entre los primeros materiales conductores; cuando la temperatura aumenta, el volumen del primer material polimérico comienza a expandirse, el espacio entre las partículas del primer material conductor aumenta, por lo que la red conductora se bloquea parcialmente y la resistencia de la capa subyacente de material activo positivo aumenta gradualmente; cuando se alcanza una cierta temperatura (por ejemplo, la temperatura de funcionamiento), la red conductora se bloquea casi por completo, entonces la corriente se acerca a cero. Sin embargo, en general, cuando se alcanza un equilibrio dinámico dentro de la capa subyacente de material activo positivo, la red conductora se recupera parcialmente, de modo que después de alcanzar una cierta temperatura (por ejemplo, la temperatura de funcionamiento), la resistencia del material activo positivo subyacente. La capa no es tan grande como se esperaba, y todavía pasan corrientes muy pequeñas. Los inventores han descubierto que, en presencia del primer material activo positivo contenido en la capa subyacente de material activo positivo, después de la expansión de volumen del primer material polimérico, el primer material activo positivo y el primer material polimérico que tiene un volumen aumentado pueden actuar para bloquear la red conductora. Por lo tanto, en el intervalo de temperatura de funcionamiento, la capa subyacente de material activo positivo puede producir mejor el efecto PTC. Es decir, el valor de la resistencia aumenta más rápidamente a alta temperatura y, por lo tanto, la velocidad de respuesta del PTC es más rápida. De este modo, se puede mejorar mejor el rendimiento de seguridad de la batería.

[0053] En base al peso total de la capa subyacente de material activo positivo, el contenido de A% del primer material activo positivo satisface $10\% \text{ en peso} \leq A\% \leq 60\% \text{ en peso}$. Si el contenido es demasiado pequeño, no es suficiente para estabilizar la capa subyacente de material activo positivo; si el contenido es demasiado grande, afectará las propiedades PTC de la capa subyacente de material activo positivo. El contenido del primer material activo positivo es preferiblemente del 15% en peso al 45% en peso.

[0054] Los inventores han encontrado que, además de los primeros materiales, muchos otros materiales de carga inorgánicos positivos activos también pueden tener efectos técnicos similares, por ejemplo, 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 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 de los materiales.

[0055] Por ejemplo, el otro agente de relleno inorgánico se puede seleccionar 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 y sulfato de bario.

[0056] Sin embargo, los inventores han encontrado que el uso de un material electroquímicamente activo de electrodo positivo (es decir, un primer material activo positivo) o un material electroquímicamente activo de electrodo positivo de carbón conductor de revestimiento modificado, de metal conductor de recubrimiento modificado o un polímero conductor de recubrimiento modificado para reemplazar otras cargas inorgánicas tiene ventajas particulares. En este caso, el primer material activo positivo también puede desempeñar los roles de los siguientes dos aspectos: (1) para mejorar el rendimiento de sobrecarga de la batería. En el sistema de revestimiento de seguridad PTC compuesto por

el primer material polimérico y el primer material conductor, debido a que el material electroquímicamente activo (es decir, un primer material activo positivo) tiene las características de intercalación de iones de litio, el material electroquímicamente activo se puede utilizar como un "sitio activo" que participa en la red conductora a la temperatura de funcionamiento normal de la batería y, por lo tanto, aumenta el número de "sitio activo" en el revestimiento de seguridad. En el proceso de sobrecarga, el material electroquímicamente activo se desitirá, y el proceso de desitiración 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 (es decir, un primer material activo positivo) 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 en la temperatura de funcionamiento normal se puede reducir al mínimo.

[0057] El primer material activo positivo puede ser seleccionado de 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 cobalto fosfato, litio manganeso fosfato, litio manganeso fosfato de hierro, silicato de hierro y litio, silicato de litio y vanadio, silicato de litio y cobalto, silicato de litio y manganeso, óxido de espinela de litio y manganeso, óxido de espinela de litio y níquel manganeso, óxido de litio y titanio, o al menos uno de un recubrimiento de carbono conductor modificado por encima del material, un metal conductor de revestimiento modificado por encima del material o un revestimiento de polímero conductor modificado por encima del material. El primer material activo positivo es preferiblemente al menos uno de fosfato de hierro y litio, fosfato de litio y vanadio, fosfato de litio y cobalto, fosfato de litio y manganeso, fosfato de litio y manganeso, o al menos uno de un revestimiento de carbono conductor modificado por encima del material, un revestimiento de metal conductor modificado encima del material de anteriormente o un revestimiento de polímero conductor modificado por encima del material. Las razones son las siguientes: (1) fosfato de litio y hierro, fosfato de litio y vanadio, fosfato de litio y cobalto, fosfato de litio y manganeso, fosfato de litio y manganeso y similares tienen un alto rendimiento de seguridad y no liberan oxígeno cuando se sobrecargan; (2) en comparación con el óxido de litio y cobalto, el óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto y similares, la resistencia de los materiales anteriores aumenta más cuando se sobrecargan, de modo que la capa inferior (es decir, la capa subyacente de material activo positivo) genera más calor, por lo que la capa subyacente de material activo positivo "ejecuta" el efecto PTC más rápidamente.

[0058] Cuando el tamaño de partícula del primer material activo positivo es demasiado pequeño, aumenta el área de superficie específica, y la reacción lateral aumenta; cuando el tamaño de partícula es demasiado grande, el espesor del revestimiento de la capa subyacente de material activo positivo es demasiado grande y el espesor es desigual. Preferiblemente, el tamaño de partícula promedio D del primer material activo positivo en la capa subyacente de material activo positivo satisface $100 \text{ nm} \leq D \leq 10 \text{ }\mu\text{m}$, y más preferiblemente $1 \text{ }\mu\text{m} \leq D \leq 6 \text{ }\mu\text{m}$. Cuando el tamaño de partícula del primer material activo positivo está en el intervalo anterior, se puede mejorar el efecto de bloquear la red conductora a alta temperatura, mejorando así la velocidad de respuesta de la capa subyacente de material activo positivo.

[0059] Todavía preferiblemente, el primer material activo positivo en la capa subyacente de material activo positivo tiene una superficie específica (BET) de no más de $500 \text{ m}^2/\text{g}$. Cuando aumenta el área de superficie específica del primer material activo positivo, la reacción secundaria puede aumentar para afectar el rendimiento de la batería; y cuando la superficie específica del primer material activo positivo es demasiado grande, se consume una mayor proporción de aglutinante, lo que puede resultar en una disminución de la fuerza de adhesión entre la capa subyacente de material activo positivo y el colector de corriente y la capa de material activo positivo superior, y la tasa de crecimiento de la resistencia interna es mayor. Cuando el área de superficie específica (BET) del primer material activo positivo no es más de $500 \text{ m}^2/\text{g}$, se puede proporcionar un mejor efecto general.

[0060] En tercer lugar, los inventores han descubierto que controlar el contenido del primer material conductor en la capa subyacente de material activo positivo contribuye a optimizar aún más el rendimiento de seguridad de la capa subyacente de material activo positivo.

[0061] Además del primer material polimérico y el primer material activo positivo, la capa subyacente de material activo positivo dispuesta entre el colector de corriente y la capa de material activo positivo superior comprende además un primer material conductor.

[0062] En esta invención, el contenido de C% del primer material conductor satisface $5\% \text{ en peso} \leq C\% \leq 25\% \text{ en peso}$, preferiblemente $5\% \text{ en peso} \leq C\% \leq 20\% \text{ en peso}$, con respecto al peso total de la capa subyacente de material activo positivo.

