

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 930 342**

51 Int. Cl.:

H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01)
H01M 6/14 (2006.01)
H01M 6/50 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/42 (2006.01)
H01M 50/209 (2011.01)
H01G 11/28 (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.11.2019 PCT/CN2019/118696**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2020 WO20098770**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2019 E 19884548 (9)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2022 EP 3783695**

54 Título: **Placa de electrodo positivo y dispositivo electroquímico**

30 Prioridad:

16.11.2018 CN 201811365898

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.12.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WANG, YAOHUI;
LI, XING y
LI, ZHENHUA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 930 342 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Placa de electrodo positivo y dispositivo electroquímico

Campo técnico

5 La presente solicitud se refiere al campo de la tecnología electroquímica y, más particularmente, a una placa de electrodo positivo y un dispositivo electroquímico que contiene la placa de electrodo positivo.

Antecedentes

10 Las baterías de iones de litio se utilizan ampliamente en vehículos eléctricos y productos electrónicos de consumo debido a sus ventajas tales como alta densidad de energía, alta energía de salida, ciclo de vida prolongado y poca contaminación ambiental. Sin embargo, las baterías de iones de litio son propensas a incendios y explosiones cuando se someten a condiciones anormales tales como aplastamiento, golpes o pinchazos, lo que provoca daños graves. Por lo tanto, el problema de seguridad de las baterías de iones de litio limita en gran medida la aplicación y la popularidad de las baterías de iones de litio.

15 Una gran cantidad de resultados experimentales muestran que el cortocircuito interno de la batería de iones de litio es la causa básica del riesgo de seguridad de la batería. Para evitar el cortocircuito interno de la batería, los investigadores han intentado mejorar la batería de muchas maneras, incluido el uso de materiales PTC para mejorar el rendimiento de seguridad de la batería de iones de litio. Un material PTC (Coeficiente de temperatura positivo) es un material sensible al calor con coeficiente de temperatura positivo, que tiene la característica de que su resistividad aumenta con el aumento de la temperatura. Cuando la temperatura supera cierta temperatura, su resistividad aumenta rápidamente gradualmente.

20 En el estudio de la utilización de las características de los materiales PTC para mejorar el rendimiento de seguridad de la batería de iones de litio, algunos estudios implican la adición de materiales PTC a la capa de material activo del electrodo de la batería. Cuando la temperatura de la batería aumenta, la resistencia del material PTC aumenta, lo que hace que la resistencia de toda la capa de material activo del electrodo aumente, e incluso que se destruya la ruta conductora de toda la capa de material activo del electrodo. Por lo tanto, el efecto de seguridad se logra provocando la interrupción de la energía y evitando que se produzca la reacción electroquímica. Sin embargo, con esta modificación, el material PTC añadido en la capa de material activo del electrodo afecta negativamente al rendimiento electroquímico de la batería.

30 Otros estudios más han proporcionado una capa independiente de material PTC (revestimiento de seguridad) entre el colector de corriente y la capa de material activo del electrodo de la batería. Cuando la temperatura de la batería aumenta, la resistencia de la capa de material PTC aumenta, de modo que la resistencia eléctrica entre el colector de corriente y la capa de material activo del electrodo aumenta o incluso se interrumpe el suministro de energía, logrando así el efecto de seguridad de evitar que se produzca la reacción electroquímica. Sin embargo, con esta modificación, cuando una suspensión de material activo se recubre en la superficie de la capa de material de PTC, el solvente (tal como NMP) en la suspensión disolvería el material de PTC de la capa de PTC y, por lo tanto, el material de PTC disuelto entra en la capa de material activo superior, que no solo destruye el efecto PCT de la capa PTC sino que también deteriora su rendimiento eléctrico. Además, en la etapa de compactación del proceso de fabricación de placas, la capa de material PTC se comprime fácilmente hasta el borde y, por lo tanto, la capa de material activo del electrodo entraría en contacto directo con el colector de corriente, por lo que la capa de material PTC no puede mejorar el rendimiento de seguridad. Además, se requiere mejorar en gran medida el rendimiento de la capa de material PTC, tal como la velocidad de respuesta, el efecto de bloqueo de corriente.

45 El documento CN 107437622 A describe un electrodo y un procedimiento de preparación del mismo. El electrodo comprende un colector de corriente, una capa de material activo dispuesta sobre el colector de corriente y un revestimiento dispuesto entre el colector de corriente y la capa de material activo. El revestimiento comprende una matriz de polímero y un agente conductor. El electrodo tiene las ventajas de baja resistencia a temperatura ambiente y alta resistencia PTC.

50 El documento JP 2018116810 A describe una batería totalmente sólida capaz de suprimir la reducción de la resistencia eléctrica provocada por el sobrecalentamiento. La batería totalmente sólida comprende una capa de electrodo positivo, una capa de electrodo negativo y una capa de electrolito sólido. La batería totalmente sólida comprende también una capa de PTC entre una capa de material activo de cátodo y un colector de cátodo de la capa de electrodo positivo y/o entre una capa de material activo de ánodo y un colector de ánodo de la capa de electrodo negativo.

En vista de esto, es realmente necesario proporcionar una placa de electrodos y una batería que tengan un rendimiento de seguridad y un rendimiento de batería mejorados, que sean capaces de resolver los problemas anteriores.

Resumen

55 Un objeto de la presente solicitud es proporcionar una placa de electrodos y un dispositivo electroquímico con seguridad y rendimiento eléctrico mejorados.

Otro objeto de la presente solicitud es proporcionar una placa de electrodos y un dispositivo electroquímico con buen rendimiento de seguridad, especialmente rendimiento de seguridad durante la penetración del clavo, y rendimiento eléctrico mejorado, especialmente rendimiento de ciclo.

La presente solicitud proporciona una placa de electrodo positivo de acuerdo con la reivindicación 1.

5 La presente solicitud proporciona también un dispositivo electroquímico que incluye la placa de electrodo positivo de la presente solicitud, en el que el dispositivo electroquímico es preferentemente un condensador, una batería primaria o una batería secundaria.

Descripción de los dibujos

10 La placa de electrodo positivo, el dispositivo electroquímico y los efectos beneficiosos de la presente solicitud se describirán en detalle a continuación con referencia a los dibujos adjuntos y realizaciones específicas.

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

15 La figura 2 es un espectro de absorción de infrarrojos de la capa de película positiva de la placa de electrodo positivo según una realización de la presente solicitud en la que el superior es un espectro de un revestimiento comparativo obtenido sin la adición de un activador y un agente de reticulación, y el subyacente es un espectro de un revestimiento de ejemplo con la adición de un activador y un agente de reticulación.

La figura 3 es una vista en perspectiva de una batería de iones de litio según una realización de la presente solicitud.

La figura 4 es una vista detallada de la figura 3.

20 La figura 5 es una vista en perspectiva de un módulo de batería según una realización de la presente solicitud.

La figura 6 es una vista en perspectiva de un paquete de baterías según una realización de la presente solicitud.

La figura 7 es una vista detallada de la figura 6.

La figura 8 es una vista esquemática que muestra un dispositivo con una batería de iones de litio como fuente de energía según una realización de la presente solicitud.

25 En los dibujos, los números de referencia se definen como sigue:

1- paquete de baterías;

2- cuerpo del gabinete superior;

3-cuerpo del gabinete inferior;

4-módulo de batería;

30 5-batería;

51-caja;

52-conjunto de electrodos y

53-conjunto de la tapa superior.

Descripción detallada

35 La presente solicitud describe una placa de electrodo positivo que comprende un colector de corriente, una capa de material activo positivo y un revestimiento de seguridad dispuesto entre el colector de corriente y la capa de material activo positivo, en el que el revestimiento de seguridad comprende una matriz de polímero y un material conductor.

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

Sería fácil entender que aunque el revestimiento de seguridad PTC 12 y la capa de material activo positivo 14 se proporcionan solo en un lado del colector de corriente positiva 10 como se muestra en la figura 1, en otras realizaciones, el revestimiento de seguridad PTC 12 y la capa de material activo positivo 14 se pueden proporcionar en ambos lados del colector de corriente positiva 10.

45 Después de que el revestimiento de seguridad 12 y la capa de material activo positivo 14 se forman respectivamente

en el colector de corriente 10, los dos se unen entre sí y no se pueden distinguir fácilmente entre sí en apariencia. Despegarlos del colector de corriente generalmente da como resultado un revestimiento en su conjunto. Por lo tanto, el revestimiento de seguridad y la capa de material activo positivo se denominan generalmente de forma colectiva capa de película positiva (o simplemente una capa de película).

5 El revestimiento de seguridad PTC convencional comprende un material de matriz de polímero, un material conductor y un aglutinante opcional, que funciona como se indica a continuación. A temperatura normal, el revestimiento de seguridad se basa en una buena red conductora formada entre los materiales conductores para conducir la conducción de electrones. Cuando aumenta la temperatura, el volumen de los materiales de la matriz de polímero comienza a expandirse, aumenta el espacio entre las partículas de los materiales conductores y, por lo tanto, la red conductora se
10 bloquea parcialmente, de modo que la resistencia del revestimiento de seguridad aumenta gradualmente. Cuando se alcanza una cierta temperatura, por ejemplo, la temperatura de funcionamiento, la red conductora se bloquea casi por completo y la corriente se aproxima a cero, protegiendo así el dispositivo electroquímico con el revestimiento de seguridad.

15 En los revestimientos de PTC tradicionales que se usan en baterías, el polietileno, el polipropileno o los copolímeros de etileno-propileno se usan generalmente como material de matriz de PTC. En este caso, se requiere agregar un aglutinante adicional al material de matriz de PTC y al material conductor. Si el contenido del aglutinante es demasiado pequeño, la adherencia entre el revestimiento y el colector de corriente de metal es deficiente. Si el contenido del aglutinante es demasiado grande, el efecto PTC tal como la temperatura de respuesta y la velocidad de respuesta, se verá afectado. Con el fin de superar los defectos de los revestimientos de seguridad de PTC anteriores, la presente
20 solicitud adopta una variedad de medios técnicos para trabajar juntos para mejorar el rendimiento y la estabilidad de los revestimientos de seguridad de PTC.

En primer lugar, los inventores han descubierto que la estabilidad y el rendimiento de los revestimientos de seguridad pueden mejorarse seleccionando un material de matriz de polímero en los revestimientos de seguridad.

25 En un revestimiento convencional que tiene efecto PTC para su uso en baterías, se usa poliolefina fluorada o poliolefina clorada (tal como PVDF) como aglutinante. Cuando se usa como aglutinante, la cantidad de PVDF es mucho menor que la cantidad del material de la matriz. Por ejemplo, el aglutinante de PVDF en un revestimiento de PTC convencional está típicamente presente en una cantidad inferior al 15 % o al 10 %, o incluso inferior, en relación con el peso total del revestimiento. Algunas publicaciones tales como CN105594019A, CN106558676A también mencionan que el
30 PVDF en sí puede usarse como material de matriz de PTC, pero la mayoría de ellos son puramente especulativos y en realidad no han verificado los efectos logrados al usar PVDF como material de matriz de PTC. Mientras tanto, algunas otras publicaciones tales como el párrafo [0071] en el documento CN104823313A mencionan explícitamente que el PVDF no es adecuado para su uso como material de matriz de PTC.

35 Sin embargo, los inventores han descubierto que la poliolefina fluorada y/o la poliolefina clorada pueden funcionar como material de matriz de polímero para una capa de termistor PTC. Basado en el peso total del revestimiento de seguridad, el porcentaje en peso de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada como material de matriz de polímero es del 35 % en peso al 75 % en peso, que es mucho más alto que el de la poliolefina fluorada o poliolefina clorada tal como el PVDF generalmente utilizado como aglutinante en la capa de termistor PTC anterior.

40 En la presente solicitud, el material de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada funciona realmente, tanto como matriz de PTC como aglutinante, lo que evita la influencia sobre la adhesión del revestimiento, la velocidad de respuesta y la temperatura de respuesta del efecto PTC debido a la diferencia entre el aglutinante y el material de matriz de PTC.

