

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 811 276**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0562 (2010.01) ***H01M 10/637*** (2014.01)
H01M 10/052 (2010.01) ***H01M 10/6571*** (2014.01)
H01M 10/0585 (2010.01) ***H01M 10/635*** (2014.01)
H01M 4/134 (2010.01)
H01M 2/30 (2006.01)
H01M 2/10 (2006.01)
H01M 10/613 (2014.01)
H01M 10/42 (2006.01)
H01M 10/48 (2006.01)
H01M 10/615 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.11.2015** **PCT/US2015/062696**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2016** **WO16089698**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2015** **E 15864852 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020** **EP 3227950**

54 Título: **Batería de litio toda en estado sólido**

30 Prioridad:

01.12.2014 US 201462086084 P
01.12.2014 US 201462086016 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.03.2021

73 Titular/es:

EC POWER LLC (100.0%)
341 North Science Park Road Suite 206
State College, Pennsylvania 16803, US

72 Inventor/es:

WANG, CHAO-YANG;
JI, YAN y
XU, TIANREN

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 811 276 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

Batería de litio toda en estado sólido

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere en general a baterías recargables, y, más particularmente, a baterías recargables compuestas de materiales sólidos de electrodo y un electrolito sólido y capaces de calentar rápidamente desde la temperatura ambiente a temperaturas que son óptimas para el funcionamiento de la batería. Tales baterías pueden tener mejores características de densidad de energía, densidad de potencia, seguridad y/o gestión térmica y son útiles para la electrónica, los vehículos y el almacenamiento de energía de red.

Antecedentes

Una batería de litio toda en estado sólido (ASLB) usa un electrolito en estado sólido tal como un polímero sólido, un conductor inorgánico de iones de litio o un conductor de ión único. Junto con un metal de litio como ánodo, estas baterías exhiben una densidad de energía más alta que las baterías de iones de litio que emplean electrolitos líquidos. Adicionalmente, el electrolito sólido no es inflamable y bloquea el crecimiento dendrítico del metal de litio, proporcionando, por ello, una seguridad mucho mejor.

Sin embargo, las ASLB sufren comúnmente de baja conductividad iónica del electrolito a temperatura ambiente. Como tal, las ASLB generan energía baja o nula a temperatura ambiente y requieren temperaturas elevadas tales como 60-80 ° C para funcionar de manera efectiva. En algunas situaciones, una ASLB puede tener que funcionar a temperaturas elevadas con el fin de perfeccionar su cinética y propiedades de transporte con el fin de producir alta potencia y alta densidad de energía simultáneamente, así como para compensar la eliminación de calor provocada por una gran diferencia entre la temperatura de la batería y del ambiente

El documento US-A-2014/0342194 divulga baterías recargables con múltiples niveles de resistencia. La publicación divulga que las baterías se pueden configurar para que funcionen a un nivel de resistencia más alto cuando la temperatura interna de la batería está por debajo de una temperatura óptima, calentándose por ello la batería y mejorándose el rendimiento de la batería.

Sin embargo, existe la necesidad de aumentar rápida y eficientemente la temperatura de funcionamiento de una ASLB a pesar de funcionar a una temperatura ambiente baja. Lo que es más, es preferible aumentar la temperatura de reacción en la interfaz electroquímica dentro de una ASLB, en donde se genera potencia eléctrica.

Sumario de la divulgación

La presente invención proporciona una batería de litio toda en estado sólido de acuerdo con la reivindicación 1, un sistema de batería de acuerdo con la reivindicación 12, y un método para hacer funcionar una batería de litio toda en estado sólido de acuerdo con la reivindicación 15. Las realizaciones individuales de la presente invención son el tema de las reclamaciones dependientes.

La presente divulgación se refiere a configuraciones de una batería de litio toda en estado sólido que son capaces de elevar rápida y eficientemente la temperatura de la batería, por ejemplo, elevar la temperatura a un intervalo óptimo de temperatura de funcionamiento desde las condiciones ambientales. Una ventaja de la presente invención es una ASLB diseñada para que su resistencia interna pueda cambiar substancialmente de acuerdo con la temperatura de la batería. Tal mecanismo puede causar un rápido aumento de la temperatura interna en una ASLB operada desde la temperatura ambiente. En ciertos aspectos de la presente divulgación, la ASLB con modulación óhmica incluye una o más láminas de resistencia empotrada/s dentro de pilas o de rollos de gelatina de láminas de electrodos y electrolitos de una ASLB convencional, y posee tres terminales para hacer funcionar la batería: un terminal positivo, un terminal negativo y un terminal de alta resistencia, como, por ejemplo, un terminal negativo de alta resistencia.

Estas y otras ventajas se satisfacen, al menos en parte, con una batería de litio toda en estado sólido que comprende: un electrolito sólido; al menos dos terminales, por ejemplo, al menos un terminal negativo y al menos un terminal positivo, para hacer funcionar la batería a un nivel de resistencia interna (R_1) en un intervalo de temperatura de la batería entre una primera temperatura (T_1) y una segunda temperatura (T_2); al menos un terminal de alta resistencia para hacer funcionar la batería en un segundo nivel de resistencia interna (R_2) fuera tanto de T_1 como de T_2 ; y un conmutador que activa R_2 cuando la temperatura de la batería está fuera tanto de T_1 como de T_2 . La batería recargable puede tener niveles de resistencia adicionales, por ejemplo, un tercer nivel de resistencia (R_3) asociado a una tercera temperatura (T_3) o por encima de un tercer intervalo de temperatura (T_3 , T_4), y así sucesivamente.