[0063] Además, la relación en peso del primer material conductor al primer material de polímero también tiene un efecto sobre el funcionamiento correcto de la capa de PTC. Se ha encontrado que, en la capa subyacente de material activo positivo, cuando todo el primer material polimérico es una poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada, se prefiere

que la relación en peso del primer material polimérico al primer material conductor sea 2 o más, y el efecto PTC es mejor en este momento. Cuando el primer material polimérico es una mezcla de una poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada con un material polimérico dispersable en aceite (un material polimérico difícilmente soluble), preferiblemente la relación en peso de la suma de la poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada y El material polimérico dispersable en aceite al primer material conductor es 2 o más, y el efecto PTC es mejor en este momento. Cuando el primer material polimérico es una mezcla de una poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada con un material polimérico dispersable en agua (un material polimérico difícilmente soluble), preferiblemente la relación en peso de la suma de la poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada y El material polimérico dispersable en agua al primer material conductor es 2 o más.

[0064] Si no se satisface la relación de peso anteriormente, el contenido del primer material conductor es relativamente alto, la red conductora no puede ser suficientemente desconectada cuando la temperatura aumenta, lo que afecta el efecto PTC. Además, dentro de la relación en peso anterior, se puede mejorar aún más la seguridad de la penetración de las clavos.

[0065] Si la relación en peso del primer material polímero al primer material conductor es demasiado alto, el contenido del primer material conductor será relativamente bajo, lo que puede causar un gran aumento de la DCR de la batería durante el funcionamiento normal.

[0066] Más preferiblemente, la relación en peso anterior es 3 o más y 8 o menos.

[0067] El primer material conductor puede ser seleccionado de al menos uno de un material conductor a base de carbono, un material de metal conductor, y un material de polímero conductor, en donde el material a base de carbón conductor se selecciona entre al menos uno de negro de carbón conductor, negro de acetileno, grafito, grafeno, nanotubos de carbono y nanofibras de carbono; el material metálico conductor se selecciona de al menos uno de polvo A1, 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 primeros materiales conductores se pueden usar solos o en combinación de dos o más. Los primeros materiales conductores se usan 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.

[0069] Además del primer material de polímero, el primer material conductor, y el primer material activo positivo, la capa subyacente de material activo positivo de esta aplicación también puede comprender otros materiales o componentes, tales como aglutinante para promover la adhesión entre la capa subyacente de material activo positivo y el sustrato utilizado como colector de corriente, y similares. Los expertos en la técnica pueden seleccionar otros aditivos de acuerdo con las necesidades reales. Por ejemplo, en otras formas de realización de esta solicitud, la capa subyacente de material activo positivo puede comprender además otros aglutinantes.

[0070] Con el fin de simplificar el proceso y ahorrar costes, en una forma de realización preferida de esta solicitud, la capa subyacente de material activo positivo es sustancialmente libre de otros aglutinantes ("sustancialmente libre" significa que el contenido es $\leq 3\%$, $\leq 1\%$ o $\leq 0,5\%$).

[0071] Además, en algunas formas de realización preferidas de esta aplicación, la capa subyacente de material activo positivo de esta aplicación puede consistir esencialmente en el primer material polímero, el primer material conductor, y el primer material activo positivo, es decir, que no contiene una cantidad significativa (por ejemplo, un contenido de $\leq 3\%$, $\leq 1\%$ o $\leq 0,5\%$) de otros componentes.

[0072] El espesor H de la capa subyacente de material activo positivo se puede determinar apropiadamente de acuerdo con necesidades reales, pero preferiblemente satisface $1\ \mu\text{m} \leq H \leq 20\ \mu\text{m}$, más preferiblemente de $3\ \mu\text{m} \leq H \leq 10\ \mu\text{m}$.

(2) Capa de material activo positivo superior

[0073] La capa de material activo positivo superior de la placa de electrodo positivo de acuerdo con esta solicitud puede ser una capa de material activo positivo comúnmente utilizada para una batería de iones de litio, y también comprende un material activo positivo (un segundo material activo positivo), un aglutinante (un segundo material polimérico) y un material conductor (un segundo material conductor). La composición de la capa superior de material activo es la misma que la de la capa de material activo positivo convencional para la placa de electrodo positivo en la técnica anterior, y su constitución y método de preparación también son bien conocidos en la técnica. Sin embargo, esta aplicación tiene un límite en el contenido de cada componente en la capa superior de material activo positivo. Basado en el peso total de la capa superior de material activo positivo, el contenido del segundo material activo positivo es A' % en peso, el contenido del segundo material polimérico es B' % en peso y el contenido del segundo material conductor es C' % en peso, en donde es necesario satisfacer: $A\% < A'\%$, $B\% > B'\%$, $C\% \geq C'\%$.

[0074] Un experto en la técnica puede determinar razonablemente que la gama de A' %, B' %, C' % según A %, B %, C % de la capa subyacente de material activo positivo. Su rango es el siguiente: el segundo material activo positivo satisface

90% en peso $\leq A' \% \leq 99\%$ en peso, el segundo material polimérico satisface 0,5% en peso $\leq B' \% \leq 5\%$ en peso, y el segundo material conductor satisface 0,5% en peso $\leq C' \% \leq 5\%$ en peso.

[0075] En esta aplicación, los tipos de material de polímero, el material activo positivo, y el material conductor utilizado en la capa activa positiva subyacente de material y la capa de material activo positivo superior pueden ser diferentes o pueden ser iguales (o parcialmente iguales).

[0076] Como material activo positivo en la capa de material activo positivo superior, pueden ser utilizados diversos materiales activos positivos para la preparación de una batería secundaria de iones de litio en la técnica. Por ejemplo, el material activo positivo es un óxido de metal compuesto que contiene litio, y particularmente, por ejemplo, uno o más de LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , óxido de litio, níquel, cobalto y manganeso (como $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$) y óxido de litio, níquel y manganeso.

[0077] El segundo material polímero (aglutinante) en la capa de material activo positivo superior puede ser, por ejemplo, un aglutinante convencional tal como PVDF, PVDC, SBR, CMC, poliacrílico, policarbonato, óxido de polietileno o similar.

[0078] El segundo material conductor en la capa de material activo positivo superior puede ser, por ejemplo, un agente conductor convencional, tal como al menos uno de negro de carbono conductor, negro de acetileno, grafito, grafeno, nanotubos de carbono, y nanofibras de carbono.

(3) Colectores de corriente

[0079] Para el colector de corriente, se pueden utilizar materiales usados comúnmente en la técnica, preferentemente colectores de corriente de metal, por ejemplo, escamas de metal o láminas de metal tales como acero inoxidable, aluminio, cobre, titanio o similares. El colector de corriente metálico tiene un espesor de 4 μm a 16 μm .

[0080] Preferiblemente, el colector de corriente es un colector de corriente poroso (papel de aluminio poroso). El uso de la hoja de aluminio poroso puede reducir la probabilidad de aparición de rebabas de metal y reducir aún más la probabilidad de una reacción aluminotérmica severa debido a condiciones anormales tales como la penetración de clavos, mejorando así aún más la seguridad de la batería. Además, el uso de papel de aluminio poroso también puede mejorar la humectación de la placa de electrodo por el electrolito y, por lo tanto, mejorar el rendimiento dinámico de la batería de iones de litio; mientras que la capa subyacente de material activo positivo puede cubrir la superficie de la hoja de aluminio porosa para evitar roturas de la capa superior de material activo durante el proceso de revestimiento.