45 En segundo lugar, el revestimiento de seguridad compuesto por poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada y un material conductor puede funcionar como una capa de termistor PTC y su intervalo de temperatura de funcionamiento es adecuado de 80 °C a 160 °C. Por lo tanto, el rendimiento de seguridad a alta temperatura de la batería puede mejorarse bien.

Además, la poliolefina fluorada y/o la poliolefina clorada como material de matriz de polímero del revestimiento de seguridad sirve como matriz de PTC y aglutinante, facilitando así la preparación de un revestimiento de seguridad más delgado sin afectar a la adhesión del revestimiento de seguridad.

50 Además, el solvente tal como NMP o el electrolito en la capa de material activo positivo sobre el revestimiento de seguridad puede tener un efecto adverso tal como la disolución y el hinchamiento del material polimérico del revestimiento de seguridad. Para el revestimiento de seguridad que contiene PVDF en una cantidad aglutinante, la adhesión podría empeorar fácilmente. En el revestimiento de seguridad de la presente solicitud, el efecto adverso anterior puede ser relativamente bajo ya que el contenido de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada es relativamente alto.

55

En segundo lugar, los inventores han descubierto que la estabilidad y el rendimiento de los revestimientos de seguridad se pueden mejorar aún más sometiendo el material de matriz de polímero del revestimiento de seguridad a un tratamiento de reticulación.

5 Debido al hecho de que el solvente tal como NMP en la capa de material activo positivo o el electrolito sobre el revestimiento de seguridad pueden disolver e hinchar adversamente el material polimérico en el revestimiento de seguridad, es fácil producir los siguientes problemas técnicos.

10 (1) Debido a que la matriz de polímero tal como la poliolefina fluorada y/o la poliolefina clorada en el revestimiento de seguridad se hincha en gran medida por los solventes orgánicos tales como NMP y el electrolito, la capa de material activo positivo revestida sobre el revestimiento de seguridad será fácil de romper debido a la tensión desigual en el caso de que la velocidad de la aplicación sea demasiado rápida.

(2) Debido a que la matriz de polímero tal como la poliolefina fluorada y/o la poliolefina clorada en el revestimiento de seguridad se hincha en gran medida con solventes orgánicos tales como NMP y el electrolito, la introducción del revestimiento de seguridad provocará un mayor aumento de DCR (resistencia interna de CC) de la batería, lo que no favorece la mejora del rendimiento cinético de la batería.

15 Los inventores de la presente invención han descubierto sorprendentemente que el tratamiento de reticulación puede reducir el hinchamiento y la disolución de la matriz de polímero, aumentar la fuerza de unión entre el revestimiento de seguridad y el colector de corriente y reducir el agrietamiento y el crecimiento de DCR de la batería.

20 Para la 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. El papel del activador es eliminar el HF o el HCl de la poliolefina fluorada y/o la poliolefina clorada para formar un doble enlace C=C y el papel del agente de reticulación es reticular el doble enlace C=C.

Se ha encontrado experimentalmente que se usa un activador que contiene Na o K, tal como silicato de sodio o potasio.

25 El silicato de sodio o silicato de potasio es una base fuerte y una sal de ácido débil, que es débilmente alcalina después de la hidrólisis, cuya sal elimina parcialmente el HF o el HCl de las poliolefinas fluoradas y/o las poliolefinas cloradas para formar enlaces dobles C = C, y que no es fácil para formar un gel. Si se utiliza una base fuerte, se generan más enlaces dobles C = C, lo que puede provocar fácilmente la gelificación de la suspensión. La relación en peso del activador a la matriz de polímero normalmente está en el intervalo del 0,5 % al 5 %.

30 El agente de reticulación se selecciona de al menos uno de poliisocianatos, poliaminas, polioles, glicidiléteres, sustancias inorgánicas, glioxal, aziridina, organosilicios, ácidos bencenosulfónicos, compuestos etilénicamente insaturados, peróxidos orgánicos y compuestos orgánicos metálicos.

El agente de reticulación se puede seleccionar de

35 al menos uno de los 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), glicidiléteres (polipropilenglicol glicidiléter), sustancias inorgánicas (óxido de zinc, cloruro de aluminio, sulfato de aluminio, azufre, ácido bórico, bórax, nitrato de cromo), glioxal, aziridina, organosilicios (ortosilicato de etilo, ortosilicato de metilo, trimetoxisilano), ácidos bencenosulfónicos (ácido p-toluenosulfónico, cloruro de p-toluenosulfonilo), compuestos etilénicamente insaturados (estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilatos (1,4 -diacrilato de butilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, cianurato de trialilo (TAC), acrilato de butilo, acrilato de 2-hidroxietilo (HEA), acrilato de hidroxipropilo (HPA), metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), metacrilato de 2-hidroxipropilo (HPMA), metacrilato de metilo (MMA))), peróxidos orgánicos (peróxido de dicumilo, peróxido de bis(2,4-diclorobenzoilo)) y compuestos orgánicos metálicos (isopropóxido de aluminio, acetato de zinc, acetilacetato de titanio). La relación en peso del agente de reticulación a la matriz de polímero es del 0,01 % al 5 %. Si el contenido de agente de reticulación es demasiado pequeño, el grado de reticulación de la matriz de polímero es bajo, lo que no puede eliminar por completo el agrietamiento. Si el contenido de agente de reticulación es demasiado alto, es fácil que se forme un gel durante la agitación. Además, dado que la poliolefina fluorada y/o el material de poliolefina clorada en realidad funciona como matriz de PTC y como aglutinante, si el contenido de agente de reticulación es demasiado alto, afectará a la cantidad de matriz de polímero utilizada como matriz de PTC, provocando así que el efecto PTC se deteriore.

50 El activador y el agente de reticulación pueden agregarse simultánea o secuencialmente después de completar la etapa de agitación de la suspensión para preparar el revestimiento de seguridad y, a continuación, la mezcla resultante puede agitarse uniformemente y, a continuación, revestirse. Preferiblemente, se produce una reacción de reticulación durante el procedimiento de agitación.

55 Debido al uso de activadores que contienen Na o K, los iones Na o K permanecerán en el revestimiento de seguridad después del secado y curado (en una cantidad de más de aproximadamente 100 ppm en relación con el contenido de la capa de película). Además, debido al uso de activadores que contienen Na o K, se forman enlaces C = C en el material de la matriz de polímero. Sin embargo, es imposible que todos los enlaces dobles C = C se reticulen, es

decir, se polimericen, por lo que quedarán restos de enlaces dobles $C = C$. El doble enlace residual $C = C$ puede determinarse por la presencia o ausencia de un pico de absorción a 1646 cm^{-1} en un espectro infrarrojo (véase la figura 2).

5 Por lo tanto, si la matriz de polímero de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada está o no reticulada con activadores que contienen Na o K puede determinarse detectando si quedan más de 100 ppm de iones Na o K en la capa de película y si hay un pico de absorción a 1646 cm^{-1} en el espectro infrarrojo. Si se usa una mezcla de silicato de sodio y silicato de potasio en el proceso de reticulación, los iones de Na y los iones de K permanecerán al mismo tiempo en la capa de la película. En este caso, $\geq 100\text{ ppm}$ se refiere a la suma de la concentración de iones Na y de iones K.

10 En resumen, mediante el uso de un material de matriz de polímero de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada reticulada en el revestimiento de seguridad de PTC, se puede mejorar el rendimiento y la estabilidad del revestimiento de seguridad de PTC, especialmente el agrietamiento y el crecimiento de DCR de la batería.

15 En consecuencia, la placa de electrodo positivo de la presente solicitud comprende un colector de corriente, una capa de material activo positivo y un revestimiento de seguridad dispuesto entre el colector de corriente y la capa de material activo positivo, en el que el revestimiento de seguridad comprende una matriz de polímero y un material conductor y la matriz de polímero es poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada y la capa de película positiva comprende iones Na y/o iones K en un contenido de 100 ppm o más, y tiene un pico de absorción a 1646 cm^{-1} en su espectro de absorción infrarrojo.

Además, como realización preferida de la presente solicitud, la adición de un relleno inorgánico al revestimiento de seguridad puede estabilizar aún más el revestimiento de seguridad.

20 Se ha encontrado que en el caso de que el revestimiento de seguridad no contenga un relleno inorgánico, el solvente tal como NMP en la capa de material activo positivo o el electrolito sobre el revestimiento de seguridad probablemente causaría un efecto negativo en el material polimérico en el revestimiento de seguridad, tal como disolución e hinchazón, dañando así el revestimiento de seguridad y afectando a su efecto PTC. Después de añadir un relleno inorgánico al revestimiento de seguridad, el relleno inorgánico funciona como una barrera, eliminando así ventajosamente los efectos adversos antes mencionados tales como disolución e hinchamiento y estabilizando así ventajosamente el revestimiento de seguridad. Además, también se ha descubierto que la adición del relleno inorgánico también es ventajosa para garantizar que el revestimiento de seguridad no se deforme fácilmente durante la compactación de la placa de electrodos. Por lo tanto, la adición del relleno inorgánico puede garantizar que el revestimiento de seguridad se disponga de forma estable entre el colector de corriente de metal y la capa de material activo positivo y que se evite que el colector de corriente de metal entre en contacto directo con la capa de material activo positivo, mejorando así el rendimiento de seguridad de la batería.

35 Los inventores también han descubierto inesperadamente que los rellenos inorgánicos también pueden mejorar el rendimiento tal como la velocidad de respuesta del revestimiento de seguridad. El revestimiento de seguridad funciona como se indica a continuación. A temperatura normal, el revestimiento de seguridad se basa en una buena red conductora formada entre los materiales conductores para conducir la conducción de electrones. Cuando aumenta la temperatura, el volumen de los materiales de la matriz de polímero comienza a expandirse, aumenta el espacio entre las partículas de los materiales conductores y, por lo tanto, la red conductora se bloquea parcialmente, de modo que la resistencia del revestimiento de seguridad aumenta gradualmente. Cuando se alcanza una cierta temperatura, por ejemplo, la temperatura de funcionamiento, la red conductora se bloquea casi por completo y la corriente se aproxima a cero. Sin embargo, normalmente la red conductora se recupera parcialmente, cuando el interior del revestimiento de seguridad alcanza un equilibrio dinámico. Por lo tanto, después de alcanzar una determinada temperatura, por ejemplo, la temperatura de funcionamiento, la resistencia del revestimiento de seguridad no es tan grande como se esperaba, y todavía fluye una corriente muy pequeña. Los inventores han descubierto que después de añadir el relleno inorgánico y el volumen de los materiales de la matriz de polímero se expande, el relleno inorgánico y el material de la matriz de polímero expandida pueden funcionar para bloquear la red conductora. Por lo tanto, después de agregar el relleno inorgánico, el revestimiento de seguridad puede producir mejor el efecto PTC en el intervalo de temperatura de funcionamiento. Es decir, la velocidad creciente de la resistencia es más rápida y la velocidad de respuesta del PTC es más rápida a alta temperatura. Por lo tanto, el rendimiento de seguridad de la batería se puede aumentar mejor.

50 Por lo tanto, en una realización preferida de la presente solicitud, la placa de electrodo positivo comprende un colector de corriente, una capa de material activo positivo y un revestimiento de seguridad dispuesto entre el colector de corriente y la capa de material activo positivo, en el que el revestimiento de seguridad comprende una matriz de polímero, un material conductor y un relleno inorgánico y la matriz de polímero es poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada, y la capa de película positiva comprende iones Na y/o iones K en un contenido de 100 ppm o más y tiene un pico de absorción a 1646 cm^{-1} en el espectro de absorción infrarrojo.

55 Lo anterior introduce brevemente el principio de funcionamiento de la placa de electrodo positivo de la presente solicitud. La placa de electrodo positivo y sus partes constituyentes de la presente solicitud, incluido un revestimiento de seguridad (que comprende un material de matriz de polímero, un material conductor, un relleno inorgánico opcional y otros aditivos opcionales utilizados para formar el revestimiento de seguridad), un colector de corriente positiva, una capa positiva de material activo, etc. se introducirá específicamente a continuación.