Las realizaciones de la presente divulgación incluyen cuando el valor de R_2/R_1 está entre los valores 2 y 500, ambos inclusive, como, por ejemplo, cuando el valor de R_2/R_1 está entre los valores 2 y 100, ambos inclusive, o entre los

valores 2 y 50, ambos inclusive, cuando el valor de R_2 se determine en aproximadamente 2°C por debajo de T_1 , y R_1 se determine en T_1 .

Las realizaciones adicionales o alternativas incluyen cuando el valor de R_2/R_1 está entre los valores 2 y 500, ambos inclusive, por ejemplo, el valor de R_2/R_1 está entre los valores 2 y 100, ambos inclusive, o entre los valores 2 y 50, ambos inclusive, cuando el valor de R_2 se determine en aproximadamente 2°C por encima de T_2 , y R_1 se determine en T_2 .

En ciertos aspectos de la presente divulgación, una batería de litio toda en estado sólido incluye el al menos un terminal de alta resistencia conectado eléctricamente a al menos una lámina de resistencia dentro de una célula de la batería. Es decir, que la lámina de resistencia puede estar adyacente a o directamente en contacto con los componentes internos de la célula, como un electrodo anódico o un electrodo catódico. Por ejemplo, la batería de litio toda en estado sólido puede incluir una o más láminas de resistencia intercaladas dentro de pilas o de rollos de gelatina de láminas de electrodos y electrolitos de una ASLB convencional. En algunas realizaciones, la al menos una lámina de resistencia es plana, con un área de superficie grande, y está en contacto directo con componentes en una célula de la batería. La batería de litio toda en estado sólido de la presente divulgación puede tener tres terminales para hacer funcionar la batería y puede tener una pluralidad de células electroquímicas que incluyen una o más láminas de resistencia. Los terminales permiten el funcionamiento de la batería a un nivel de baja resistencia R_1 o a un nivel de alta resistencia R_2 . Los tres terminales pueden incluir o bien un terminal positivo y dos negativos o bien dos terminales positivos y un terminal negativo. Se prefiere la primera configuración. Los dos terminales de la misma polaridad pueden conectarse adicionalmente mediante un conmutador que se autoactúa térmicamente o que es accionado por un controlador de temperatura, de tal manera que la batería es conmutada entre los terminales que hacen funcionar la batería en R_1 y los terminales que hacen funcionar la batería en R_2 , dependiendo de la temperatura de la batería.

Las realizaciones de tal batería incluyen cuando la al menos una lámina de resistencia está configurada para tener al menos dos lengüetas, con una lengüeta conectada eléctricamente a otras lengüetas de electrodo en la batería para formar un terminal de baja resistencia, y la otra lengüeta de la al menos una lámina de resistencia conectada eléctricamente al al menos un terminal de alta resistencia. La configuración de tres terminales permite el funcionamiento de la batería a un nivel de baja resistencia R_1 o a un nivel de alta resistencia R_2 . Los dos terminales negativos se pueden conectar adicionalmente mediante un conmutador que se autoactúa térmicamente o que se acciona mediante un controlador de temperatura, de tal modo que la batería es conmutada entre los terminales para hacer funcionar la batería en R_1 , en un intervalo de temperatura entre una primera temperatura (T_1) y una segunda temperatura (T_2), y los terminales para hacer funcionar la batería en R_2 , cuando la temperatura de la batería está fuera tanto de T_1 como de T_2 .

Ventajosamente, tales baterías pueden hacerse funcionar a un nivel de resistencia interna sobre un intervalo de temperatura, y a otros niveles de resistencia interna a otras temperaturas o intervalos. La diferencia entre diversos niveles de resistencia interna, por ejemplo, R_1 y R_2 , puede ser un factor de dos a cincuenta o más alto. Los puntos de temperatura para un cambio abrupto en la resistencia interna, es decir, T_1 y T_2 , pueden ser de 40°C y de 90°C , respectivamente.

El cambio entre diferentes niveles de resistencia puede crear un calentamiento interno rápido a bajas temperaturas y/o una seguridad mejorada de las ASLB a altas temperaturas. Por ejemplo, cuando la temperatura ambiente es inferior a T_1 , la batería funcionará con su alta resistencia interna R_2 , que puede generar un tremendo calor interno para calentar rápidamente la batería a una temperatura óptima, como $60\text{--}80^\circ\text{C}$. El calentamiento interno en una ASLB de acuerdo con la presente divulgación puede ser uniforme y energéticamente eficiente. Después de que la temperatura de la batería alcance la temperatura de funcionamiento óptima, es decir, entre T_1 y T_2 , la batería será conmutada a la resistencia baja R_1 para funcionar, exhibiendo por ello una alta potencia y un alto rendimiento. En condiciones extremas de alta temperatura, como, por ejemplo, durante eventos de abuso o defectuosos, tal como un cortocircuito interno, donde la temperatura de la batería aumenta a un valor anormalmente alto que excede T_2 , la resistencia óhmica interna de la batería se puede aumentar bruscamente a R_2 , reduciéndose por ello la corriente de cortocircuito y la generación local de calor substancialmente. La combinación de una corriente máxima posible mucho más baja con una tasa de generación interna de calor mucho más baja da lugar a la seguridad inherente de la batería a altas temperaturas.