[0081] Además, teniendo en cuenta la seguridad de penetración del clavo, el alargamiento a la rotura del colector de corriente tiene una gran influencia en la seguridad de la batería. Si el alargamiento a la rotura del colector de corriente es demasiado grande, la rebaba de metal es grande, lo que no favorece la mejora del rendimiento de seguridad de la batería; si el alargamiento a la rotura del colector de corriente es demasiado pequeño, es propenso a romperse durante el procesamiento de la compactación de la placa del electrodo o cuando la batería se aprieta o choca, lo que reducirá la calidad o seguridad de una batería. Por lo tanto, para mejorar aún más la seguridad, particularmente la seguridad contra la penetración de los clavos, el alargamiento a la rotura δ del colector de corriente no debe ser superior al 4% ni inferior al 0,8%. El alargamiento a la rotura del colector de corriente de metal se puede ajustar cambiando la pureza del colector de corriente de metal, el contenido de impurezas y el aditivo, el proceso de producción de palanquilla, la velocidad de laminación, el proceso de tratamiento térmico y similares.

[0082] La placa de electrodo positivo de la batería de acuerdo con esta solicitud se puede formar por un método convencional. Por ejemplo, el primer material activo positivo, el primer material polimérico, el primer material conductor y, opcionalmente, otros agentes auxiliares se disuelven en un disolvente y se agitan para formar una suspensión, y luego la suspensión se aplica sobre el colector de corriente y se calienta, por lo tanto, la capa subyacente de material activo positivo se obtiene por secado. Luego, el segundo material activo positivo, el segundo material polimérico, el segundo material conductor y, opcionalmente, otros agentes auxiliares se disuelven en un disolvente y se agitan para formar una suspensión, y luego la suspensión se aplica sobre la capa subyacente de material activo positivo y se calienta, por lo tanto, la capa superior de material activo positivo se obtiene mediante secado. A continuación, el colector de corriente que contiene la capa subyacente de material activo positivo y la capa superior de material activo positivo se somete a un tratamiento posterior al documento, como prensado en frío, recorte, corte y similares para obtener una placa de electrodo positivo deseada.

[0083] Los expertos en la técnica apreciarán que se puede combinar arbitrariamente varios intervalos de definición o preferidos de la selección de componentes, contenido de componentes, y las propiedades del material fisicoquímicas (espesor, tamaño de partícula, área de superficie específica, alargamiento a la rotura, etc.) en las diversas formas de realización de la invención mencionadas anteriormente. El alcance de la invención se define en las reivindicaciones.

(4) Batería de acuerdo con esta solicitud

[0084] La batería según la presente solicitud comprende una placa de electrodo positivo como se describe

anteriormente, un separador, y una placa de electrodo negativo. La placa de electrodo negativo para usar junto con la placa de electrodo positivo de acuerdo con esta solicitud puede seleccionarse entre varias placas de electrodo negativo convencionales en la técnica, y su constitución y método de preparación son bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, la placa de electrodo negativo puede comprender un colector de corriente de electrodo negativo y una capa de material activo negativo dispuesta en el colector de corriente de electrodo negativo, y la capa de material activo negativo puede comprender un material activo negativo, un aglutinante, un material conductor y similares. El material activo negativo es, por ejemplo, un material carbonoso como grafito (grafito artificial o grafito natural), negro de humo conductor, fibra de carbono o similares, un metal o un material semimetálico como Si, Sn, Ge, Bi, Sn, In o una de sus aleaciones, y nitruro que contiene litio u óxido que contiene litio, metal de litio o aleación de litio y aluminio.

[0085] El separador utilizado en la batería de esta aplicación se puede seleccionar de varios separadores utilizados comúnmente en la técnica.

[0086] La batería de la presente invención típicamente comprende también un electrolito. Se pueden usar varios electrolitos comúnmente usados en la técnica, tales como soluciones de sales electrolíticas en solventes no acuosos. Por ejemplo, para una batería de litio, se puede utilizar una solución mixta de una sal de litio electrolítica y un disolvente no acuoso. La sal de litio electrolítica puede seleccionarse de uno o más de hexafluorofosfato de litio (LiPF_6), perclorato de litio, tetrafluoroborato de litio, hexafluoroarsenato de litio, haluro de litio, cloroaluminato de litio y fluoroalquilsulfonato de litio. El disolvente orgánico puede seleccionarse del grupo que consiste en carbonatos de cadena, carbonatos cíclicos o una mezcla de los mismos. El carbonato de cadena puede ser al menos uno de entre dimetil carbonato (DMC), dietil carbonato (DEC), etil metil carbonato (MCE), metil propil carbonato (MPC), dipropil carbonato (DPC) y un éster orgánico en forma de cadena que contiene flúor, que contiene azufre o que tiene un enlace insaturado. El carbonato cíclico puede ser uno o más de los siguientes: carbonato de etileno (CE), carbonato de propileno (CP), carbonato de vinileno (CV), γ -butirolactona (γ -BL), sultona y otros ésteres orgánicos cíclicos que contienen flúor, que contienen azufre o tienen un enlace insaturado.

[0087] La batería de esta solicitud puede ser una batería primaria o una batería secundaria. La batería de esta solicitud puede ser una batería de iones de litio o una batería de iones de sodio, preferiblemente una batería de iones de litio, como una batería primaria de iones de litio o una batería secundaria de iones de litio. Además del uso de la placa de electrodo positivo como se describió anteriormente, los métodos de construcción y preparación de estas baterías son conocidos per se. Debido al uso de la placa de electrodo positivo como se describe anteriormente, la batería puede tener propiedades eléctricas y de seguridad mejoradas (por ejemplo, seguridad contra la penetración de clavos). Además, la placa de electrodo positivo de acuerdo con esta aplicación se puede procesar fácilmente, de modo que se puede reducir el costo de fabricación de la batería que usa la placa de electrodo positivo de acuerdo con esta aplicación.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0088] Para hacer más claros los objetos, las soluciones técnicas y los efectos técnicos beneficiosos de esta aplicación, esta aplicación se describirá con 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 del equipo.

1. Método de preparación

[0089] Los electrodos y baterías en los ejemplos respectivos y ejemplos comparativos se prepararon como sigue a menos que se especifique lo contrario

1,1 Preparación de la placa de electrodo positivo

1) Recubrimiento de la capa de material activo subyacente

[0090] Se añadió una cierta proporción de un primer material polimérico, un primer material conductor, un primer material activo positivo (o relleno inorgánico) a N-metil-2-pirrolidona (NMP) para obtener una suspensión, que se agitó uniformemente y luego se revistió en ambas superficies del colector de corriente, luego se obtuvo la capa subyacente de material activo positivo después de secar a 85°C.

[0091] Con el fin de reticular el primer material polímero, un activador (silicato de sodio) y un agente de reticulación se añadieron después de obtenerse la suspensión y la mezcla se agitó de manera uniforme y, a continuación, se revistió sobre ambas superficies de la corriente de colector.

2) Recubrimiento de la capa de material activo superior

[0092] A continuación, 90% en peso de un segundo material positivo activo, 5% en peso de SP (material de segundo

conductor), y 5% en peso de PVDF (segundo material de polímero) se mezclaron con NMP como disolvente, se agitaron uniformemente y luego se revistieron sobre la capa subyacente de material activo positivo del colector de corriente preparado de acuerdo con el método anterior; luego se obtuvo la capa superior de material activo positivo después de secar a 85°C.

3) Preparación de placa de electrodo

[0093] Entonces, el colector de corriente con dos capas de material activo positivo fue prensado en frío, a continuación, recortado, cortado, y separado, y luego se secó bajo vacío a 85°C durante 4 horas. Después de soldar, se obtuvo la placa de electrodo positivo que cumplía con los requisitos de la batería secundaria.