Material conductor

En relación con el peso total de una matriz de polímero, un material conductor y un relleno inorgánico opcional, el material conductor está presente en un porcentaje en peso del 5 % en peso al 25 % en peso, preferiblemente del 5 % en peso al 20 % en peso. Además, preferiblemente, la relación en peso de la matriz de polímero al material conductor es 2 o más.

El material conductor se selecciona de al menos uno de un material conductor a base de carbono, un material metálico conductor y un material polimérico conductor. Como ejemplo, el material conductor basado en carbono puede seleccionarse de al menos uno de negro de carbono conductor, negro de acetileno, grafito, grafeno, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono; el material de metal conductor puede seleccionarse de al menos uno de polvo de Al, polvo de Ni y polvo de oro; y el material de polímero conductor se puede seleccionar de al menos uno de politiofeno conductor, polipirrol conductor y polianilina conductora. Los materiales conductores pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

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

En la presente solicitud, en relación con el peso total del revestimiento de seguridad, el material conductor está presente en un porcentaje en peso del 5 % en peso al 25 % en peso, preferiblemente del 5 % en peso al 20 % en peso. Preferiblemente, la relación en peso de la matriz de polímero al material conductor es 2 o más. Con la relación anterior, se puede mejorar aún más el rendimiento de seguridad durante la penetración del clavo. Si la relación de peso del material de la matriz de polímero al material conductor es inferior a 2, el contenido del material conductor es relativamente alto y la red conductora puede no romperse lo suficiente a temperatura elevada, lo que afecta al efecto PTC. Si la relación de peso del material de la matriz de polímero al material conductor es demasiado alta, el contenido del material conductor es relativamente bajo, lo que provoca un gran aumento en la DCR de la batería en funcionamiento normal. Preferiblemente, la relación en peso de la matriz de polímero al material conductor es 2 o más y 8 o menos.

Material de matriz de polímero

La presente placa de electrodo positivo comprende una matriz de polímero, y la matriz de polímero es poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada. En relación con el peso total de una matriz de polímero, un material conductor y un relleno inorgánico opcional, el porcentaje en peso del material de matriz de polímero es del 35 % en peso al 75 % en peso, preferiblemente del 40 % en peso al 75 % en peso, más preferiblemente del 50 % en peso al 75 % en peso

En la presente solicitud, poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada como matriz de polímero del revestimiento de seguridad se refiere a fluoruro de polivinilideno (PVDF), cloruro de polivinilideno (PVDC), PVDF modificado y/o PVDC modificado. Por ejemplo, dicha poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada puede seleccionarse entre PVDF, PVDF modificado con ácido carboxílico, PVDF modificado con ácido acrílico, copolímeros de PVDF, PVDC, PVDC modificado con ácido carboxílico, PVDC modificado con ácido acrílico, copolímeros de PVDC o cualquier mezcla de los mismos.

Relleno inorgánico

En relación con el peso total de una matriz de polímero, un material conductor y un relleno inorgánico, el relleno inorgánico está presente en un porcentaje en peso del 10 % en peso al 60 % en peso. Si el contenido del relleno inorgánico es demasiado pequeño, no será suficiente para estabilizar el revestimiento de seguridad; si el contenido es demasiado grande, afectará el rendimiento de PTC del revestimiento de seguridad. El porcentaje en peso del relleno inorgánico es preferiblemente del 15 % en peso al 45 % en peso.

El relleno inorgánico se selecciona de al menos uno de óxidos metálicos, óxidos no metálicos, carburos metálicos, carburos no metálicos y sales inorgánicas, todos modificados opcionalmente con al menos uno de un revestimiento de carbono conductor, un revestimiento metálico conductor o un revestimiento de polímero conductor.

Por ejemplo, el 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, sulfato de bario, óxido de litio y cobalto, óxido de litio y manganeso, óxido de litio y níquel, óxido de litio y níquel manganeso, óxido de litio y níquel manganeso y cobalto, óxido de litio y níquel manganeso y aluminio, fosfato de litio y hierro, fosfato de litio y vanadio, fosfato de litio y cobalto, fosfato de litio y manganeso, silicato de litio y hierro, silicato de vanadio y litio, silicato de cobalto y litio, silicato de manganeso y litio y titanato de litio, todos opcionalmente modificados con al menos uno de un revestimiento de carbono conductor, un revestimiento de metal conductor o un revestimiento de polímero conductor.

Especialmente, los inventores han encontrado que es particularmente ventajoso cuando un material electroquímicamente activo positivo opcionalmente modificado con un revestimiento de carbono conductor, un revestimiento de metal conductor o un revestimiento de polímero conductor se usa como relleno inorgánico en el caso de que el revestimiento de seguridad se use para una placa de electrodo positivo. En tal caso, además de las funciones

mencionadas anteriormente como estabilizar el revestimiento de seguridad (impidiendo que el solvente orgánico disuelva o hinche el material polimérico y asegurando que la capa de unión no se deforme fácilmente) y mejorando el rendimiento tal como la velocidad de respuesta del revestimiento de seguridad, el relleno inorgánico puede desempeñar además los siguientes dos papeles:

5 (1) Mejorar el rendimiento de sobrecarga de la batería. En el sistema de revestimiento de seguridad PTC compuesto por una matriz de polímero de poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada y un material conductor, dado que el material electroquímicamente activo tiene las características de intercalación y desintercalación de iones de litio, el material electroquímicamente activo se puede utilizar como "sitios activos" en la red conductora a la temperatura normal de funcionamiento de la batería y, por tanto, aumenta el número de "sitios activos" en el
10 revestimiento de seguridad. En el proceso de sobrecarga, el material electroquímicamente activo se delitiará, el proceso de delitación se vuelve cada vez más difícil y la impedancia aumenta. Por lo tanto, cuando pasa la corriente, la potencia de generación 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 lo tanto, se puede mejorar el rendimiento de
15 seguridad de sobrecarga de la batería.

(2) Contribuir a la capacidad de carga y descarga. Dado que el material electroquímicamente activo puede contribuir a una determinada capacidad de carga y descarga a la temperatura normal de funcionamiento de la batería, el efecto del revestimiento de seguridad en el rendimiento electroquímico tal como la capacidad de la batería a la temperatura normal de funcionamiento puede reducirse al mínimo.

20 Por lo tanto, para la placa de electrodo positivo, se prefiere especialmente utilizar un material activo electroquímicamente positivo opcionalmente modificado con un revestimiento de carbono conductor, un revestimiento de metal conductor o un revestimiento de polímero conductor como relleno inorgánico del revestimiento de seguridad. El material electroquímicamente activo positivo se selecciona preferiblemente de al menos uno de óxido de litio y cobalto, óxido de litio y níquel manganeso y cobalto, óxido de litio y níquel manganeso y aluminio, fosfato de litio y
25 hierro, fosfato de litio y vanadio, fosfato de litio y cobalto, fosfato de litio y manganeso, silicato de litio y hierro, silicato de litio y vanadio, silicato de cobalto y litio, silicato de manganeso y litio, óxido de manganeso y litio de espinela, óxido de manganeso de níquel y litio de espinela y titanato de litio, todos opcionalmente modificados con un revestimiento de carbono conductor, un revestimiento de metal conductor y un revestimiento de polímero conductor. Especialmente, el material electroquímicamente activo positivo es al menos uno de los materiales electroquímicamente activos
30 anteriores modificado con un revestimiento de carbono conductor, tal como óxido de cobalto de manganeso y níquel de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, óxido de cobalto de manganeso y níquel de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, fosfato de hierro y litio modificado con revestimiento de carbono conductor, fosfato de vanadio y litio modificado con revestimiento de carbono conductor, fosfato de cobalto y litio modificado con revestimiento de carbono conductor,
35 fosfato de manganeso y litio modificado con revestimiento de carbono conductor, fosfato de hierro y manganeso de litio modificado con revestimiento de carbono conductor, silicato de hierro y litio modificado con revestimiento de carbono conductor, silicato de vanadio y litio modificado con revestimiento de carbono conductor, silicato de cobalto y litio modificado con revestimiento de carbono conductor, silicato de manganeso y litio modificado con revestimiento de carbono conductor, óxido de manganeso y litio de espinela modificado $\square\square\square\square\square$ con revestimiento de carbono
40 conductor, óxido de manganeso y níquel de litio de espinela modificado con revestimiento de carbono conductor, titanato de litio modificado con revestimiento de carbono conductor. Estos materiales electroquímicamente activos y los materiales electroquímicamente activos modificados con revestimiento de carbono conductor son materiales comúnmente utilizados en la fabricación de baterías de litio, la mayoría de las cuales están disponibles comercialmente. El tipo de carbono conductor puede ser grafito, grafito negro, negro de carbono conductor, nanotubos de carbono o similares. Además, la conductividad del relleno inorgánico se puede ajustar ajustando el contenido del revestimiento de carbono conductor.

45 Cuando el tamaño de partícula del relleno inorgánico es demasiado pequeño, tendrá un área de superficie específica aumentada y, por lo tanto, aumentará la reacción secundaria; cuando el tamaño de partícula del relleno inorgánico es demasiado grande, el espesor de aplicación del revestimiento de seguridad es demasiado grande y el revestimiento
50 no es fácil de igualar. Preferiblemente, el tamaño de partícula promedio D del relleno inorgánico en el revestimiento de seguridad satisface la relación de $100\text{ nm} \leq D \leq 10\text{ }\mu\text{m}$, más preferiblemente $1\text{ }\mu\text{m} \leq D \leq 6\text{ }\mu\text{m}$. Cuando el tamaño de partícula del relleno inorgánico está en los intervalos anteriores, también puede mejorar el efecto de bloqueo de la red conductora a alta temperatura, mejorando así la velocidad de respuesta del revestimiento de seguridad. Más preferiblemente, el relleno inorgánico en el revestimiento de seguridad tiene un área de superficie específica (BET) de no
55 más de $500\text{ m}^2/\text{g}$. Cuando aumenta el área de superficie específica del relleno inorgánico, la reacción lateral aumentará y, por lo tanto, el rendimiento de la batería se verá afectado. Además, en el caso de que el área de superficie específica del relleno inorgánico sea demasiado grande, se requerirá consumir una mayor proporción de aglutinante, lo que provocará que la fuerza de unión entre el revestimiento de seguridad, el colector de corriente y la capa de material activo positivo se reduzca y la tasa de crecimiento de la resistencia interna sea alta. Cuando el área de superficie específica
60 (BET) del relleno inorgánico no supere los $500\text{ m}^2/\text{g}$, se puede proporcionar un mejor efecto general.

Revestimiento de seguridad

Además de usarse como material de matriz, la poliolefina fluorada y/o la poliolefina clorada usadas en el revestimiento de seguridad de la presente placa de electrodo positivo tiene una buena adhesión y, por lo tanto, puede usarse como aglutinante. Por lo tanto, el revestimiento de seguridad no necesita ningún aglutinante adicional, lo que puede simplificar el proceso y ahorrar costes. Por lo tanto, en una realización preferida de la presente solicitud, la capa de revestimiento de seguridad está sustancialmente libre de otros aglutinantes además del material de matriz de polímero en el que la frase "sustancialmente libre" significa $\leq 3\%$, $\leq 1\%$ o $\leq 0,5\%$.

Además, en algunas realizaciones preferidas de la presente solicitud, el revestimiento de seguridad puede consistir sustancialmente en la matriz de polímero, el material conductor y el relleno inorgánico, que está libre de una cantidad significativa (por ejemplo, $\leq 3\%$, $\leq 1\%$ o $\leq 0,5\%$) de otros componentes.