Otro aspecto de la presente divulgación incluye una batería o sistema de litio toda/o en estado sólido que incluye una pluralidad de células electroquímicas de almacenamiento que están dispuestas en más de un subgrupo de células, por ejemplo, en módulos. Cada subgrupo de células puede tener una o más láminas de resistencia y cada subgrupo de células puede tener uno o más conmutadores que pueden dirigir la corriente a través de una o más láminas de resistencia para formar un estado de alta resistencia o que pueden dirigir la corriente para evitar que la una o más láminas de resistencia forme/n un estado de baja resistencia. El funcionamiento de tal batería o sistema permite que un subgrupo se caliente con corriente eléctrica de sus propias células y/o corriente de otro subgrupo de células, lo que, de este modo, aumenta rápidamente la temperatura del subgrupo activado desde un nivel ambiente hasta un nivel operativo óptimo. Otros subgrupos pueden ser activados por el subgrupo que funciona a una temperatura óptima y/u otro subgrupo de células.

Otro aspecto de la presente divulgación incluye un sistema de batería que comprende las baterías de litio todas en estado sólido de acuerdo con cualquiera de las características y/o realizaciones anteriores, individualmente o en combinación. El sistema también puede incluir un controlador que pueda conmutar entre hacer funcionar la batería en R_1 y hacer funcionar la batería en R_2 . En algunas realizaciones, el sistema puede incluir un sensor de temperatura para determinar la temperatura de T_1 y T_2 . En otras realizaciones, el sistema incluye una batería auxiliar para alimentar la ASLB de la presente divulgación para elevar la temperatura de la ASLB desde un nivel ambiente a un nivel operativo óptimo.

Las ventajas adicionales de la presente invención serán fácilmente evidentes para el experto en esta técnica a partir de la siguiente descripción detallada, en la que sólo se muestra y describe la realización preferida de la invención, simplemente a modo de ilustración del mejor modo contemplado de llevar a cabo la invención. Como se comprenderá, la invención es capaz de otras realizaciones y diferentes, y sus diversos detalles son capaces de modificaciones en diversos aspectos obvios, todo sin apartarse de la invención. Por consiguiente, los dibujos y la descripción deben considerarse como de naturaleza ilustrativa y no restrictiva.

Breve descripción de los dibujos

Se hace referencia a los dibujos adjuntos, en los que los elementos que tienen las mismas designaciones numéricas de referencia representan elementos similares en todo el documento, y en los que:

La figura 1A es una construcción esquemática exhibidora de una ASLB que tiene una lámina de resistencia empotrada dentro de una pila de conjuntos de electrolitos con electrodos sólidos y los tres terminales resultantes. Las lengüetas del cátodo se pueden soldar para formar un terminal positivo (+); las lengüetas del ánodo pueden soldarse con una de las dos lengüetas de la lámina de resistencia para formar un terminal negativo de baja resistencia LoR (-); la otra lengüeta de la lámina de resistencia se puede usar como un terminal negativo de alta resistencia HiR (-).

La figura 1B ilustra una ASLB con tres terminales y un conmutador que controla el estado activo de LoR (-) y de HiR (-), y, por consiguiente, el nivel de resistencia de la batería.

Las figs. 2A, 2B y 2C muestran tres curvas de resistencia características de una batería de litio toda en estado sólido, modulada óhmicamente, de acuerdo con las realizaciones de la presente divulgación.

La figura 3A muestra un ejemplo de una célula de ASLB con cuatro terminales, por ejemplo, con un terminal positivo y negativo de la batería y los dos terminales independientes de la lámina de resistencia.

La figura 3B muestra un ejemplo de un sistema de batería que tiene una conexión en serie entre una pluralidad de células de ASLB y las láminas de resistencia y el conmutador 1 que controla el nivel de resistencia del sistema.

La figura 4 muestra un ejemplo de un sistema de ASLB con una batería auxiliar. Cuando la temperatura ambiente es demasiado baja para que una ASLB se active y se alimente, la segunda batería con un mejor rendimiento a baja temperatura, tal como las baterías de iones de litio con electrolitos líquidos, puede usarse para alimentar las láminas de resistencia empotradas en la ASLB y calentar la ASLB.

La figura 5 muestra un ejemplo de activación en cascada de un sistema de ASLB. Cuando la temperatura ambiente es demasiado baja para activar y alimentar un paquete de ASLB completo, el paquete se puede dividir en varios subgrupos. Las láminas de resistencia en un subgrupo de células pueden activarse y alimentarse por la corriente generada tanto por el subgrupo de células como por otro subgrupo de células.

La figura 6 muestra una comparación de rendimiento modelada entre una ASLB convencional y una ASLB de acuerdo con una realización de la presente divulgación.