[0094] Los principales materiales utilizados en los ejemplos específicos fueron las siguientes:

[0095] Material de polímero de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada: los materiales de PVDF (Fabricante "Solvay", modelo 5130), PVDC (PVDF y PVDC utilizados en los ejemplos, a menos que se indique lo contrario, no están reticulados);

[0096] Materiales poliméricos difícilmente solubles: poliacrilonitrilo dispersable en aceite, ácido poliacrílico dispersable en aceite, ácido poliacrílico dispersable en agua, poliuretano dispersable en agua, alcohol polivinílico dispersable en agua;

[0097] El primer material conductor (agente conductor): Super-P (TIMCAL, Suiza, abreviado como SP);

[0098] El primer material positivo activo: fosfato de litio y hierro (abreviado como LFP), fosfato de litio-hierro modificado por revestimiento de carbono (abreviado como LFP/C), carbón de la capa de titanato de litio modificado (abreviado como $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$);

Relleno inorgánico: alúmina;

Agente reticulante: acrilonitrilo, tetraisocianato, polietilenglicol;

El segundo material activo positivo: NCM811 ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$).

[0099] Los materiales anteriores fueron utilizados comúnmente materiales en la industria de las baterías de litio y podrían estar disponibles comercialmente de los proveedores correspondientes.

1.2 Preparación de la placa de electrodo negativo

[0100] La placa de electrodo negativo se preparó de la siguiente manera: el material activo grafito, el agente conductor Super-P, el espesante CMC, el aglutinante SBR se añadieron al agua desionizada con disolvente en una relación de masa de 96,5:1,0:1,0:1,5 para formar una suspensión de ánodo; luego la suspensión se revistió sobre la superficie de la lámina de cobre del colector de corriente del electrodo negativo, y se secó a 85°C, luego se recortó, cortó y separó, y luego se secó al vacío a 110°C durante 4 horas. Después de soldar, se obtuvo la placa de electrodo negativo que cumplía con los requisitos de la batería secundaria.

1.3 Preparación de electrolito

[0101] Se mezclaron carbonato de etileno (CE), metilcarbonato de etilo (MCE) y dietilcarbonato (DEC) en una proporción de volumen de 3:5:2 para obtener un disolvente mixto CE/MCE/DEC, seguido de la disolución de la sal de litio LiPF_6 completamente seca en un disolvente orgánico mixto a una concentración de 1 mol/L para preparar un electrolito.

1.4 Preparación de la batería

[0102] Una película de polipropileno con un espesor de 12 μm se usó como separador, y el electrodo positivo, el separador y el electrodo negativo se apilaron en orden, de modo que el separador se intercalaba entre la placa del electrodo positivo y la placa del electrodo negativo, y luego la pila se devanó en un núcleo de la batería. 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. Ensayos de rendimiento de materiales

[0103] En cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos, los parámetros de propiedad física de los materiales se midieron mediante un método comúnmente conocido en la técnica, a menos que se especifique lo contrario.

[0104] Algunos parámetros específicos se ensayaron usando los métodos siguientes.

2.1 Tamaño de partícula

[0105] La muestra de potencia se dispersó en un medio de dispersión (agua destilada), que se midió con un analizador de tamaño de partícula con láser Malvern MS2000 5 veces y se promedió en unidades de μm .

2.2 BET (área de superficie específica)

[0106] Se midió el área de superficie específica de la muestra de polvo del material de prueba con un probador de superficie específico Quadrasorb SI 5 veces y se promedió en unidades de m^2/g .

2.3 La fuerza de adhesión entre la capa de película y el colector de corriente

[0107] La placa de electrodo que contiene un colector de corriente que tiene una capa de película en ambos lados se cortó en una muestra a ensayar que tenía una anchura de 2 cm y una longitud de 15 cm. Un lado de la muestra a ensayar se pegó uniformemente sobre una placa de acero inoxidable a 25°C bajo presión normal utilizando cinta adhesiva de doble cara 3M. Un extremo de la muestra a probar se fijó en una máquina de tracción GOTECH, y la capa de película de la muestra a probar se extrajo del colector de corriente utilizando la máquina de tracción GOTECH, donde se leyó la fuerza de tracción máxima de acuerdo con el diagrama de datos de la fuerza de tracción y el desplazamiento. El valor resultante (en unidad N) se dividió por 0,02 para calcular la fuerza de adhesión (N/m).

2.4 Alargamiento a la rotura del colector de corriente

[0108] Se tomaron del colector de corriente dos muestras que tenían una longitud de 200 mm y una anchura de 15 mm. A continuación, la muestra se montó en una máquina de tracción (modelo AI7000) y se utilizó el promedio de las dos pruebas como resultado de la prueba. Registre la longitud inicial L_0 y encienda la máquina de tracción hasta que la muestra se rompa y lea el desplazamiento L_1 de la muestra en el momento de la rotura de la máquina de tracción. Alargamiento a la rotura = $(L_1 - L_0)/L_0 \times 100\%$.

2.5 Espesor del colector de corriente, espesor del revestimiento y espesor de la capa de película

[0109] Se midió el espesor del colector de corriente con un micrómetro y se utilizó el valor medio de 5 puntos.

[0110] Espesor del revestimiento y espesor de la capa de película: primero mida el espesor del colector de corriente, y luego mida el espesor total después del revestimiento, y use la diferencia entre los dos valores como el espesor del revestimiento. Se utilizó un método similar para el espesor de la capa de película.

2.6 Agrietamiento del revestimiento

[0111] Después de secar y obtener una capa de material activo positivo, si no se observaron grietas en la placa de electrodo de 100 m^2 , se definió como sin grietas; si el número de apariciones de grietas en la placa del electrodo de 100 m^2 fue ≤ 3 , se definió como agrietamiento leve; si el número de apariciones de grietas en la placa del electrodo de 100 m^2 fue >3 , se definió como agrietamiento severo.

2.7 Solubilidad de materiales poliméricos en disolventes oleosos

[0112]

El material polimérico se preparó en una película que tenía un espesor de aproximadamente 7 μm , luego se cortó en tiras de 20 mm x 50 mm, se pesó y se registró como M1;

La película se colocó en disolvente NMP (N-metilpirrolidona), se colocó a 130°C durante 5 min, se sacó y se secó al vacío a 100°C; después del secado, se pesó y se registró como M2;

A continuación se calculó la solubilidad como = $(M1 - M2) / M1 \times 100\%$.

[0113] En esta aplicación, por conveniencia de comparación, se usó la solubilidad de PVDF (fabricante "Solvay", modelo 5130) como referencia, y se registró como 100%, y se registró la relación entre la solubilidad de otros materiales y la solubilidad de PVDF.

3. Prueba de rendimiento de la batería

[0114] Se evaluaron los rendimientos de seguridad de las baterías secundarias de varios ejemplos y ejemplos comparativos utilizando GBT31485-2015 "Requisitos de seguridad y métodos de prueba para batería de tracción de vehículo eléctrico", y se registraron los resultados de la prueba.

3.1 Prueba de perforación:

[0115] 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 cayó a 0,05 C. Después de eso, se terminó la carga. Una
 5 aguja de acero resistente a alta temperatura de $\varnothing 5\text{-}10\text{ mm}$ (la punta de la misma tenía un ángulo de cono de 45°) se utiliza para perforar la placa de batería a una velocidad de 25 mm/s en la dirección perpendicular a la placa de 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:

[0116] 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 cayó a 0,05 C. Después de eso, se terminó la carga. Luego,
 10 después de cargar con una corriente constante de 1 C para alcanzar 1,5 veces el voltaje de corte de carga o después de cargar durante 1 hora, se terminó la carga.

3.3 Prueba de rendimiento del ciclo:

[0117] Las condiciones de prueba del número de ciclo fueron las siguientes: la batería secundaria se sometió a una
 20 prueba de ciclo 1C/1C a 25°C en donde el intervalo 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 primera capacidad específica de descarga.

3.4 Prueba de efecto PTC

[0118] 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
 25 probó la resistencia CC de la batería (descargándose con una 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
 30 de la resistencia de CC y el cálculo de la tasa de crecimiento de la resistencia de CC.