En algunas otras realizaciones de la presente solicitud, además de la matriz de polímero mencionada anteriormente, el material conductor y el relleno inorgánico opcional, el revestimiento de seguridad en la placa de electrodo positivo de la presente solicitud puede comprender además otros agentes auxiliares, por ejemplo, un segundo material de matriz de polímero diferente de la matriz de polímero, y otros componentes tales como un aglutinante.

El revestimiento de seguridad en la placa de electrodo positivo de la presente solicitud se puede formar mediante un procedimiento convencional. Por ejemplo, el revestimiento de seguridad requerido puede formarse disolviendo un material de matriz de polímero, un material conductor, un relleno inorgánico y un aglutinante opcional u otros agentes auxiliares en un solvente y agitando la mezcla resultante para formar una suspensión y, a continuación, revistiendo la suspensión en un colector de corriente, seguido de calentamiento y secado.

En la placa de electrodo positivo de la presente solicitud, el revestimiento de seguridad se adhiere directamente al colector de corriente y se dispone entre el colector de corriente y la capa de material activo positivo. El espesor H del revestimiento de seguridad puede determinarse razonablemente según la demanda real. El espesor H del revestimiento de seguridad no suele ser superior a $40\ \mu\text{m}$, preferiblemente no superior a $25\ \mu\text{m}$, más preferiblemente no superior a $20\ \mu\text{m}$, $15\ \mu\text{m}$ o $10\ \mu\text{m}$. El espesor del revestimiento de seguridad suele ser mayor o igual a $1\ \mu\text{m}$, preferiblemente mayor o igual a $2\ \mu\text{m}$, y más preferiblemente mayor o igual a $3\ \mu\text{m}$. Si el espesor es demasiado pequeño, no es suficiente para garantizar que el revestimiento de seguridad mejore el rendimiento de seguridad de la batería; si es demasiado grande, la resistencia interna de la batería aumentará considerablemente, lo que afectará al rendimiento electroquímico de la batería durante el funcionamiento normal. Preferiblemente, satisface $1\ \mu\text{m} \leq H \leq 20\ \mu\text{m}$, más preferiblemente $3\ \mu\text{m} \leq H \leq 10\ \mu\text{m}$.

El revestimiento de seguridad y el colector de corriente tienen una fuerza de unión de preferiblemente $10\ \text{N/m}$ o más. Una mayor fuerza de unión puede evitar que la capa de película se agriete y mejorar el rendimiento de seguridad durante la penetración del clavado. Por ejemplo, la fuerza de unión entre el revestimiento de seguridad y el colector de corriente se puede aumentar introduciendo un aglutinante adicional o realizando un tratamiento de reticulación en la matriz de polímero para aumentar la fuerza de unión entre el revestimiento de seguridad y el colector de corriente.

Colector de corriente

Para el colector de corriente, se pueden usar los materiales comunes en la técnica, preferiblemente colectores de corriente metálicos, tales como escamas metálicas o láminas metálicas de acero inoxidable, aluminio, cobre, titanio. Preferiblemente, el colector de corriente es un colector de corriente poroso, por ejemplo, una lámina de aluminio poroso. El uso de papel de aluminio poroso puede reducir la probabilidad de que se produzcan rebabas de metal y reducir aún más la probabilidad de que se produzca una reacción aluminotérmica grave en una situación anómala tal como el clavado. Por lo tanto, el rendimiento de seguridad del dispositivo electroquímico puede mejorarse aún más. Además, el uso de papel de aluminio poroso también puede mejorar la infiltración del electrolito en la placa del electrodo y, por lo tanto, mejorar el rendimiento cinético de la batería de iones de litio. El revestimiento de seguridad puede cubrir la superficie del papel de aluminio poroso para evitar fugas de la capa de material activo durante el proceso de revestimiento. Los colectores de corriente de metal tienen preferiblemente un espesor de $4\ \mu\text{m} \sim 16\ \mu\text{m}$.

Además, teniendo en cuenta el rendimiento de seguridad durante la penetración del clavo, el alargamiento a la rotura δ del colector de corriente está preferiblemente en el intervalo del $0,8\%$ al 4% . Se encontró que si el alargamiento a la rotura del colector de corriente es demasiado grande, las rebabas de metal serán más grandes durante la penetración del clavo, lo que no conduce a mejorar el rendimiento de seguridad de la batería; si el alargamiento a la rotura del colector de corriente es demasiado pequeño, es probable que se produzca una rotura durante el procesamiento tal como la compactación de placas o cuando la batería se comprime o colisiona, degradando así la calidad o el rendimiento de seguridad de la batería. Por lo tanto, para mejorar aún más el rendimiento de seguridad, particularmente el rendimiento de seguridad durante la penetración de 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, el contenido de impurezas y los aditivos del colector de corriente de metal, el proceso de producción de palanquilla, la velocidad de laminación, el proceso de tratamiento térmico y similares.

Capa de material activo positivo

5 La capa de material activo positivo utilizada en la presente placa de electrodo positivo puede seleccionarse de varias capas de material activo positivo convencionales en la técnica, y los componentes y preparación de los mismos son bien conocidos en la técnica sin ninguna limitación particular. La capa de material activo positivo contiene un material activo positivo, y pueden usarse varios materiales activos positivos para preparar un electrodo positivo de batería secundaria de iones de litio conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, el material activo positivo es un óxido de metal compuesto que contiene litio, por ejemplo uno o más de LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , y óxidos de litio, níquel, cobalto y manganeso (tales como $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$) y uno o más de óxidos de litio, níquel y manganeso.

10 Cuando se utiliza un material electroquímicamente activo positivo (o un material del mismo modificado con el revestimiento) como relleno inorgánico para el revestimiento de seguridad de la placa del electrodo positivo, el material electroquímicamente activo positivo del revestimiento de seguridad y los materiales activos positivos pueden ser iguales o diferentes.

Los inventores han encontrado que el alargamiento de la capa de película de la presente solicitud mejorará en gran medida el rendimiento de seguridad de la batería durante la penetración de clavos.

15 Como mejora adicional de la presente solicitud, la capa de película tiene un alargamiento del 30 % o más, preferiblemente del 80 % o más. La ventaja del mayor alargamiento es que en una situación anormal tal como la penetración de clavos, la capa de película con mayor alargamiento puede envolver las rebabas de metal que pueden generarse en el colector de corriente para evitar que se produzca un cortocircuito en la batería, mejorando así en gran medida el rendimiento de seguridad de la batería durante la penetración de clavos. Para una capa de material activo positivo convencional, su alargamiento generalmente no es superior al 1 % y no puede funcionar para envolver rebabas de metal. En la presente solicitud, el alargamiento de la capa de película mejora mucho debido a la introducción del revestimiento de seguridad.

20 Si se aumenta el contenido de la matriz de polímero en el revestimiento de seguridad, es inevitablemente beneficioso para el alargamiento de la capa de película. Sin embargo, si el contenido de matriz de polímero en el revestimiento de seguridad es demasiado grande, el contenido de material conductor será relativamente bajo, provocando así un gran aumento en la DCR de la batería durante el funcionamiento normal. Por lo tanto, se prefiere que la capa de película tenga un alargamiento del 80 % o más y del 300 % o menos.

Preferiblemente, la capa de película tiene un espesor en un solo lado de 30 μm a 80 μm .

30 La placa de electrodos negativos para su uso junto con la placa de electrodos positivos de la presente solicitud puede seleccionarse de varias placas de electrodos negativos convencionales en la técnica, y los componentes y la preparación de los mismos 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 sobre 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 tal como el grafito (grafito artificial o grafito natural), negro de carbono conductor, o fibra de carbono, un metal o un material semimetálico tal como Si, Sn, Ge, Bi, Sb, In, o una aleación del mismo, y un nitruro que contiene litio o un óxido que contiene litio, un metal de litio o una aleación de aluminio y litio.

40 La presente solicitud también describe un dispositivo electroquímico que comprende la placa de electrodo positivo según la presente solicitud. El dispositivo electroquímico puede ser un condensador, una batería primaria o una batería secundaria, por ejemplo un condensador de iones de litio, una batería de iones de litio o una batería de iones de sodio. Excepto por el uso de la placa de electrodo positivo como se ha descrito anteriormente, los procedimientos de construcción y preparación de estos dispositivos electroquímicos son conocidos per se. Debido al uso de la placa de electrodo positivo como se describe anteriormente, el dispositivo electroquímico puede tener un rendimiento de seguridad mejorado, especialmente durante la penetración de clavos y el rendimiento eléctrico. Además, la placa de electrodo positivo según esta solicitud se puede procesar fácilmente, de modo que el coste de fabricación del dispositivo electroquímico se puede reducir utilizando la placa de electrodo positivo según la presente solicitud.

45 En una realización particular de la presente solicitud, el dispositivo electroquímico es una batería de iones de litio. La figura 3 es una vista en perspectiva de una batería de iones de litio 5 según una realización de la presente solicitud. La figura 4 es una vista detallada de la figura 3. En referencia a la figura 3 y la figura 4, la batería de iones de litio 5 incluye una caja 51, un conjunto de electrodos 52, un conjunto de cubierta superior 53 y un electrolito (no se muestra).

55 El conjunto de electrodos 52 está empaquetado en la caja 51. El número de conjuntos de electrodos 52 no está limitado y puede ser uno o más. El conjunto de electrodos 52 incluye una placa de electrodos positivos, una placa de electrodos negativos y un separador. El separador separa la placa del electrodo positivo de la placa del electrodo negativo. El electrolito se inyecta en la caja 51 y ha empapado el conjunto de electrodos 52, comprendiendo el conjunto de electrodos, por ejemplo, una primera placa de electrodos, una segunda placa de electrodos y un separador.

Tenga en cuenta que la batería de iones de litio 5 que se muestra en la figura 3 es una batería tipo lata, pero no se limita a ella, y la batería de iones de litio 5 puede ser una batería tipo bolsa en la que la caja 51 se reemplaza por una

película de plástico de metal y se retira el conjunto de tapa superior 53.

A continuación, se describirá un módulo de batería según otro aspecto de la presente solicitud.

La figura 5 es una vista en perspectiva de un módulo de batería 4 según una realización de la presente solicitud.

5 El módulo de batería 4 según una realización de la presente solicitud comprende la batería de iones de litio 5 según la presente solicitud.

Con referencia a la figura 5, el módulo de batería 4 incluye una pluralidad de baterías 5. Una pluralidad de baterías de iones de litio 5 están dispuestas en la dirección longitudinal. El módulo de batería 4 puede funcionar como fuente de energía o como dispositivo de almacenamiento de energía. El número de baterías de iones de litio 5 contenidas en el módulo de batería 4 se puede ajustar según la aplicación y la capacidad del módulo de batería 4.

10 A continuación, se describirá un paquete de batería según otro aspecto más de la presente solicitud.

La figura 6 es una vista en perspectiva de un paquete de baterías 1 según una realización de la presente solicitud. La figura 7 es una vista detallada de la figura 6.

El paquete de batería 1 según la presente solicitud comprende el módulo de batería 4 según una realización de la presente solicitud.

15 Específicamente, con referencia a la figura 6 y la figura 7, el paquete de batería 1 incluye un cuerpo de gabinete superior 2, un cuerpo de gabinete inferior 3 y un módulo de batería 4. El cuerpo de gabinete superior 2 y el cuerpo de gabinete inferior 3 se ensamblan juntos para formar un espacio en el que se empaqueta el módulo de batería 4. El módulo de batería 4 se coloca en el espacio formado al ensamblar el cuerpo del gabinete superior 2 y el cuerpo del gabinete inferior 3 juntos. El módulo de batería 4 comprende una salida que pasa a través de uno o ambos del cuerpo del gabinete superior 2 y el cuerpo del gabinete inferior 3 para suministrar energía al exterior o para ser cargada desde el exterior. El número y disposición de los módulos de batería 4 contenidos en el paquete de batería 1 se puede determinar según las necesidades reales.

20

A continuación, se describirá un dispositivo según todavía otro aspecto de la presente solicitud.

25 La figura 8 es una vista esquemática que muestra un dispositivo con una batería de iones de litio como fuente de energía según una realización de la presente solicitud.