Descripción detallada de la divulgación

La presente divulgación se refiere a una batería de litio toda en estado sólido (ASLB) que puede modular su resistencia interna de acuerdo con la temperatura. Como se usa en el presente documento, el término batería de litio toda en estado sólido (ASLB) se refiere a una batería de iones de litio recargable que utiliza toda materiales sólidos, incluido un electrolito en estado sólido. La modulación óhmica de una ASLB o de una ASLB óhmicamente modulada se refiere a una ASLB diseñada para tener más de un nivel de resistencia interna que pueda cambiar substancialmente con la temperatura de la batería.

Preferiblemente, la ASLB puede comprender un nivel de resistencia interna (R_1) por encima de un intervalo de temperatura de la batería entre una primera temperatura (T_1) y una segunda temperatura (T_2), y un segundo nivel de resistencia interna (R_2) fuera de T_1 o T_2 . Preferiblemente, el valor de R_2 cambia abruptamente, tal como en una función escalonada, o cambia bruscamente, tal como en un cambio continuo pero rápido de resistencia, por debajo

de T_1 y/o por encima de en torno a T_2 . Por ejemplo, el valor de R_2 a aproximadamente 2°C por debajo de T_1 es al menos dos veces el valor de R_1 en T_1 o el valor de R_2 a aproximadamente 2°C por encima de T_2 es al menos dos veces el valor de R_1 en T_2 . Ventajosamente, el valor de R_2 a aproximadamente 2°C por debajo de T_1 es al menos de dos a cincuenta veces el valor de R_1 en T_1 , y el valor de R_2 a aproximadamente 2°C por encima de T_2 es al menos de dos a cincuenta veces el valor de R_1 a T_2 . Las realizaciones de la presente divulgación incluyen cuando el valor de R_2/R_1 está entre los valores 2 y 500, ambos inclusive, como, por ejemplo, que el valor de R_2/R_1 esté entre los valores 2 y 100, ambos inclusive, o entre los valores 2 y 50, ambos inclusive, cuando el valor de R_2 se determina en aproximadamente 2°C por debajo de T_1 y R_1 se determina en T_1 . Las realizaciones adicionales o alternativas incluyen cuando el valor de R_2/R_1 está entre los valores 2 y 500, ambos inclusive, como, por ejemplo, que el valor de R_2/R_1 esté entre los valores 2 y 100, ambos inclusive, o entre los valores 2 y 50, ambos inclusive, cuando el valor de R_2 se determina en aproximadamente 2°C por encima de T_2 y R_1 se determina en T_2 . La modulación óhmica de la batería es ventajosamente reversible, es decir, que la resistencia interna puede volver a conmutar de R_2 a R_1 entre T_1 y T_2 .

Ventajosamente, la ASLB de la presente divulgación se puede configurar fácilmente con componentes convencionales con una modificación mínima en ciertas realizaciones. En general, la configuración de batería de litio toda en estado sólido de la presente divulgación incluye los elementos básicos de un electrodo anódico recubierto en un colector de corriente, un electrodo catódico recubierto en otro colector de corriente y un electrolito sólido. La ASLB puede tener la forma de, por ejemplo, una bolsa, cilíndrica, prismática o angular. Dichas baterías son útiles para aplicaciones de transporte, aeroespaciales, militares y de almacenamiento de energía estacionaria. La ASLB puede configurarse ventajosamente con materiales y componentes convencionales.

Por ejemplo, una ASLB convencional incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, un electrolito sólido, un colector de corriente de electrodo positivo, un colector de corriente de electrodo negativo y un recinto de batería tal como una bolsa laminada de aluminio o una lata de metal. El electrodo positivo, recubierto en un papel de recogida de corriente (por ejemplo, un papel de Al), y el electrodo negativo, recubierto con otro papel de recogida de corriente (por ejemplo, un papel de Cu), se pueden apilar o enrollar con la capa de electrolito sólido interpuesta entre ellos. El electrodo negativo puede estar hecho de metal de litio o substancialmente todo de metal de litio en forma de un papel de metal de litio o de una composición que incluya polvo de litio, por ejemplo. El electrodo positivo puede contener materiales activos catódicos.

Los electrolitos en estado sólido pueden ser de naturaleza polimérica, inorgánica o una mezcla de ambas. Un electrolito polimérico normalmente contiene un polímero con alta conductividad de iones de litio, una fuente de iones de litio, cierto contenido de matriz estabilizadora mecánica y cierto contenido de plastificante. Los ejemplos de polímeros conductores de litio incluyen: poli(óxido de etileno), poli(acrilonitrilo), poli(metacrilato de metilo), poli(cloruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilideno), poli(3-hexiltiofeno) y una mezcla o un copolímero de los polímeros mencionados anteriormente.