3.5 Prueba DCR

[0119] La batería secundaria se ajustó al 50% de SOC con una corriente de 1 C a 25°C y se registró el voltaje
 35 U_1 . Luego, se descargó con una corriente de 4 C durante 30 segundos, y se registró el voltaje U_2 . $\text{DCR} = (U_1 - U_2)/4C$.

[0120] En esta aplicación, por conveniencia de comparación, la DCR del núcleo de la batería en donde el primer
 40 material polímero contenía sólo PVDF no reticulada como la matriz de polímero se utiliza como referencia, y se registró como 100%, y el DCR de los otros núcleos de batería y la relación de los mismos se calcularon y registraron.

4. Resultados de la prueba de rendimiento

4.1 Efecto de la capa de material activo subyacente sobre el rendimiento de la batería en cuanto a penetración de clavos.

[0121] La placa de electrodo positivo, la placa de electrodo negativo y la batería correspondientes se prepararon con
 45 los materiales específicos y las cantidades enumeradas en la Tabla 1-1 a continuación de acuerdo con los métodos y procedimientos descritos en "1. Método de preparación", 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
 50 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.

[0122] En la prueba, la placa de electrodo convencional CPlaca N se preparó con el método descrito en "1.2
 55 Preparación de la placa de electrodo negativo"; cada placa de electrodo positivo excepto la placa de electrodo convencional CPlaca P, placa de electrodo comparativa 1 y placa de electrodo comparativa 2, se preparó con el método descrito en "1.1 Preparación de placa de electrodo positivo", pero no se proporcionó la capa de material activo
 60 positivo subyacente, es decir, que solo comprende la capa superior de material activo positivo; la placa de electrodo comparativa 1 (de aquí en adelante abreviada como Placa Comp. 1) se preparó básicamente de acuerdo con el método descrito en "1.1 Preparación de la placa de electrodo positivo", pero el primer material activo positivo no se añadió a la
 65 capa subyacente de material activo positivo; la placa de electrodo comparativa 2 (de aquí en adelante abreviada como Placa Comparativa 2) se preparó básicamente de acuerdo con el método descrito en "1.1 Preparación de la placa de electrodo positivo", pero la alúmina de relleno inorgánica se usó para reemplazar el primer material activo positivo.

Tabla 1-1: Composición de la placa de electrodos

	Colector de corriente	El segundo material activo positivo	Composición de la capa subyacente de material activo positivo							Fuerza de adherencia entre la capa de película del electrodo positivo y el colector de corriente (N/m)
			El primer material polimérico		El primer material conductor		El primer material polimérico activo positivo			
			material	% en peso	material	% en peso	material	% en peso		
CPlaca P	Lámina A1	NCM811	/	/	/	/	/	/	/	
Placa Comp. 1	Lámina A1	NCM811	PVDF	90	SP	10	/	/	/	
Placa Comp. 2	Lámina A1	NCM811	PVDC	35	SP	10	Alúmina	55	80	
Lámina 1-1	Lámina A1	NCM811	PVDF	35	SP	10	LFP	55	100	

Tabla 1-2: Rendimiento de la batería de iones de litio

Batería N°	Placa de electrodo positivo	Placa de electrodo negativo	Prueba de punción
Batería 1	CPlaca P	CPlaca N	10 fallan
Batería 2	Placa Comp. 1	CPlaca N	2 pasan y 8 fallan
Batería 3	Placa Comp. 2	CPlaca N	10 pasan
Batería 4	Lámina 1-1	CPlaca N	10 pasan

Tabla 1-3: Rendimiento de la batería de iones de litio

Batería N°	Placa de electrodo positivo	Placa de electrodo negativo	Tasa de crecimiento de resistencia CC a 130°C, 1h	Tasa de crecimiento de la resistencia de CC a 130°C, 2h
Batería 2	Placa Comp. 1	CPlaca N	20%	30%
Batería 4	Lámina 1-1	CPlaca N	1200%	1500%

[0123] Los datos de la Tabla 1-1 y Tabla 1-2 indicaron que cuando se usó PVDF o PVDC como el primer material polimérico (matriz de polímero) y en presencia del primer material activo positivo o para otros rellenos inorgánicos, como la alúmina, la fuerza de adhesión entre la capa de película y el colector de corriente era superior a 10 N/m, lo que podría mejorar en gran medida el rendimiento de punción de la batería. Esto también indicó que la capa subyacente de material activo positivo con mayor contenido de PVDF o PVDC podría funcionar como una capa aglutinante. Cuando ocurriera una situación anormal, como un pinchazo de una aguja o un clavado, las rebabas de metal que pudieran generarse en el colector de corriente podrían envolverse, evitando así de manera efectiva la ocurrencia de un cortocircuito interno de la batería.

[0124] Los datos en la Tabla 1-1 y Tabla 1-3 mostraron que cuando la capa subyacente de material activo positivo contenía un mayor contenido de PVDF y contenía un material conductor, la resistencia de corriente continua aumenta cuando la temperatura aumenta, es decir, que tiene un efecto PTC; especialmente cuando la capa subyacente de material activo positivo contenía un contenido relativamente alto de PVDF y contenía tanto un material conductor como un material activo positivo, la tasa de crecimiento de la resistencia a CC fue muy notable. Esto indicó que cuando se utilizó PVDF o PVDC como primer material polimérico (matriz polimérica) y en presencia del primer material activo positivo y el material conductor, la capa subyacente de material activo positivo tuvo un efecto PTC notable, que podría mejorar significativamente el rendimiento de seguridad de la batería.

[0125] En resumen, en la placa de electrodo positivo de la batería de acuerdo con esta aplicación, la capa subyacente de material activo positivo ejerció simultáneamente los efectos técnicos de la capa de aglutinante y el recubrimiento de seguridad PTC, lo que mejora en gran medida el rendimiento de seguridad de la penetración de clavos de la batería.

4.2 Efecto del contenido de cada componente contenido en la capa subyacente de material activo positivo

[0126] A continuación, se estudiará más a fondo el efecto del contenido de cada componente contenido en la capa subyacente de material activo positivo. Dado que los efectos técnicos y las leyes de otros rellenos inorgánicos como la alúmina y el primer material activo positivo fueron sustancialmente los mismos en la "Prueba de punción", para simplificar el experimento, se utilizó alúmina en lugar del primer material activo positivo para ilustrar el efecto de cada componente sobre la capa subyacente de material activo positivo.

[0127] La placa de electrodo positivo correspondiente, 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. Método de preparación", y luego se ensayaron según el método especificado en "3. Prueba del 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: Composición de la placa de electrodos

	Colector de corriente	El segundo material activo positivo	Composición de la capa subyacente de material activo positivo						Fuerza de adherencia entre la capa de película del electrodo positivo y el colector de corriente (N/m)	
			El primer material polimérico		El primer material conductor		Otro relleno inorgánico			
			material	% en peso	material	% en peso	material	% en peso		
Placa Comp. 2-1	Lámina A1	NCM811	PVDF	75	SP	20	Alúmina	5	8	160
Placa 2-2	Lámina A1	NCM811	PVDF	75	SP	15	Alúmina	10	8	170
Placa 2-3	Lámina A1	NCM811	PVDF	75	SP	10	Alúmina	15	8	180
Placa 2-4	Lámina A1	NCM811	PVDF	60	SP	10	Alúmina	30	8	135
Placa 2-5	Lámina A1	NCM811	PVDF	60	SP	8	Alúmina	32	8	140
Placa 2-6	Lámina A1	NCM811	PVDF	55	SP	15	Alúmina	30	8	120
Placa 2-7	Lámina A1	NCM811	PVDF	50	SP	25	Alúmina	25	8	110
Placa 2-8	Lámina A1	NCM811	PVDF	40	SP	15	Alúmina	45	8	95
Placa 2-9	Lámina A1	NCM811	PVDF	35	SP	5	Alúmina	60	8	75
Placa Comp. 2-10	Lámina A1	NCM811	PVDF	25	SP	5	Alúmina	70	8	50
Placa Comp. 2-11	Lámina A1	NCM811	PVDF	5	SP	15	Alúmina	80	8	8