30 El dispositivo según la presente solicitud comprende la batería de iones de litio 5 según una realización de la presente solicitud, y la batería de iones de litio 5 se puede utilizar como fuente de energía del dispositivo. En la figura 8, el dispositivo con la batería de iones de litio 5 es un coche eléctrico. Aparentemente, sin limitarse a ello, el dispositivo con la batería de iones de litio 5 puede ser cualquier otro vehículo eléctrico tal como un autobús eléctrico, un tranvía eléctrico, una bicicleta eléctrica, una motocicleta eléctrica, un patinete eléctrico, un carrito de golf eléctrico, un camión eléctrico, barcos eléctricos, herramientas eléctricas, equipos electrónicos y sistemas de almacenamiento de energía. El vehículo eléctrico puede ser un vehículo eléctrico puro, un vehículo eléctrico híbrido o un vehículo eléctrico híbrido enchufable. Aparentemente, según la forma real de uso, el dispositivo según la presente solicitud puede comprender el módulo de batería 4 como se describe en la presente solicitud. Aparentemente, el dispositivo según la presente solicitud también puede comprender el paquete de batería 1 como se describe en la presente solicitud.

35

40 Los expertos en la técnica pueden comprender que las diversas limitaciones o intervalos preferidos de selección de componentes, contenido de componentes y parámetros de rendimiento físico y químico del revestimiento de seguridad en diferentes realizaciones de la presente solicitud mencionadas anteriormente pueden combinarse arbitrariamente y obtener diversas realizaciones mediante combinación anterior todavía están dentro del alcance de esta solicitud y se consideran parte de la descripción de esta memoria descriptiva.

Ejemplos

45 Para hacer más claros los objetos, las soluciones técnicas y los efectos técnicos beneficiosos de la presente solicitud, la presente solicitud se describirá con más detalle a continuación con referencia a las realizaciones. Sin embargo, debe entenderse que las realizaciones de la presente solicitud solo pretenden ser ilustrativas de la presente solicitud, y no pretenden limitar la invención, y las realizaciones de la presente solicitud no se limitan a las realizaciones proporcionadas en la memoria descriptiva. Las condiciones experimentales no indicadas en los ejemplos se refieren a condiciones convencionales, o a las condiciones recomendadas por el proveedor del material o del equipo.

1. Procedimiento de preparación

1.1 Preparación de placa de electrodo positivo

50 1) Revestimiento de seguridad

Dependiendo de si el material de matriz de polímero en el revestimiento de seguridad se somete o no a un tratamiento

de reticulación, el revestimiento de seguridad se preparó mediante uno de los dos procedimientos siguientes.

Para la matriz de polímero sin tratamiento de reticulación:

5 Se mezcló una cierta proporción de un material de matriz de polímero, un material conductor y un relleno inorgánico opcional con N-metil-2-pirrolidona (NMP) como solvente con agitación uniforme. A continuación, la mezcla resultante se recubrió en ambos lados del colector de corriente de metal, seguido de secado a 85 °C para obtener una capa de PTC, es decir, un revestimiento de seguridad.

Para la matriz de polímero con tratamiento de reticulación:

10 Se mezclaron un material de matriz de polímero, un material conductor y un relleno inorgánico opcional en una cierta proporción con N-metil-2-pirrolidona (NMP) como solvente con agitación uniforme y, a continuación, se agregaron un activador y un agente de reticulación con agitación uniforme. A continuación, la mezcla resultante se revistió en ambos lados del colector de corriente de metal, seguido de secado a 85 °C para obtener un revestimiento de seguridad.

2) Capa de material activo positivo

15 A continuación, el 90 % en peso de un material activo positivo, el 5 % en peso de SP y el 5 % en peso de PVDF se mezclaron con NMP como solvente con agitación uniforme, que a continuación se revistió con el revestimiento de seguridad del colector de corriente preparado según el procedimiento anterior seguido de secado a 85 °C para obtener una capa de material activo positivo.

3) Elaboración

20 A continuación, el colector de corriente con el revestimiento de seguridad y la capa de material activo positivo se prensaron en frío, a continuación se recortaron, cortaron y decaparon y, a continuación, se secaron al vacío a 85 °C durante 4 horas. Después de soldar la pestaña del electrodo, se obtuvo la placa del electrodo positivo que cumple con los requisitos de la batería secundaria.

Los principales materiales utilizados en los ejemplos específicos del revestimiento de seguridad fueron los siguientes:

Matriz de polímero: PVDF (Fabricante "Solvay", modelo 5130), PVDC;

Activador: silicato de sodio y silicato de potasio;

25 Agente de reticulación: acrilonitrilo;

Material conductor (agente conductor): Super-P (TIMGAL, Suiza, abreviado como SP);

Relleno inorgánico: alúmina, fosfato de hierro y litio (abreviado como LFP), fosfato de hierro y litio modificado con revestimiento de carbono (abreviado como LFP/C) y titanato de litio modificado con revestimiento de carbono (abreviado como $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$);

30 Material activo positivo: NCM811 ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$); y

Colector de corriente: lámina de aluminio de 12 μm de espesor.

Los materiales anteriores eran materiales de uso común en la industria de las baterías de litio que pueden estar disponibles comercialmente a través de los proveedores correspondientes.

1.2 Preparación de placa de electrodo negativo

35 La placa de electrodos negativos se preparó de la siguiente manera: el grafito de material activo, el agente conductor Super-P, el espesante CMC, el aglutinante SBR se añadieron al agua desionizada como solvente en una relación de masa de 96,5:1,0:1,0:1,5 para formar una suspensión de ánodo; a continuación la suspensión se revistió sobre la superficie del colector de corriente del electrodo de metal negativo en forma de lámina de cobre y se secó a 85 °C, a continuación se recortó, cortó y decapó, seguido de secado al vacío a 110 °C durante 4 horas. Después de soldar la pestaña del electrodo, se obtuvo la placa del electrodo negativo que cumple con los requisitos de la batería secundaria.

1.3 Preparación de electrolito

Se mezclaron carbonato de etileno (EC), carbonato de metilo y etilo (EMC) y carbonato de dietilo (DEC) en una proporción de volumen de 3:5:2 para obtener un solvente mixto de EC/EMC/DEC, seguido de la disolución de la sal de litio completamente seca LiPF_6 en el solvente mixto a una concentración de 1 mol/L para preparar un electrolito.

1.4 Preparación de la batería

Se usó una película de polipropileno con un espesor de 12 μm como separador, y la placa del electrodo positivo, el separador y la placa del electrodo negativo se apilaron en orden, de modo que el separador quedó intercalado entre

la placa del electrodo positivo y la placa del electrodo negativo y, a continuación, el apilamiento se enrolló en un núcleo de batería descubierto. Después de hornear al vacío a 75 °C durante 10 h, se inyectó el electrolito (preparado como se describe en "Preparación de electrolito" anteriormente) seguido de envasado al vacío y reposando durante 24 h, para obtener una celda de batería. Después de eso, la celda de la batería se cargó a 4,2 V con una corriente constante de 0,1 C y, a continuación, se cargó con un voltaje constante de 4,2 V hasta que la corriente descendió a 0,05 C y, a continuación, se descargó a 3,0 V con una corriente constante de 0,1C. Los procesos de carga y descarga anteriores se repitieron dos veces. Finalmente, la celda de la batería se cargó a 3,8 V con una corriente constante de 0,1 C, completando así la preparación de la batería secundaria.

2. Pruebas de rendimiento de materiales.

En cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos, los parámetros de propiedades físicas de los materiales se midieron mediante el procedimiento común en la técnica, a menos que se especifique lo contrario.

Se probaron algunos parámetros específicos usando los siguientes procedimientos.

2.1 Contenido de Na⁺/K⁺:

Se prepararon soluciones estándar de iones de Na o de iones de K, y se usaron para hacer una curva de calibración usando un espectrómetro de emisión de plasma. Se tomó una placa de electrodo positivo. La capa de película se raspó del colector de corriente de la placa del electrodo positivo con una cuchilla, se cortó en pedazos con unas tijeras, a continuación se pesó y se agregó a 10 ml de agua regia 1: 1 para disolución en microondas. Después de la disolución, la solución se llevó a un volumen definido en un matraz volumétrico y, a continuación, se sometió a una prueba de ICP. Se calculó la concentración de iones Na o K.

2.2 Espectro infrarrojo:

Se tomó una placa de electrodo positivo. La capa de película se raspó del colector de corriente de la placa de electrodo positivo con una cuchilla para formar polvos. A continuación, los polvos obtenidos fueron probados por su espectro infrarrojo de transmisión. La prueba de infrarrojos se realizó con referencia a GB/T 21186-2007 "Estándar nacional chino para espectrómetro de infrarrojos por transformada de Fourier".

2.3 Tamaño de partícula

La muestra de energía se dispersó en un medio de dispersión (agua destilada), que se midió con un analizador de tamaño de partículas láser Malvern MS2000 5 veces y se promedió en μm .

2.4 BET (área de superficie específica)

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

2.5 Fuerza de unión entre la capa de película y el colector de corriente

La placa de electrodos que contenía una capa de película en ambos lados del colector de corriente se cortó en una muestra que se va a probar que tenía una anchura de 2 cm y una longitud de 15 cm. Un lado de la muestra que se va a probar se adhirió uniformemente a una placa de acero inoxidable a 25 °C bajo presión normal utilizando cinta adhesiva de doble cara de 3M. Un extremo de la muestra que se va a probar se fijó en una máquina de tracción GOTECH, y la capa de película de la muestra que se va a probar se desprendió del colector de corriente utilizando la máquina de tracción GOTECH, en la que se leyó la fuerza de tracción máxima según el diagrama de datos de la fuerza de tracción y el desplazamiento. El valor resultante (en la unidad N) se dividió por el ancho de la muestra, es decir, 0,02 para calcular la fuerza de unión (N/m).

2.6 Alargamiento a la rotura del colector de corriente

Del colector de corriente se tomaron dos muestras que tenían una longitud de 200 mm y una anchura de 15 mm. El espesor h se midió por micrómetro en μm . A continuación, la muestra se montó en una máquina de tracción (modelo AI7000) y se estiró a 50 mm/min. Se promediaron los resultados de dos pruebas. Registre la longitud inicial L_0 y ponga en marcha la máquina de tracción, hasta que la muestra se rompa, y lea el desplazamiento L_1 de la muestra al romperse de la máquina de tracción. Alargamiento a la rotura = $(L_1 - L_0)/L_0 \times 100 \%$.

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

El espesor del colector de corriente se midió con un micrómetro en 5 puntos y se promedió.

Espesor del revestimiento y espesor de la capa de película: primero mida el espesor del colector actual y, a continuación, mida el espesor total del colector actual con el revestimiento. La diferencia entre los dos valores se usó como el espesor del revestimiento. El espesor de la capa de película se obtuvo con el procedimiento similar anterior.

2.8 Agrietamiento del revestimiento

Después de secar y obtener una capa de material activo positivo, si no se observaron grietas en la placa del electrodo de 100 m², se definió como sin agrietamiento; si el número de casos de grietas en la placa del electrodo de 100m² fue ≤3, se definió como agrietamiento leve; si el número de casos de grietas en la placa del electrodo de 100m² fue >3, se definió como agrietamiento severo.

2.9 Alargamiento de la capa de película

Eliminación del colector de corriente de la placa del electrodo: saque la placa del electrodo positivo del núcleo de la batería y agregue el electrolito, de modo que la placa del electrodo quede completamente sumergida en el electrolito, que se almacenó a 90 °C durante más de 48 horas y, a continuación, sacado. Después de eso, la capa de película de la placa del electrodo positivo se puede despegar del colector de corriente.

La capa de película resultante se usó para preparar una muestra que tenía un ancho de 20 mm y una longitud de 50 mm, cuyo espesor h (μm) se midió con un micrómetro. A continuación, la muestra se montó en una máquina de tracción (modelo AI7000) y se registró la longitud inicial L_0 . Inicie la prueba de tracción y estire la muestra a 50 mm/min hasta que la muestra se rompa. El desplazamiento L_1 de la muestra a la rotura se leyó en la máquina de tracción. El alargamiento = $(L_1 - L_0) / L_0 * 100 \%$.