Se pueden diseñar diferentes componentes de un electrolito polimérico para que existan en forma de copolímero. Por ejemplo, el componente de polímero conductor de litio y el componente estabilizador mecánico de un electrolito pueden existir en un solo copolímero. Por ejemplo, en un electrolito polimérico (PE-PEO) que incluye copolímero de poli(óxido de etileno)-poli(etileno), el poli(óxido de etileno) (PEO) es el componente conductor de litio, mientras que el poli(etileno) (PE) es el componente estabilizador mecánico. Para un copolímero (PXE-PEO) de poli(óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno)-poli(óxido de etileno), el PEO es el componente conductor de litio, mientras que PXE es el componente de estabilización mecánica. En otro ejemplo, el componente conductor de litio, el componente estabilizador mecánico y la sal de litio también pueden existir en forma de copolímero. Por ejemplo, un copolímero tribloque de BAB (P(STFSiLi)-PEO-P(STFSiLi) de poli(trifluorometano-sulfonilimida de litio)-poli(óxido de etileno)-poli(trifluorometano-sulfonilimida de litio) incluye los tres componentes. El tribloque de BAB contiene PEO como componente conductor de litio y P(STFSiLi) tanto como fuente de iones de litio como matriz estabilizadora mecánica.

Los electrolitos sólidos inorgánicos pueden estar en estado cristalino, o en estado de vidrio, o en una mezcla de ambos. Normalmente, un electrolito inorgánico es un compuesto de óxido o un compuesto de sulfuro que contiene iones de litio. Los ejemplos de estos electrolitos incluyen: electrolitos NASICON tales como $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, electrolitos granate tales como $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, electrolitos LISICON como Li_4SiO_4 , electrolitos Perovskita tales como $(\text{LiLa})\text{TiO}_3$, sulfuros como $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, etc.

Los electrodos positivo y negativo pueden incluir materiales activos, electrolitos sólidos anteriormente descritos, aglutinantes y agentes conductores, si es necesario. Los materiales activos del cátodo incluyen óxido de litio-cobalto, fosfato de litio-hierro, óxido de litio-manganeso, óxidos de litio-níquel-cobalto-manganeso, óxidos estratificados ricos en litio, óxidos estratificados ricos en níquel, o sus mezclas, azufre, etc. Los materiales activos anódicos pueden incluir papel de metal de litio, polvos de metal de litio, grafito, silicio, aleaciones de silicio, aleaciones de litio tales como titanato de litio y sus mezclas. Los aglutinantes comunes incluyen PVDF (fluoruro de polivinilideno) y caucho de estireno-butadieno (SBR) y sal de sodio de carboximetilcelulosa (CMC). Los agentes conductores suelen estar basados en carbono, tales como el negro de humo, las fibras de carbono, y se mezclan con los materiales activos para aumentar la conductividad del electrodo.

Una batería de la presente divulgación incluye los componentes convencionales descritos anteriormente de una ASLB e incluye adicionalmente componentes para modular la resistencia interna de la batería.

En una realización mostrada en la figura 1A, una ASLB de modulación óhmica de la presente divulgación incluye una pila (100) que tiene una o más láminas (102) de resistencia empotradas dentro de la pila de un conjunto (104a, 106a, 108a y 108b, 106b 104b) de electrodo de cátodo, electrolito sólido, electrodo de ánodo. En esta realización, la lámina 102 de resistencia tiene dos lengüetas (114 y 116) y cada electrodo de cátodo y electrodo anódico tiene una lengüeta (por ejemplo, 110a y 112a). Tales pilas de electrodos y electrolitos pueden ensamblarse como rollos de gelatina o con otras formas.

Las realizaciones adicionales de una batería de este tipo incluyen que una lengüeta de la al menos una lámina de resistencia esté conectada eléctricamente a las lengüetas de electrodo negativo para formar un terminal negativo de baja resistencia, y que la otra lengüeta de la al menos una lámina de resistencia forma un terminal negativo de alta resistencia. Por ejemplo, el electrodo-electrolito que se apila con la lámina de resistencia mostrada en la figura 1A se puede ensamblar para formar una batería de tres terminales. Las lengüetas (110a y 110b) del cátodo se pueden soldar para formar un terminal positivo (+); las lengüetas (112a y 112b) del ánodo se pueden soldar con una de las dos lengüetas (114) de la lámina (102) de resistencia para formar un LoR(-) terminal negativo de baja resistencia; la otra lengüeta (116) de la lámina (102) de resistencia se puede usar como un terminal negativo de alta resistencia HiR (-).

Una batería recargable de este tipo puede incluir un conmutador que conmute los niveles de resistencia de la batería, como se muestra en la figura 1B. Por ejemplo, el conmutador 120 puede activar los terminales de baja resistencia de la batería, es decir, LoR (-) 122 y (+) 126, para hacer funcionar la batería cuando la temperatura de la batería está entre T_1 y T_2 , y puede aplicar el terminal de alta resistencia, es decir, HiR (-) 124 y (+) 126, cuando la temperatura de la batería está fuera tanto de T_1 como de T_2 .

En funcionamiento, cuando la temperatura de la batería está dentro de un intervalo de funcionamiento normal, definido entre una primera temperatura T_1 y una segunda temperatura T_2 , el conmutador está CERRADO y la corriente de la batería evita las láminas de resistencia ya que la corriente prefiere fluir a través del circuito de baja resistencia. En este caso, la batería funciona entre los terminales (+) y LoR (-), exhibiendo una baja resistencia interna. Cuando la temperatura de la batería sale del intervalo normal de T_1 y T_2 , el conmutador se pone en ABIERTO, dejando los terminales (+) y HiR (-) operativos. Esto obliga a que la corriente de la batería fluya a través de las láminas de resistencia y, por consiguiente, exhibe una alta resistencia interna.