Tabla 2-2: Rendimiento de la batería de iones de litio

Batería	Electrodo positivo	Electrodo negativo	Prueba de punción	Ciclo de vida (ciclo)
Batería 6	Comp. Lámina 2-1	CPlaca N	5 fallan, 5 pasan	2502
Batería 7	Lámina 2-2	CPlaca N	10 pases	2351
Batería 8	Lámina 2-3	CPlaca N	10 pases	2205
Batería 9	Lámina 2-4	CPlaca N	10 pases	2251
Batería 10	Lámina 2-5	CPlaca N	10 pases	2000
Batería 11	Lámina 2-6	CPlaca N	10 pases	2408
Batería 12	Lámina 2-7	CPlaca N	10 pases	2707
Batería 13	Lámina 2-8	CPlaca N	10 pases	2355
Batería 14	Lámina 2-9	CPlaca N	10 pases	1800
Batería 15	Comp. Lámina 2-10	CPlaca N	4 fallan, 6 pasan	1715
Batería 16	Comp. Lámina 2-11	CPlaca N	9 fallan, 1 pasa	1750

[0128] Los datos de la Tabla 2-1 y la Tabla 2-2 demostraron que: (1) si el contenido de otra carga inorgánica/primer material activo positivo era demasiado bajo, la estabilidad de la capa de material activo positivo subyacente no era lo suficientemente alta, por lo que el rendimiento de seguridad de la batería no se pudo mejorar por completo; y si el contenido de otra carga inorgánica/primer material activo positivo era demasiado alto, el contenido del primer material polimérico era demasiado bajo y el efecto del mismo tampoco podía ejercerse eficazmente. Además, cuando el contenido del primer material polimérico era demasiado bajo, la fuerza de adhesión entre la capa de película y el colector de corriente era inferior a 10 N/m, y la capa subyacente de material activo positivo no podía envolver eficazmente la rebaba de aluminio, por lo que el rendimiento de seguridad en caso de punción con aguja se deterioró considerablemente. (2) El material conductor tuvo una gran influencia en la resistencia interna y la polarización de la batería, por lo que afectó 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.

[0129] Después de realizarse los experimentos, se encontró que el intervalo de contenido adecuado de cada componente del revestimiento de seguridad fue como sigue: el contenido del primer material de polímero fue de 35% en peso a 75% en peso; el contenido del primer material conductor fue del 5% en peso al 25% en peso; y el contenido de otra carga inorgánica/primer material activo positivo fue del 10% en peso al 60% en peso.

[0130] Mientras que el contenido de cada componente estaba dentro del intervalo anterior, se puede lograr el efecto de mejorar la seguridad de penetración del clavo y las propiedades eléctricas (por ejemplo, el rendimiento del ciclo) de la batería.

4.3 Efecto de los tipos de relleno inorgánico sobre el rendimiento de la batería

[0131] Para estudiar más a fondo el efecto de la selección de material en la capa subyacente de material activo positivo en la placa del electrodo y el rendimiento de la batería, la placa del electrodo positivo correspondiente, la placa del electrodo negativo y la batería se prepararon con los materiales específicos y las cantidades enumeradas en la Tabla 3-1 a continuación de acuerdo con los métodos y procedimientos descritos en "1. Método de preparación", y se probaron de acuerdo con el método especificado en "3. Prueba 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.

[0132] Los datos de la Tabla 3-1 y Tabla 3-2 demostraron que el material electroquímicamente activo (es decir, el primer material activo positivo) podría mejorar significativamente la seguridad de sobrecarga de la batería en comparación con otros rellenos inorgánicos (tales como alúmina); Además, el material electroquímicamente activo recubierto de carbono también mejoró el ciclo de vida de la batería. Por lo tanto, aunque otros rellenos inorgánicos como la alúmina y el material electroquímicamente activo tuvieron efectos similares en la estabilización de la capa subyacente de material activo positivo y mejorar la seguridad de la penetración de clavos, cuando se utiliza el material electroquímicamente activo (es decir, el primer material activo positivo) para reemplazar otros rellenos inorgánicos, el rendimiento de la batería, como la seguridad de sobrecarga, podría mejorarse. Por lo tanto, era preferible utilizar el primer material activo positivo en la capa subyacente de material activo positivo, en particular se prefirieron fosfato de hierro y litio, fosfato de litio y vanadio, fosfato de litio y cobalto, fosfato de litio y manganeso y fosfato de litio y hierro, etc.

Tabla 3-1: Composición de la placa de electrodos

	Colector de corriente	El segundo material activo positivo	Composición de la capa subyacente de material activo positivo							Fuerza de adherencia entre la capa de película del electrodo positivo y el colector de corriente	
			El primer material polimérico		El primer material conductor		Otro relleno inorgánico				
			material	% en peso	material	% en peso	material	% en peso	Contenido de carbono de carbono (% en peso)		
Placa 2-41	Lámina A1	NCM811	PVDF	60	SP	10	alúmina	30	/	8	135
Placa 2-42	Lámina A1	NCM811	PVDF	60	SP	10	LFP	30	/	8	155
Placa 2-43	Lámina A1	NCM811	PVDF	60	SP	10	LFP/C	30	1	8	155
Placa 2-44	Lámina A1	NCM811	PVDF	60	SP	10	LFP/C	30	2	8	150
Placa 2-45	Lámina A1	NCM811	PVDF	60	SP	10	LFP/C	30	3	8	147
Placa 2-46	Lámina A1	NCM811	PVDF	60	SP	10	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ /C	30	5	8	143

Tabla 3-2: Rendimiento de la batería de iones de litio

Batería	Electrodo positivo	Electrodo negativo	Prueba de punción	Prueba de sobrecarga	Prueba de ciclo (ciclo)
Batería 46	Lámina 2-41	CPlaca N	10 pasan	10 fallan	2200
Batería 47	Lámina 2-42	CPlaca N	10 pasan	10 pasan	2300
Batería 48	Lámina 2-43	CPlaca N	10 pasan	10 pasan	2500
Batería 49	Lámina 2-44	CPlaca N	10 pasan	10 pasan	2700
Batería 50	Lámina 2-45	CPlaca N	10 pasan	10 pasan	2900
Batería 51	Lámina 2-46	CPlaca N	10 pasan	10 pasan	3000

4.4 Efecto de la reticulación en el rendimiento de la batería

[0133] La placa de electrodo positivo, la placa de electrodo negativo y la batería correspondientes 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 anteriormente, y se probaron de acuerdo con el método especificado para estudiar el efecto de la reticulación del primer material polimérico sobre el agrietamiento del revestimiento y la DCR, los resultados se muestran en la Tabla 4-2.

[0134] En el caso en que la velocidad de revestimiento de la capa de material activo positivo superior fue de 50 m/min, para la placa de electrodo 2-51, el primer material polímero se no reticuló por la adición de un agente de reticulación, y la placa de electrodo estaba severamente agrietada. La adición de un agente de reticulación tuvo un efecto significativo en la mejora del agrietamiento de la placa del electrodo. No se produjo ningún agrietamiento en la placa de electrodo 2-53 a la placa de electrodo 2-56. Se realizaron experimentos similares para PVDC (placas de electrodos 2-57 y 2-58) y los resultados fueron similares. Puede verse que la adición del agente de reticulación puede eliminar significativamente el agrietamiento del revestimiento de la placa de electrodo.