3. Prueba de rendimiento de la batería

El rendimiento de seguridad de las baterías secundarias de varios ejemplos y ejemplos comparativos se evaluó utilizando GBT31485-2015 "Requisitos de seguridad y procedimientos de prueba para la batería de tracción de vehículos eléctricos", y se registraron los resultados de la prueba.

3.1 Prueba de punción:

La batería secundaria se cargó por completo al voltaje de corte de carga con una corriente de 1 C y, a continuación, se cargó con un voltaje constante hasta que la corriente descendió a 0,05 C. Después de eso, se terminó la carga. Se usó una aguja de acero resistente a altas temperaturas de ϕ 5-10 mm (su punta tenía un ángulo cónico de 45°) para perforar la placa de la batería a una velocidad de 25 mm/s en la dirección perpendicular a la placa de la batería. La posición de punción debería estar cerca del centro geométrico de la superficie que se va a perforar, la aguja de acero permaneció en la batería y, a continuación, se hizo la observación para ver si la batería tenía una indicación de combustión o explosión.

3.2 Prueba de sobrecarga:

La batería secundaria se cargó por completo al voltaje de corte de carga con una corriente de 1 C y, a continuación, se cargó con un voltaje constante hasta que la corriente descendió a 0,05 C. Después de eso, se terminó la carga. A continuación, después de cargar con una corriente constante de 1 C para alcanzar un voltaje de 1,5 veces el voltaje de corte de carga o después de cargar con una corriente constante de 1 C durante 1 hora, se terminó la carga.

3.3 Prueba de rendimiento del ciclo:

Las condiciones de prueba para la prueba de rendimiento del ciclo fueron las siguientes: la batería secundaria se sometió a una prueba de ciclo de 1C/1C a 25 °C en la que el intervalo de tensión de carga y descarga fue 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

La batería secundaria se cargó por completo al voltaje de corte de carga con una corriente de 1 C y, a continuación, se cargó con un voltaje constante hasta que la corriente se redujo a 0,05 C. Después de eso, se terminó la carga y se probó la resistencia de CC de la celda de la batería (descargando con una corriente de 4 C durante 10 s). A continuación, la celda de la batería se colocó a 130 °C durante 1 hora, a continuación se probó la resistencia de CC y se calculó la tasa de crecimiento de la resistencia de CC. A continuación, la celda de la batería se colocó a 130 °C durante 2 h, a continuación se probó la resistencia de CC y se calculó la tasa de crecimiento de la resistencia de CC.

3.5 Prueba DCR

La batería secundaria se ajustó al 50 % SOC con una corriente de 1 C a 25 °C, y se registró el voltaje U_1 . A continuación, se descargó con una corriente de 4 C durante 30 segundos y se registró el voltaje U_2 . $DCR = (U_1 - U_2) / 4C$.

En la presente solicitud, para facilitar la comparación, se calcularon y registraron la DCR del núcleo de la batería en el que se usó como control el material polimérico que utiliza una matriz de PVDF no reticulado, y se registró como 100 %, y la DCR de los otros núcleos de la batería y la proporción de la misma.

4. Resultados de la prueba de rendimiento

4.1 Rendimiento de protección (efecto PTC) del revestimiento de seguridad y efecto del mismo en el rendimiento de la batería

5 Para confirmar el rendimiento de protección de la presente solicitud, se prepararon el revestimiento de seguridad, la placa de electrodo positivo, la placa de electrodo negativo y la batería correspondientes con los materiales y las cantidades específicos que se enumeran en la Tabla 1-1 a continuación según los métodos y procedimientos descritos en "1. Procedimiento de preparación", y se probaron según el procedimiento especificado en "3. Pruebas de rendimiento de la batería". Para garantizar la precisión de los datos, se prepararon 4 muestras para cada batería (10 muestras para la prueba de punción) y se probaron de forma independiente. Los resultados de la prueba finalmente se promediaron y se muestran en la Tabla 1-2 y la Tabla 1-3.

15 En la prueba, la placa de electrodo convencional CPlacaP se preparó con el procedimiento descrito en "1.1 Preparación de la placa de electrodo positivo", pero no se proporcionó ningún revestimiento de seguridad. Es decir, se aplicó directamente un material activo positivo sobre el colector de corriente. La placa de electrodos convencional CPlaca N se preparó según el procedimiento descrito en "1.2 Preparación de la placa de electrodos negativos". Todos los ejemplos de las tablas 1-1 a la tabla 1-3 se proporcionan como referencia y no están de acuerdo con la presente invención.

Tabla 1-1: Composiciones de la placa de electrodos

	Electrodo	material activo positivo	Composición del revestimiento de seguridad						
			matriz de polímero		material conductor		relleno inorgánico		Espesor del revestimiento de seguridad H (µm)
			material	% en peso	material	% en peso	material	% en peso	
CPlaca P	Positivo	NCM811	/	/	/	/	/	/	/
CPlaca N	Negativo	grafito	/						/
Placa de comp. CP	Positivo	NCM811	PVDF no reticulado	90	SP	10	/	/	20
Placa 1	Positivo	NCM811	PVDC no reticulado	35	SP	10	alúmina	55	10
Placa 2	Positivo	NCM811	PVDF no reticulado	35	SP	10	LFP	55	3

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

Número de batería	Placa de electrodo positivo	Placa de electrodo negativo	Prueba de punción
Batería 1	CPlaca P	CPlaca N	0 pasa, 10 no pasa
Batería 2	Placa de comp. CP	CPlaca N	2 pasa, 8 no pasa
Batería 3	Placa 1	CPlaca N	10 pasa
Batería 4	Placa 2	CPlaca N	10 pasa

20 Tabla 1-3: Rendimiento de las baterías de iones de litio

Número de batería	Placa de electrodo positivo	Placa de electrodo negativo	Tasa de crecimiento de DCR (130 °C, 1h)	Tasa de crecimiento de DCR (130 °C, 2h)
Batería 2	Placa de comp. CP	CPlaca N	20 %	30 %
Batería 4	Placa 2	CPlaca N	1.200 %	1.500 %

25 Los datos de la Tabla 1-1, la Tabla 1-2 y la Tabla 1-3 indicaron que el revestimiento de seguridad con PVDF o PVDC como matriz de polímero mejoró significativamente el rendimiento de seguridad de la batería durante la penetración de clavos, especialmente en el caso de que se añadiera un relleno inorgánico. La tasa de crecimiento de los datos de DCR en la Tabla 1-3 indicó que el revestimiento de seguridad compuesto por PVDF y un material conductor tuvo un efecto PTC, y la adición del relleno inorgánico mejoró significativamente la tasa de crecimiento de DCR de la batería a alta temperatura, es decir, el efecto PTC fue más notable.

4.2 Efecto del contenido de cada componente contenido en el revestimiento de seguridad

5 Para estudiar más a fondo el efecto del contenido de cada componente contenido en los revestimientos de seguridad, se prepararon los correspondientes revestimientos de seguridad, placas de electrodos positivos, placas de electrodos negativos y baterías con los materiales específicos y las cantidades enumeradas en la Tabla 2-1 a continuación según los métodos y procedimientos descritos en "1. Procedimiento de preparación" y, a continuación, se probaron según el procedimiento 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 probaron de forma independiente. Los resultados de la prueba finalmente se promediaron y se muestran en la Tabla 2-2. Todos los ejemplos de las tablas 2-1 a la tabla 2-2 se proporcionan como referencia y no están de acuerdo con la presente invención.

10

Tabla 2-1: Composiciones de placas de electrodos

Electrodo	material activo positivo	Composición del revestimiento de seguridad						Espesor revestimiento seguridad (µm)	H del de
		matriz de polímero		material conductor		relleno inorgánico			
		material	% en peso	material	% en peso	material	% en peso		
Placa de comp. 2-1	NCM811	PVDF no reticulado	75	SP	20	alúmina	5	8	
Placa 2-2	NCM811	PVDF no reticulado	75	SP	15	alúmina	10	8	
Placa 2-3	NCM811	PVDF no reticulado	75	SP	10	alúmina	15	8	
Placa 2-4	NCM811	PVDF no reticulado	60	SP	10	alúmina	30	8	
Placa 2-5	NCM811	PVDF no reticulado	60	SP	8	alúmina	32	8	
Placa 2-6	NCM811	PVDF no reticulado	55	SP	15	alúmina	30	8	
Placa 2-7	NCM811	PVDF no reticulado	50	SP	25	alúmina	25	8	
Placa 2-8	NCM811	PVDF no reticulado	40	SP	15	alúmina	45	8	
Placa 2-9	NCM811	PVDF no reticulado	35	SP	5	alúmina	60	8	
Placa de comp. 2-10	NCM811	PVDF no reticulado	25	SP	5	alúmina	70	8	

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

Batería	Electrodo positivo	Electrodo negativo	Prueba de punción	Ciclo de vida (ciclo)
Batería 6	Placa de comp. 2-1	CPlaca N	5 pasa, 5 no pasa	2502
Batería 7	Placa 2-2	CPlaca N	10 pasa	2351
Batería 8	Placa 2-3	CPlaca N	10 pasa	2205
Batería 9	Placa 2-4	CPlaca N	10 pasa	2251
Batería 10	Placa 2-5	CPlaca N	10 pasa	2000
Batería 11	Placa 2-6	CPlaca N	10 pasa	2408
Batería 12	Placa 2-7	CPlaca N	10 pasa	2707
Batería 13	Placa 2-8	CPlaca N	10 pasa	2355
Batería 14	Placa 2-9	CPlaca N	10 pasa	1800
Batería 15	Placa de comp. 2-10	CPlaca N	4 pasa, 6 no pasa	1715

5 Los datos de la Tabla 2-1 y la Tabla 2-2 muestran que: (1) Si el contenido del relleno inorgánico es demasiado bajo, entonces la estabilidad del revestimiento de seguridad no es lo suficientemente alta, por lo que el rendimiento de seguridad de la batería no puede ser completamente mejorado; si el contenido del relleno inorgánico es demasiado alto, entonces el contenido de la matriz de polímero es demasiado bajo, de modo que no se puede asegurar el efecto del revestimiento de seguridad; (2) el material conductor tiene una gran influencia en la resistencia interna y la polarización de la batería, por lo que afectaría al ciclo de vida de la batería. Cuanto mayor sea el contenido del material conductor, menor será la resistencia interna y la polarización de la batería, por lo que el ciclo de vida será mejor.

10 Se ha encontrado a través de experimentos que el intervalo de contenido apropiado de cada componente en el revestimiento de seguridad es el siguiente:

el porcentaje en peso de la matriz de polímero es del 35 % en peso al 75 % en peso;

el porcentaje en peso del material conductor es del 5 % en peso al 25 % en peso; y

el porcentaje en peso del relleno inorgánico es del 10 % en peso al 60 % en peso.

15 Siempre que el contenido de cada componente en el revestimiento de seguridad esté dentro del intervalo anterior, se puede lograr el efecto de mejorar la seguridad y el rendimiento eléctrico (por ejemplo, el rendimiento del ciclo) de la batería.

4.3 Efecto del tipo de relleno inorgánico en el rendimiento de la batería

20 Con el fin de estudiar más a fondo el efecto de los materiales en el revestimiento de seguridad sobre el rendimiento de la placa de electrodos y la batería, se prepararon los correspondientes revestimientos de seguridad, placas de electrodos positivos, placas de electrodos negativos y baterías con los materiales específicos y las cantidades enumeradas en la Tabla 3- 1 a continuación según los métodos y procedimientos descritos en "1. Procedimiento de preparación", y se probaron según el procedimiento 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 probaron de forma independiente. Los resultados de la prueba finalmente se promediaron y se muestran en la Tabla 3-2. Todos los ejemplos en las tablas 3-1 a la tabla 3-2 se proporcionan como referencia y no están de acuerdo con la presente invención.