El conmutador de la presente divulgación puede incluir aquellos activados por dispositivos térmicamente sensibles tales como una cápsula líquida de glicol-agua que se expande al congelarse y empuja el conmutador abierto, un material de cambio de fase que experimenta una transición de fase y un cambio de volumen apreciable en T_1 o T_2 , o en ambas, o un conmutador bimetalico, o un material sólido cuyo volumen se expande apreciablemente a la temperatura T_1 o T_2 , o en ambas, por ejemplo.

El conmutador de la presente divulgación puede estar compuesto por un relé electromecánico y un controlador de temperatura, o por un relé en estado sólido con un sensor de temperatura, un MOSFET de potencia con un sensor de temperatura, o un conmutador de alta corriente con un sensor de temperatura. Alternativamente, el conmutador que conecta los terminales LoR(-) y HiR(-) puede ser realizado mediante un controlador que tenga un circuito eléctrico y un sensor de temperatura de célula en un sistema de administración de batería.

Como se usa en el presente documento, una lámina de resistencia es un material que tiene una conductividad eléctrica similar o inferior en relación con un papel de recogida de corriente no modificada del electrodo de una batería pero que origina un aumento significativo en la resistencia eléctrica interna de la batería cuando se activa durante el funcionamiento de la batería. La lámina de resistencia tiene preferiblemente una resistencia en unidades de Ohm igual al valor numérico de entre 0,1 y 5 dividido por la capacidad de la batería en amperios-hora (Ah), por ejemplo, entre aproximadamente de 0,5 a 2 dividido por la capacidad de la batería en Ah. Por ejemplo, la lámina de resistencia para una batería de 20 Ah está preferiblemente entre aproximadamente 0,005 ohmios (0,1 dividido por 20) y aproximadamente 0,25 ohmios (5 dividido por 20), por ejemplo, entre de aproximadamente 0,025 Ohm (0,5 dividido por 20) a aproximadamente 0.1 Ohm (2 dividido por 20).

Las láminas de resistencia de la presente divulgación pueden ser cualquier material suficientemente conductor que sea estable cuando se exponga a electrolitos de batería y dentro de la ventana de voltaje electroquímico de una batería recargable cuando la lámina de resistencia se exponga a tal entorno. Tales láminas de resistencia pueden estar hechas de, por ejemplo, grafito, grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG), acero inoxidable, níquel, cromo, nicromo, cobre, aluminio, titanio o combinaciones de los mismos.

En ciertas realizaciones, la lámina de resistencia de la presente divulgación es preferiblemente plana, con un área de superficie grande de modo que pueda tener un buen contacto con los componentes adyacentes de la batería. Las láminas de resistencia de la presente divulgación pueden tener un espesor entre aproximadamente 1 micrómetro y aproximadamente 150 micrómetros con un intervalo preferido aproximadamente de 5 a aproximadamente 60

micrómetros. Las láminas de resistencia que tienen gran resistencia eléctrica, alta conductividad térmica y pequeña capacidad de calor son útiles para ciertas realizaciones de la presente divulgación.

En un aspecto, la ASLB de la presente divulgación da como resultado un nivel de resistencia interna (R_1) sobre un intervalo de temperatura de la batería entre una primera temperatura (T_1) y una segunda temperatura (T_2), y un segundo nivel de resistencia interna (R_2) fuera tanto de T_1 como de T_2 . Un ejemplo de una relación idealizada de resistencia a la temperatura de una batería recargable tal que tiene dos niveles de resistencia se ilustra esquemáticamente en la figura 2A y en la figura 2B.

Preferiblemente, el valor de R_2 cambia abruptamente, como en una función escalonada (figura 2B), o cambia bruscamente, como en un cambio continuo pero rápido de resistencia (figura 2A), por debajo de alrededor de T_1 y/o por arriba de alrededor de T_2 . Por ejemplo, el valor de R_2 en aproximadamente 2°C por debajo de T_1 es al menos de dos veces el valor de R_1 en T_1 , o el valor de R_2 en aproximadamente 2°C por encima de T_2 es al menos de dos veces el valor de R_1 en T_2 . Ventajosamente, el valor de R_2 en aproximadamente 2°C por debajo de T_1 es al menos de dos a cincuenta veces el valor de R_1 en T_1 y el valor de R_2 a aproximadamente 2°C por encima de T_2 es al menos de dos a cincuenta veces el valor de R_1 en T_2 . Las realizaciones de la presente divulgación incluyen cuando el valor de R_2/R_1 está entre los valores 2 y 500, ambos inclusive, como, por ejemplo, cuando el valor de R_2/R_1 está entre los valores 2 y 100, ambos inclusive, o entre los valores 2 y 50, ambos inclusive, cuando el valor de R_2 se determina en aproximadamente 2°C por debajo de T_1 y R_1 se determina en T_1 . Las realizaciones adicionales o alternativas incluyen cuando el valor de R_2/R_1 está entre los valores 2 y 500, ambos inclusive, como, por ejemplo, cuando el valor de R_2/R_1 está entre los valores 2 y 100, ambos inclusive, o entre los valores 2 y 50, ambos inclusive, cuando el valor de R_2 se determine en aproximadamente 2°C por encima de T_2 y R_1 se determina en T_2 . La modulación óhmica de la batería es ventajosamente reversible, es decir, la resistencia interna puede volver a conmutar de R_2 a R_1 entre T_1 y T_2 .