[0135] Para la placa de electrodo 2-51, el primer material polímero se no reticuló por la adición de un agente de reticulación, y el primer material polímero se hinchó en gran medida en el electrolito, lo que resulta en un gran DCR. La adición del agente de reticulación puede reducir el hinchamiento del primer material polimérico en el electrolito y tuvo un efecto significativo en la reducción de la DCR. Puede verse que la adición del agente de reticulación puede reducir significativamente el DCR de la batería.

[0136] Además, los datos anteriores indicaron que PVDF/PVDC se puede utilizar como el primer material polímero independientemente de reticulación, y la capa subyacente de material activo positivo tuvo un efecto PTC, y la batería obtenida tenía una alta seguridad (excelentes resultados de la prueba de prueba de punción). Indicó que el tratamiento de reticulación no afectó adversamente el efecto protector de la capa subyacente de material activo positivo. Además, en comparación con el PVDC/PVDF no reticulado, el tratamiento de reticulación mejoró el agrietamiento de la placa del electrodo, desde un agrietamiento severo hasta ningún agrietamiento o agrietamiento leve. El tratamiento de reticulación puede reducir el hinchamiento del primer material polimérico en el electrolito, reduciendo así la DCR entre un 15% y un 25%, mejorando así las propiedades eléctricas de la batería. Los ejemplos que comprenden un primer material polimérico reticulado constituyen los ejemplos de la invención.

Tabla 4-1: Efecto del reticulante

Composición de la capa subyacente de material activo positivo														Espesor de la capa subyacente H (µm)	Agrietamiento de la capa recubrimiento (velocidad 50 m/min)
Colector de corriente	El segundo material activo positivo	El material polimérico		El primer conductor		El primer material activo		Agente de reticulación							
		material	% en peso	material	% en peso	material	% en peso	tipo	Relación al material polimérico						
Placa 2-51	Lámina A1	NCM811	PVDF no reticulado	60	SP	10	LFP/C	30	No		0	8	Agrietamiento severo		
Placa 2-52	Lámina A1	NCM811	PVDF reticulado	60	SP	10	LFP/C	30	Acrlonitrilo		0,01%	8	Agrietamiento leve		
Placa 2-53	Lámina A1	NCM811	PVDF reticulado	60	SP	10	LFP/C	30	Tetraisocianato		0,1%	8	Sin grietas		
Placa 2-54	Lámina A1	NCM811	PVDF reticulado	60	SP	10	LFP/C	30	Polietilenglicol		0,5%	8	Sin grietas		
Placa 2-55	Lámina A1	NCM811	PVDF reticulado	60	SP	10	LFP/C	30	Acrlonitrilo		1,5%	8	Sin grietas		
Placa 2-56	Lámina A1	NCM811	PVDF reticulado	60	SP	10	LFP/C	30	Acrlonitrilo		5%	8	Sin grietas		
Placa 2-57	Lámina A1	NCM811	PVDC no reticulado	60	SP	10	LFP/C	30	No		0	8	Agrietamiento severo		
Placa 2-58	Lámina A1	NCM811	PVDC reticulado	60	SP	10	LFP/C	30	Acrlonitrilo		3%	8	Sin grietas		

Tabla 4-2: Rendimiento de batería de iones de litio

Batería	Electrodo positivo	Electrodo negativo	DCR de la batería	Prueba de punción
Batería 52	Lámina 2-51	CPlaca N	100%	10 pasan
Batería 53	Lámina 2-52	CPlaca N	80%	10 pasan
Batería 54	Lámina 2-53	CPlaca N	85%	10 pasan
Batería 55	Lámina 2-54	CPlaca N	78%	10 pasan
Batería 56	Lámina 2-55	CPlaca N	75%	10 pasan
Batería 57	Lámina 2-56	CPlaca N	84%	10 pasan

4.5 Efecto del primer tipo de material polimérico sobre el rendimiento de la batería

[0137] La placa de electrodo positivo, la placa de electrodo negativo y la batería correspondientes se prepararon con los materiales específicos y las cantidades enumeradas en la Tabla 5-1 a continuación de acuerdo con los métodos y procedimientos descritos anteriormente, y se probaron de acuerdo con el método especificado para estudiar el efecto de la composición del primer material polimérico sobre el agrietamiento del revestimiento, etc., y los resultados se muestran en la Tabla 5-2.

[0138] Los datos de la Tabla 5-1 y Tabla 5-2 mostraron que cuando la capa subyacente de material activo positivo no contiene un material de polímero difícilmente soluble (es decir, un material polímero que tiene una solubilidad en un aceite disolvente menor que el de una poliolefina fluorada), la placa del electrodo era propensa a agrietarse. Después de la adición del material polimérico difícilmente soluble, no se produjo agrietamiento. Esto se debió a que el material polimérico difícilmente soluble utilizado como el "componente difícilmente soluble" redujo en gran medida la disolución y el hinchamiento del material polimérico basado en PVDF contenido en la capa subyacente de material activo positivo causado por el disolvente de aceite orgánico en la suspensión de material activo superior, reduciendo así el agrietamiento y aumentando significativamente la eficiencia de producción. Además, después de la adición del material polimérico difícilmente soluble, el DCR de la batería se redujo significativamente. Puede verse que la introducción de materiales poliméricos difícilmente solubles puede reducir significativamente el DCR de la batería.

[0139] Además, en el caso en donde se añadió un material de polímero difícilmente soluble, el resultado de la prueba de punción fue todavía mejorado en gran medida en comparación con la placa de electrodo positivo convencional. Esto indicó que cuando se utilizó la combinación de materiales poliméricos basados en PVDC y/o PVDF y materiales poliméricos difícilmente solubles como primer material polimérico, el rendimiento de seguridad de la batería aún era excelente, y se mejoró el DCR de la batería, y la calidad, estabilidad y producción. Se mejoró la eficiencia de la placa de electrodos, por lo que el rendimiento general de la batería fue mejor.

Tabla 5-1: Composición de la placa de electrodos

Composición de la capa subyacente de material activo positivo														
Polaridad de la placa de electrodos	El segundo material activo positivo	El primer material polimérico					El primer conductor		El primer material activo positivo			Espesor de la capa subyacente H (µm)		
		Poliolefina fluorada	(% en peso) (B1)	material polimérico difícilmente soluble	(% en peso)	material	(% en peso)	material	(% en peso)	material	(% en peso)		Contenido de carbono (% en peso)	
Placa 2-61	Positiva	NCM811	PVDF	60	/	/		SP	10	LFP/C	30	1		8
Placa 2-62	Positiva	NCM811	PVDF	50		Agua - ácido poliacrílico dispersable	10	SP	10	LFP/C	30	1		8
Placa 2-63	Positiva	NCM811	PVDF	40		Agua - poliuretano dispersable	20	SP	10	LFP/C	30	1		8
Placa 2-64	Positiva	NCM811	PVDF	30		Agua - alcohol polivinílico dispersable	30	SP	10	LFP/C	30	1		8
Placa 2-65	Positiva	NCM811	PVDF	40		Aceite- poliacrilato dispersable	20	SP	10	LFP/C	30	1		8
Placa 2-66	Positiva	NCM811	PVDF	30		Aceite- poliacrilato dispersable	30	SP	10	LFP/C	30	1		8
Placa 2-67	Positiva	NCM811	PVDF	25		Ácido poliacrílico Dispersable en aceite	35	SP	10	LFP/C	30	1		8
Placa 2-68	Positiva	NCM811	PVDF	20		Ácido poliacrílico Dispersable en aceite	40	SP	10	LFP/C	30	1		8