Tabla 3-1: Composiciones de la placa de electrodos

Electrodo	Material positivo	Composición del revestimiento de seguridad			relleno inorgánico			Espesor del revestimiento de seguridad H ₂ (µm)	
		matriz de polímero	material conductor	material	material	% en peso	Contenido de carbono		
Placa 2-41	Positivo	NCM811	PVDF no reticulado	SP	10	alúmina	30	/	8
Placa 2-42	Positivo	NCM811	PVDF no reticulado	SP	10	LFP	30	/	8
Placa 2-43	Positivo	NCM811	PVDF no reticulado	SP	10	LFP/C	30	1	8
Placa 2-44	Positivo	NCM811	PVDF no reticulado	SP	10	LFP/C	30	2	8
Placa 2-45	Positivo	NCM811	PVDF no reticulado	SP	10	LFP/C	30	3	8
Placa 2-46	Positivo	NCM811	PVDF no reticulado	SP	10	LiTiO ₂ C	30	5	8

Tabla 3-2: Rendimiento de las baterías de iones de litio

Batería	Electrodo positivo	Electrodo negativo	Prueba de punción	Prueba de sobrecarga	Prueba de ciclo (ciclo)
Batería 46	Placa 2-41	CPlaca N	10 pasa	0 pasa, 10 no pasa	2200
Batería 47	Placa 2-42	CPlaca N	10 pasa	10 pasa	2300
Batería 48	Placa 2-43	CPlaca N	10 pasa	10 pasa	2500
Batería 49	Placa 2-44	CPlaca N	10 pasa	10 pasa	2700
Batería 50	Placa 2-45	CPlaca N	10 pasa	10 pasa	2900
Batería 51	Placa 2-46	CPlaca N	10 pasa	10 pasa	3000

Los datos de las Tablas 3-1 y 3-2 mostraron que, en comparación con otros materiales (tales como la alúmina), el material electroquímicamente activo mejoró significativamente el rendimiento de seguridad de sobrecarga de la batería. Además, el material electroquímicamente activo modificado con revestimiento de carbono también mejoró el ciclo de vida de la batería.

4.4 Efecto de la reticulación en el rendimiento de la placa y la batería

El revestimiento de seguridad, las placas de electrodos positivos, las placas de electrodos negativos y las baterías correspondientes se prepararon con los materiales y cantidades específicos enumerados en la Tabla 4-1 a continuación según los métodos y procedimientos descritos anteriormente, y se probaron según el procedimiento especificado para estudiar el efecto de la reticulación en el agrietamiento del revestimiento, DCR y similares, los resultados se muestran en la Tabla 4-2. Las placas 2-61 de las tablas 4-1 y 4-2 son un ejemplo comparativo.

Los datos de las Tablas 4-1 y 4-2 muestran que en el caso en que la velocidad de revestimiento de la capa de material activo positivo fuera de 50 m/min, la matriz de polímero de la placa de electrodos 2-61 no se reticuló (en la que la capa de la película no contiene ≥ 100 ppm de iones de Na o de K y no tiene un pico de absorción a 1646 cm^{-1} en su espectro de absorción infrarroja), y por lo tanto hubo un agrietamiento severo en la placa del electrodo. La introducción de una estructura reticulada tuvo un efecto significativo en la mejora del agrietamiento de la placa del electrodo. No se produjo agrietamiento en la placa de electrodos 2-62 a la placa de electrodos 2-64 que tiene una estructura reticulada (la capa de película en cada placa contiene ≥ 100 ppm de iones de Na o iones de K y tiene un pico de absorción a 1646 cm^{-1} en su espectro de absorción infrarrojo). Se realizaron experimentos similares para PVDC y los resultados fueron similares, lo que no se muestra. Puede verse que la introducción de la estructura reticulada eliminó significativamente el agrietamiento del revestimiento de la placa del electrodo. Las razones son las siguientes. La introducción de una estructura reticulada reduce en gran medida la disolución del material polimérico en el revestimiento de seguridad en solventes orgánicos contenidos en la suspensión de material activo superior, lo que reduce el agrietamiento y mejora en gran medida la eficiencia de producción. Además, después de la introducción de la estructura reticulada, todas las muestras pasaron la prueba de punción, lo que indica que la introducción de la estructura reticulada no afecta negativamente al efecto protector del revestimiento de seguridad.

Además, para la placa de electrodos 2-61 en la que la matriz de polímero no estaba reticulada, la matriz de polímero se hinchó en gran medida en el electrolito, dando como resultado una DCR relativamente grande. A partir de los resultados de las placas 2-62, 2-63 y 2-64, puede verse que la introducción de la estructura reticulada redujo el hinchamiento de la matriz de polímero en el electrolito y redujo significativamente la DCR. A partir de los resultados anteriores, se confirmó que la adición del agente de reticulación redujo significativamente la DCR de la batería.

En resumen, el PVDF/PVDC se puede utilizar como matriz de polímero de la capa de PTC, independientemente de la reticulación o no, y la batería obtenida tuvo un alto rendimiento de seguridad en el que el resultado de la prueba de punción es excelente. Además, en comparación con el PVDC/PVDF no reticulado, la introducción de una estructura reticulada mejoró el agrietamiento de la placa del electrodo, desde un agrietamiento severo hasta la ausencia de agrietamiento o un agrietamiento leve, lo que mejoró aún más el rendimiento de la batería.

Los expertos en la materia entenderán que los ejemplos de aplicación anteriores de la placa de electrodos de la presente solicitud solo se ejemplifican para usarse con una batería de litio, pero la placa de electrodos de la presente solicitud también se puede aplicar a otros tipos de baterías o dispositivos electroquímicos, y todavía puede producir un buen efecto técnico de la presente solicitud.

Será evidente para los expertos en la materia que la presente solicitud puede modificarse y variarse de acuerdo con las enseñanzas anteriores. En consecuencia, la presente solicitud no se limita a las realizaciones específicas divulgadas y descritas anteriormente, y se pretende que las modificaciones y variaciones de la presente solicitud se incluyan dentro del alcance de las reivindicaciones de la presente solicitud. Además, aunque se utiliza cierta terminología específica en esta memoria descriptiva, estos términos son solo para fines ilustrativos y no pretenden limitar la presente solicitud de ninguna manera.

Tabla 4-1. Composición de la placa de electrodos

Placa	electro de	Material activo positivo	Composición de revestimiento						Activador y su contenido				Agente reticulante y su Pico de absorción a 1646 cm ⁻¹			
			Matriz de polimeric		Materia conductor		Relleno inorgánico		Espesor H /µm	Material	Relación en peso del activador a la matriz polimeric.	Contenido de NA ⁻ o k ⁺ ppm de	Material	Relación en peso del activador a la matriz polimeric	Pico de absorción a 1646 cm ⁻¹	
			Material	% en peso	Material	% en peso	Material	% en peso								Contenido de carbono/% en peso
Placa 2-61	Positivo	NCM811	PVDF no reticulado	60	SP	10	LFP/C	30	/	8	/	/	/	no		
Placa Inventiva 2-62	Positivo	NCM811	PVDF reticulado	60	SP	10	LFP/C	30	/	8	silicato de sodio	de 1 % en peso	210	Acrlonitrilo	1,5 %	si
Placa Inventiva 2-63	Positivo	NCM811	PVDF reticulado	60	SP	10	LFP/C	30	1	8	silicato de sodio	de 2 % en peso	430	Acrlonitrilo	1,5 %	si
Placa Inventiva 2-64	Positivo	NCM811	PVDF reticulado	60	SP	10	LFP/C	30	2	8	silicato de potasio	de 0,5 % en peso	120	Acrlonitrilo	1,5 %	si

Tabla 4-2: Rendimiento de las baterías de iones de litio

Batería	Electrodo positivo	Electrodo negativo	Prueba de punción	Agrietamiento a una velocidad de revestimiento de 50 m/min	DCR
Batería 61	Placa 2-61	CPlaca N	10 pasa	Agrietamiento severo	100 %
Batería 62	Placa Inventiva 2-62	CPlaca N	10 pasa	Sin agrietamiento	88 %
Batería 63	Placa Inventiva 2-63	CPlaca N	10 pasa	Sin agrietamiento	80 %
Batería 64	Placa Inventiva 2-64	CPlaca N	10 pasa	Sin agrietamiento	93 %

REIVINDICACIONES

1. Una placa de electrodo positivo que comprende un colector de corriente (10), una capa de material activo positivo (14) y un revestimiento de seguridad (12) dispuesto entre el colector de corriente (10) y la capa de material activo positivo (14), comprendiendo el revestimiento de seguridad (12) una matriz de polímero y un material conductor, donde la matriz de polímero es poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada, y cuando el revestimiento de seguridad (12) y la capa de material activo positivo (14) se denominan colectivamente capa de película positiva, la capa de película positiva comprende iones de Na y/o iones de K en un contenido de 100 ppm o más, y tiene un pico de absorción a 1646 cm^{-1} en el espectro de absorción infrarrojo;
- 5
- donde la matriz de polímero se somete a un tratamiento de reticulación que se logra introduciendo un activador y un agente de reticulación, y la proporción en peso del activador a la matriz de polímero está en el intervalo del 0,5 % al 5 %, y la proporción en peso del agente de reticulación a la matriz de polímero es del 0,01 % al 5 %, el agente de reticulación se selecciona de al menos uno de poliisocianatos, poliaminas, polioles, glicidil éteres, sustancias inorgánicas, glioxal, aziridina, organosilicios, ácidos bencenosulfónicos, compuestos etilénicamente insaturados, peróxidos orgánicos, y compuestos organometálicos, en los que el activador contiene iones Na o K;
- 10
- donde el papel del activador es eliminar HF o HCl de la poliolefina fluorada y/o poliolefina clorada para formar un doble enlace C=C y el papel del agente de reticulación es reticular el doble enlace C=C; y
- 15
- donde partes de estos dobles enlaces C = C permanecen y pueden determinarse por la presencia de un pico de absorción a 1646 cm^{-1} en un espectro de absorción infrarrojo;
- en el que el material conductor se selecciona de al menos uno de un material conductor a base de carbono, un material metálico conductor y un material polimérico conductor; y el relleno inorgánico se selecciona de al menos uno de óxidos metálicos, óxidos no metálicos, carburos metálicos, carburos no metálicos y sales inorgánicas, todos opcionalmente modificados con al menos uno de un revestimiento de carbono conductor, un revestimiento de metal conductor y un revestimiento de polímero conductor; y
- 20
- en el que el revestimiento de seguridad (12) comprende además un relleno inorgánico, y en base al peso total de la matriz de polímero, el material conductor y el relleno inorgánico son del 100 %,
- 25
- el porcentaje en peso de la matriz de polímero es del 35 % en peso al 75 % en peso;
- el porcentaje en peso del material conductor es del 5 % en peso al 25 % en peso; y
- el porcentaje en peso del relleno inorgánico es del 10 % en peso al 60 % en peso.
2. La placa de electrodo positivo según la reivindicación 1, en la que la matriz de polímero se selecciona de al menos uno de fluoruro de polivinilideno (PVDF), PVDF modificado con ácido carboxílico, PVDF modificado con ácido acrílico, cloruro de polivinilideno (PVDC), PVDC modificado con ácido carboxílico, PVDC modificado con ácido acrílico, copolímeros de PVDF y copolímeros de PVDC.
- 30
3. La placa de electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que el material conductor a base de carbono se selecciona de al menos uno de negro de carbono conductor, negro de acetileno, grafito, grafeno, nanotubos de carbono y nanofibras de carbono;
- 35
- el material metálico conductor se selecciona de al menos uno de polvo de Al, polvo de Ni y polvo de oro; y/o
- el material de polímero conductor se selecciona de al menos uno de politiofeno conductor, polipirrol conductor y polianilina conductora.
4. La placa de electrodo positivo como se reivindica en la reivindicación 1, en la que el relleno inorgánico del revestimiento de seguridad (12) es al menos uno de entre óxido de magnesio, óxido de aluminio, dióxido de titanio, óxido de circonio, dióxido de silicio, carburo de silicio, carburo de boro, carbonato de calcio, silicato de aluminio, silicato de calcio, titanato de potasio, sulfato de bario, óxido de litio y cobalto, óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto, óxido de litio, níquel, manganeso y aluminio, fosfato de litio y hierro, fosfato de litio y vanadio, fosfato de litio y cobalto, fosfato de litio y manganeso, fosfato de litio y manganeso y hierro, silicato de litio y hierro, silicato de litio y vanadio, silicato de litio y cobalto, silicato de litio y manganeso, óxido de espinela y litio y manganeso, óxido de espinela y litio, níquel y manganeso y titanato de litio, todos opcionalmente modificados con un revestimiento de carbono conductor, un revestimiento de metal conductor o un revestimiento de polímero conductor;
- 40
- el relleno inorgánico tiene un diámetro medio de partícula D de $100\text{ nm} \leq D \leq 10\text{ }\mu\text{m}$, y/o
- el relleno inorgánico tiene un área de superficie específica (BET) de no más de $500\text{ m}^2/\text{g}$.
- 45
5. La placa de electrodo positivo como se reivindica en la reivindicación 1 o 4, en la que en base al peso total de la matriz de polímero, el material conductor y el relleno inorgánico son del 100 %,
- 50

el porcentaje en peso de la matriz de polímero es del 50 % en peso al 75 % en peso;

el porcentaje en peso del material conductor es del 5 % en peso al 20 % en peso; y

el porcentaje en peso del relleno inorgánico es del 15 % en peso al 45 % en peso.