La modulación óhmica de la batería es ventajosamente reversible, es decir, la resistencia interna puede volver a conmutar de R_2 a R_1 cuando la temperatura está entre los valores T_1 y T_2 . En un aspecto de la presente divulgación, T_1 puede estar entre e incluir un valor de aproximadamente $20\text{-}60^\circ\text{C}$, por ejemplo, 40°C , y T_2 puede estar entre e incluir un valor de aproximadamente $80\text{-}120^\circ\text{C}$, por ejemplo, 90°C . Fuera del intervalo operativo óptimo entre T_1 y T_2 , la resistencia interna de la batería salta al nivel de resistencia más alto (R_2).

Como se usa en el presente documento, la temperatura de la batería puede ser la temperatura interna o la temperatura de la superficie externa de la batería. La ASLB de la presente realización puede configurarse para funcionar a un nivel de resistencia más alto cuando la temperatura interna de la batería está por debajo de una temperatura óptima, por ejemplo, por debajo de T_1 , calentándose por ello la batería y mejorándose el rendimiento de la batería. Es decir, que cuando la temperatura de la batería que parte del ambiente es inferior a su temperatura de funcionamiento óptima, la resistencia interna de la batería se hace varias veces mayor. Como resultado, hay un calentamiento interno intensificado (ya que la generación de calor de la batería es proporcional a su resistencia interna), lo que conduce a un calentamiento rápido de la batería. Esto, a su vez, mejora rápidamente la potencia y la salida de energía de la batería mientras funciona a bajas temperaturas ambientales.

El proceso de calentamiento rápido de la batería desde una temperatura ambiente hasta la temperatura elevada óptima mediante modulación óhmica se denomina, en el presente documento, activación. A una temperatura inferior a T_1 , la batería está inicialmente en un estado de alta resistencia. El proceso de activación puede incluir la descarga de la batería mediante un ciclo de voltaje constante y corriente constante (CVCC), donde el voltaje constante se establece, por ejemplo, entre 0,1 y 1V, y el límite de corriente se establece en un intervalo de 1C a 10C. Este proceso de activación da como resultado la generación de calor interno significativo dentro de la batería, elevando la temperatura de la batería en un período de tiempo muy corto, por ejemplo, 15 segundos.

Cuando la temperatura de la batería alcanza el intervalo óptimo, la ASLB de la presente divulgación es conmutada al modo de baja resistencia, capaz de emitir potencia y energía altas. Este proceso de activación generalmente toma menos de 30 segundos y consume menos del 3% de la capacidad de la batería. Dicha activación energéticamente eficiente para preparar la batería para un alto rendimiento es una gran ventaja de la presente invención.

La ASLB de la presente divulgación también se puede configurar para ser conmutada a una resistencia interna alta una vez que la temperatura interna de la batería exceda el extremo superior del intervalo de funcionamiento normal, por ejemplo, por encima de T_2 , tal como por encima de un valor de entre aproximadamente $85\text{-}120^\circ\text{C}$. Las temperaturas que exceden el intervalo de funcionamiento normal dependen de varios factores, incluido el tipo de batería. Tales temperaturas internas más altas pueden producirse por abuso o por un evento defectuoso o por sobrecargar la batería. Cuando la temperatura de la batería excede T_2 , la ASLB de la presente divulgación puede ser conmutada a la alta resistencia interna causando un sobrepulso de voltaje muy amplificado, lo que facilita la detección temprana y el apagado de los sistemas de carga externos antes de que la batería entre en un proceso de fuga térmica.

En un caso de cortocircuito, por ejemplo, la mayor resistencia interna liberará energía de la batería a una velocidad más lenta y controlada, ralentizándose, por ello, la velocidad del aumento de temperatura de la célula, e

impidiéndose que la célula se escape térmicamente. Esta característica de alta resistencia interna a altas temperaturas da lugar a una característica de seguridad inherente de la batería.

En otro aspecto de la presente divulgación, la ASLB puede incluir un tercer nivel de resistencia interna (R_3) cuando la batería alcanza una tercera temperatura (T_3), como se muestra en la figura 2C. Preferiblemente, el valor de R_3 cambia abruptamente o bruscamente por encima de T_3 , como, por ejemplo, cuando el valor de R_3 a aproximadamente 2°C por encima de T_3 es al menos dos veces, como, por ejemplo, al menos 5, 10, 20 veces o más, que el valor de R_2 en T_3 . En un aspecto de la presente divulgación, T_3 es una temperatura que tiene un valor de entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 130°C . Tal batería proporciona un mecanismo doble de defensa para la batería, y mejora la seguridad de la batería a altas temperaturas.