Batería	Electrodo positivo	Electrodo negativo	Prueba de punción	Agrietamiento (velocidad de recubrimiento 50 m/min)	DCR de la batería
Batería 61	Lámina 2-61	CPlaca N	10 pasan	Agrietamiento severo	100%
Batería 62	Lámina 2-62	CPlaca N	9 pasan, 1 fallan	Sin grietas	55%
Batería 63	Lámina 2-63	CPlaca N	8 pasan, 2 fallan	Sin grietas	50%
Batería 64	Lámina 2-64	CPlaca N	7 pasan, 3 fallan	Sin grietas	40%
Batería 65	Lámina 2-65	CPlaca N	10 pasan	Sin grietas	90%
Batería 66	Lámina 2-66	CPlaca N	10 pasan	Sin grietas	70%
Batería 67	Lámina 2-67	CPlaca N	10 pasan	Sin grietas	64%
Batería 68	Lámina 2-68	CPlaca N	10 pasan	Sin grietas	60%

[0140] Se entenderá por los expertos en la técnica que los ejemplos de aplicación anteriores de la placa de electrodo de esta aplicación sólo se ejemplifican para ser utilizados para una batería de litio, pero la placa de electrodo de esta solicitud también se puede aplicar a otros tipos de baterías o dispositivos electroquímicos, y aún puede producir un buen efecto técnico de esta aplicación.

[0141] Será evidente para los expertos en la técnica que la presente solicitud puede ser modificada y variada de acuerdo con las enseñanzas anteriores. La invención se define en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una batería que comprende una placa de electrodo positivo, un separador y una placa de electrodo negativo, **caracterizada porque** la placa de electrodo positivo comprende un colector de corriente de electrodo positivo (10) y al menos dos capas de material activo positivo revestidas sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo positivo (10), y las al menos dos capas de capas de material activo positivo se denominan colectivamente una capa de película de electrodo positivo;
- 5 una capa subyacente de material activo positivo (12) en contacto con el colector de corriente del electrodo positivo (10) comprende un primer material activo positivo, un primer material polimérico y un primer material conductor, y basado en el peso total de la capa subyacente de material activo positivo (12), el primer material activo positivo tiene un contenido de A% en peso, el primer material polimérico tiene un contenido de B% en peso y el primer material conductor tiene un contenido de C% en peso;
- 10 una capa superior de material activo positivo (14) en contacto con la capa subyacente de material activo positivo (12) y alejada del colector de corriente del electrodo positivo (10) comprende un segundo material activo positivo, un segundo material polimérico y un segundo material conductor, y basado en el peso total de la capa superior de material activo positivo (14), el segundo material activo positivo tiene un contenido de A' % en peso, el segundo material polimérico tiene un contenido de B' % en peso, y el segundo material conductor tiene un contenido de C' % en peso; A% < A' %, B% > B' %, C% ≥ C' %;
- 15 una fuerza de adhesión entre la capa de película del electrodo positivo y el colector de corriente del electrodo positivo (10) es de al menos 10 N/m;
- 20 el primer material activo positivo satisface 10% en peso ≤ A% ≤ 60% en peso, el primer material polimérico satisface 35% en peso ≤ B% ≤ 75% en peso, y el primer material conductor satisface 5% en peso ≤ C% ≤ 25% en peso;
- 25 el segundo material activo positivo satisface 90% en peso ≤ A' % ≤ 99% en peso, el segundo material polimérico satisface 0,5% en peso ≤ B' % ≤ 5% en peso, y el segundo material conductor satisface 0,5% en peso ≤ C' % ≤ 5% en peso;
- 30 el primer material polimérico es un material mixto de poliolefina fluorada y/o material polimérico de poliolefina clorada que tiene una estructura reticulada con un material polimérico difícilmente soluble, y el material polimérico difícilmente soluble tiene una solubilidad en N-metilpirrolidona (NMP), que es menor que la solubilidad de la poliolefina fluorada y/o el material polimérico de poliolefina clorada en NMP; preferiblemente, basado en el peso total de la capa subyacente de material activo positivo (12), la poliolefina fluorada y/o el material polimérico de poliolefina clorada tiene un contenido de B1% que satisface B1% ≥ 17,5% en peso; y
- 35 la batería tiene una tasa de crecimiento de la resistencia de CC del 100% o más a 130°C, determinada de acuerdo con el método descrito en la descripción.
2. Batería según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el material polimérico difícilmente soluble es un material polimérico dispersable en aceite o un material polimérico dispersable en agua; y el material polimérico dispersable en aceite se selecciona de al menos uno de poliacrilonitrilo dispersable en aceite, ácido poliacrílico dispersable en aceite, poliacrilato dispersable en aceite, acrilato de ácido poliacrílico dispersable en aceite, poliacrilonitrilo dispersable en aceite y ácido acrílico dispersable en aceite poliacrilonitrilo-acrilato; y el material polimérico dispersable en agua se selecciona de al menos uno de ácido poliacrílico dispersable en agua, poliuretano dispersable en agua, alcohol polivinílico dispersable en agua, poliacrilato dispersable en agua, politetrafluoroetileno dispersable en agua y poliacrilonitrilo dispersable en agua.
- 40
- 45
3. La batería de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, **caracterizada porque**, la poliolefina fluorada y/o el material polimérico de poliolefina clorada 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.
- 50
4. La batería de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque**, el primer 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; y
- 55 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 y nanofibras de carbono; y el material metálico conductor se selecciona de al menos uno de polvo A1, polvo de Ni y polvo de oro; y
- 60 el material polimérico conductor se selecciona de al menos uno de politiofeno conductor, polipirrol conductor y polianilina conductora.
5. La batería de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el primer material activo positivo se selecciona entre al menos uno de óxido de cobalto de litio, óxido de cobalto de litio, níquel, manganeso, aluminato de litio y níquel manganeso, fosfato de litio y hierro, fosfato de litio y vanadio, litio cobalto fosfato, fosfato de litio y manganeso, fosfato de litio, hierro y manganeso, silicato de litio y hierro, silicato de litio y vanadio, silicato de litio y cobalto, silicato de litio
- 65

y manganeso, óxido de espinela y litio, óxido de manganeso, espinela, litio, óxido de níquel y manganeso, óxido de litio y titanio, o al menos uno de un carbono conductor de revestimiento 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; y

5 el primer material activo positivo es preferiblemente al menos uno de fosfato de hierro y litio, fosfato de litio y vanadio, fosfato de cobalto de litio, fosfato de litio y manganeso, fosfato de litio y manganeso y hierro o al menos uno de un revestimiento de carbono conductor modificado anterior al material, un revestimiento de metal conductor modificado el material anterior o un revestimiento de polímero conductor modificado del
10 material anterior; y preferiblemente el primer material activo positivo tiene una superficie específica (BET) de como máximo 500 m²/g.

6. Batería según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el colector de corriente de electrodo positivo (10) es un colector de corriente metálico, y el colector de corriente metálico tiene un espesor de 4 µm a 16 µm; y el colector de
15 corriente de metal tiene un alargamiento a la rotura δ que satisface $0,8\% \leq \delta \leq 4\%$, determinado de acuerdo con el método descrito en la descripción.

FIGURA

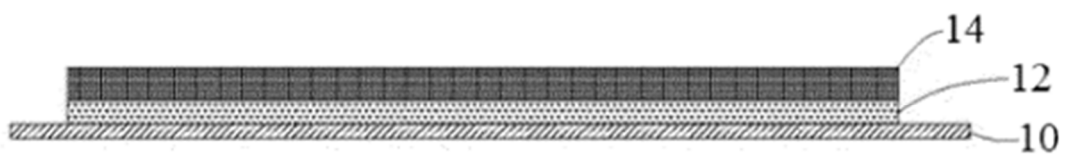


Fig.1