- 5 6. La placa de electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la relación en peso de la matriz de polímero al material conductor es 2 o más y 8 o menos.
7. La placa de electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el revestimiento de seguridad (12) tiene un espesor H de $1 \mu\text{m} \leq H \leq 20 \mu\text{m}$.
- 10 8. La placa de electrodo positivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la capa de película positiva tiene un alargamiento del 30 % o más, preferiblemente del 80 % o más, más preferiblemente del 80 % o más y del 300 % o menos, como se mide sacando la placa del electrodo positivo del núcleo de la batería y agregando electrolito, de modo que la placa del electrodo quede completamente sumergida en el electrolito, que se almacena a 90 °C durante más de 48 h y, a continuación, se retira, despegando la capa de película del colector actual, utilizando la capa de película para preparar una muestra que tenga un ancho de 20 mm y una longitud de 50 mm, montando a continuación la muestra en una máquina de tracción y registrando la longitud inicial L0; e iniciando la prueba de tracción y estirando la muestra a 50 mm/min hasta que la muestra se rompa, leyendo un desplazamiento L1 de la muestra a la rotura de la máquina de tracción, y el alargamiento = $(L1-L0)/L0 * 100 \%$.
- 15 9. Un dispositivo electroquímico que comprende la placa de electrodo positivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que es un condensador, una batería primaria o una batería secundaria.
10. Un módulo de batería (4) que comprende la batería como se describe en la reivindicación 9.
- 20 11. Un paquete de batería (1) que comprende el módulo de batería (4) según la reivindicación 10.
12. Un dispositivo que comprende la batería como se describe en la reivindicación 9, en el que la batería se usa como fuente de energía del dispositivo; preferiblemente, el dispositivo comprende un vehículo eléctrico, un vehículo eléctrico híbrido, un vehículo eléctrico híbrido enchufable, una bicicleta eléctrica, un patinete eléctrico, un carrito de golf eléctrico, un camión eléctrico, un barco eléctrico o un sistema de almacenamiento de energía.

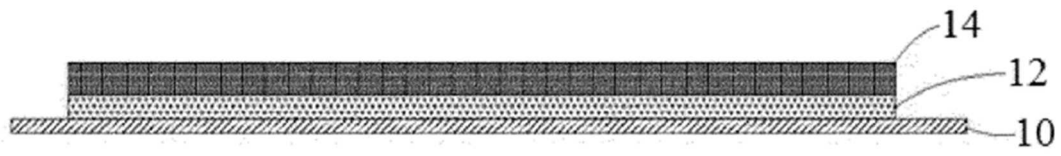


Fig.1

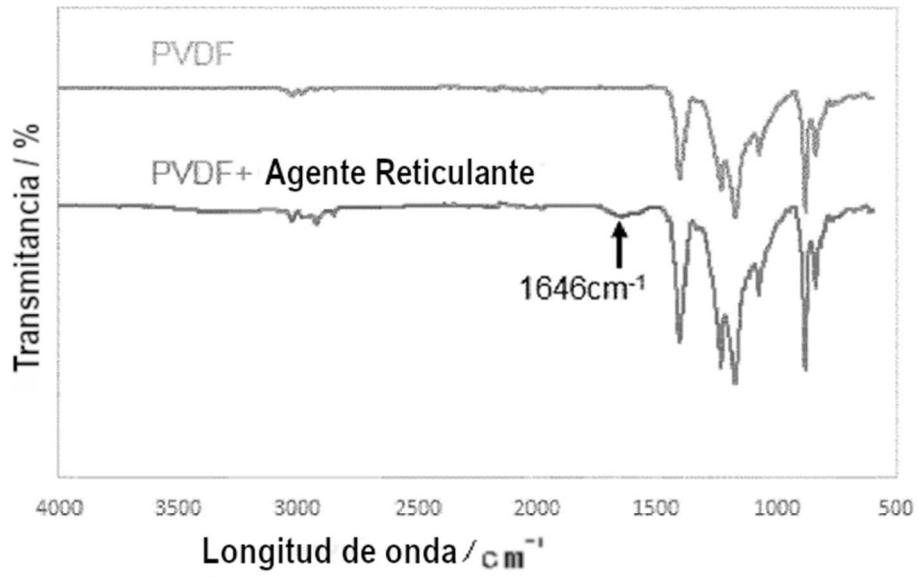


Fig.2

5

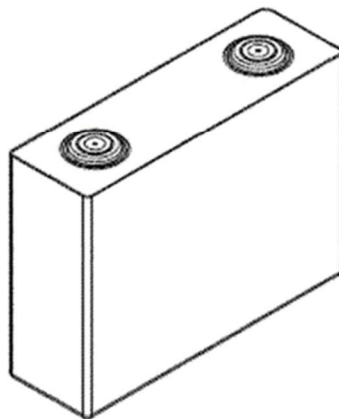


Fig.3

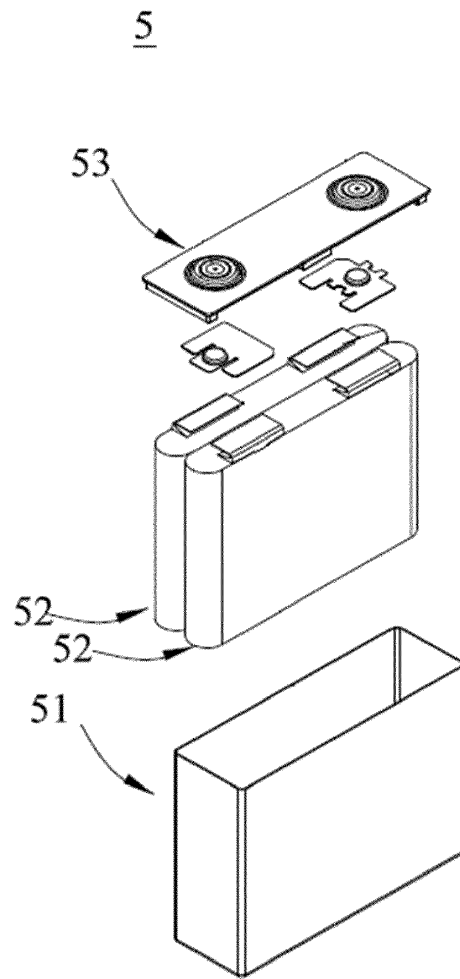


Fig. 4

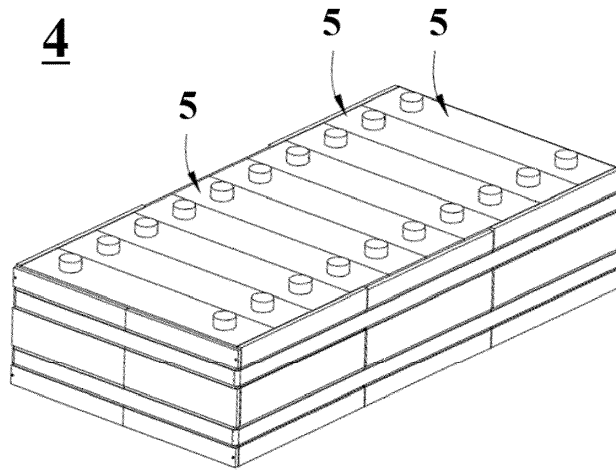


Fig. 5

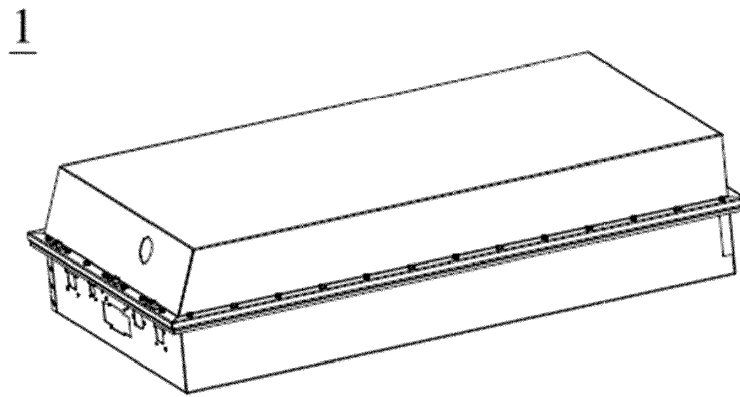


Fig. 6

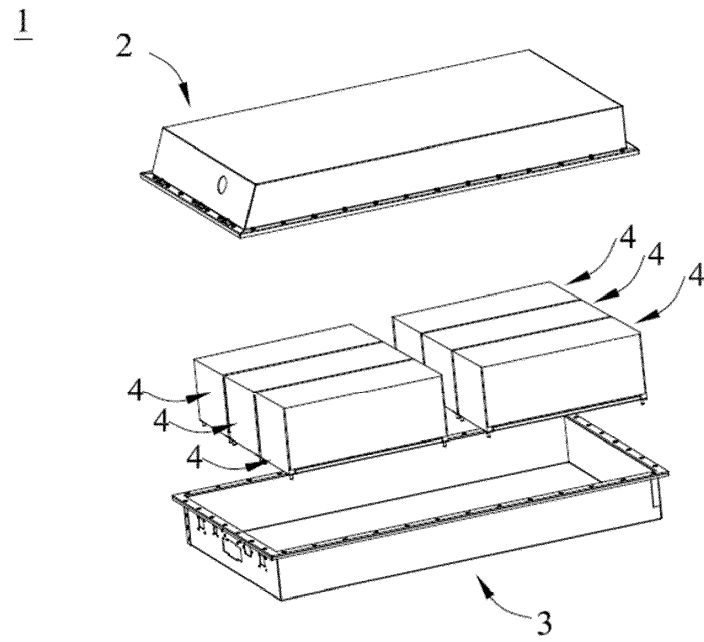


Fig. 7

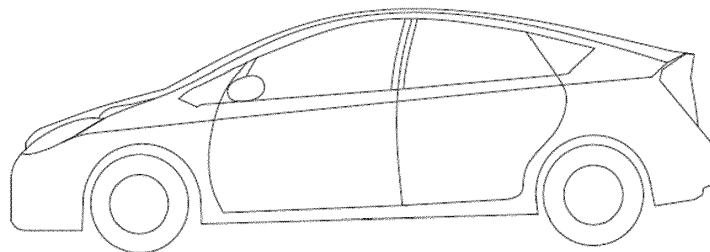


Fig. 8