La figura 3A ilustra esquemáticamente una realización de una batería de litio toda en estado sólido de la presente divulgación. Como se muestra, la ASLB 300 incluye una célula (306). La célula puede incluir un electrodo de cátodo, un electrodo de ánodo y un electrolito sólido (no se muestra por comodidad ilustrativa). En esta realización, la ASLB tiene cuatro terminales. La ASLB incluye un terminal positivo (302) y un terminal negativo (304) y dos terminales (310 y 312) para la lámina 308 de resistencia. Mientras que la configuración de la batería de la figura 3A se ilustra como una célula individual con una sola lámina de resistencia, la ASLB de la presente divulgación puede tener más de una célula y/o más de una lámina de resistencia. Adicionalmente, la una o más láminas de resistencia se pueden posicionar entre un par de células y/o alrededor de otras posiciones cerca de cada una o de algunas de las células.

Otro aspecto de la presente divulgación incluye un sistema de batería de litio toda en estado sólido que tiene una pluralidad de células, cada una de las cuales tiene un terminal positivo y negativo. Las células pueden estar adyacentes entre sí y conectadas eléctricamente entre sí en paralelo o en una disposición en serie o combinaciones de las mismas. El sistema incluye adicionalmente una pluralidad de láminas de resistencia conectadas eléctricamente entre sí. La pluralidad de láminas de resistencia se puede intercalar entre células adyacentes en la pluralidad de células electroquímicas de almacenamiento y/o dentro de una o más células de la pluralidad de células electroquímicas de almacenamiento. El sistema puede incluir adicionalmente al menos un primer conmutador conectado eléctricamente a la pluralidad de células electroquímicas de almacenamiento y conectado eléctricamente a la pluralidad de láminas de resistencia. Tal conmutador puede formar un circuito de baja resistencia conectando eléctricamente la pluralidad de células electroquímicas de almacenamiento en un estado (estado de baja resistencia) y el conmutador puede formar un circuito de alta resistencia al conectar eléctricamente la pluralidad de células electroquímicas de almacenamiento a través de la pluralidad de láminas de resistencia en otro estado (estado de alta resistencia).

Por ejemplo, la figura 3B ilustra esquemáticamente un sistema de batería de litio toda en estado sólido (301) que tiene un terminal negativo (332), un terminal positivo (330), un conmutador (320) y una pluralidad de células (306a a 306i) y de láminas (308a a 308i) de resistencia conectadas eléctricamente en serie. Como se muestra en la figura, un terminal positivo (302a) de una primera célula (306a) está conectado eléctricamente al terminal positivo 332. El terminal negativo (304a) de la primera célula (306a) está conectado eléctricamente al terminal positivo (302i) de otra célula (306i). Cada una de las células puede incluir un electrodo catódico, un electrodo anódico y un electrolito sólido (no se muestra por conveniencia ilustrativa). Adicionalmente, el paquete de batería puede incluir cualquier número de células, como, por ejemplo, de aproximadamente 3 a aproximadamente 200, y cualquier número de láminas de resistencia conectadas en serie entre la primera célula y la última célula. Los terminales de las láminas (312a a 310i) de resistencia también están conectados eléctricamente en serie. El conmutador 320 está conectado eléctricamente en paralelo a las láminas (308a a 308i) de resistencia a través de las lengüetas 310a y 312i de resistencia. El conmutador 320 está también conectado eléctricamente al terminal negativo 332.

El paquete del sistema de la ASLB de la figura 3B puede funcionar de la misma manera que se describe para la figura 1B. Esto es, que la ASLB está configurada para tener dos niveles de resistencia, R_1 y R_2 . Cuando la temperatura de la batería es demasiado baja para un funcionamiento óptimo, por ejemplo, por debajo de T_1 , el conmutador está apagado (es decir, en estado ABIERTO) y el paquete de batería funciona con alta resistencia. Cuando la temperatura de la batería alcanza el intervalo óptimo, como, por ejemplo, por encima de T_1 , el conmutador está encendido (es decir, en el estado CERRADO) y el paquete de batería funciona con un nivel de resistencia bajo.

Otro aspecto de la presente divulgación incluye un sistema de batería que incluye una ASLB de la presente divulgación y una segunda batería auxiliar para hacer funcionar las láminas de resistencia de la ASLB. La figura 4 ilustra una realización de dicho sistema de batería. En esta realización, el sistema de batería incluye una batería auxiliar (440) y un conmutador (420) para conectar eléctricamente la batería a las láminas de resistencia de una ASLB de la presente divulgación. En esta realización, la ASLB incluye los mismos componentes que los descritos para la figura 3B, para facilitar la referencia. Como se muestra en la figura 4, el sistema incluye un terminal negativo (432), un terminal positivo (430), un conmutador (420) y los componentes de una realización de una ASLB de la presente divulgación, como, por ejemplo, una pluralidad de células (306a a 306i) y de láminas (308a a 308i) de resistencia y un conmutador 320.

El sistema de batería de la presente divulgación permite el funcionamiento de las láminas de resistencia cuando la

temperatura es demasiado baja para que la ASLB se alimente. Por ejemplo, cuando la temperatura ambiente es demasiado baja para que la ASLB produzca una potencia razonable, la batería auxiliar con un mejor rendimiento a baja temperatura, como una batería de iones de litio con un electrolito líquido, puede usarse para alimentar y calentar la resistencia láminas y por lo tanto la ASLB.

5 Por ejemplo, cuando la temperatura de la ASLB está por debajo de una temperatura demasiado baja para que la ASLB se alimente a través de la modulación óhmica (A) (donde $A < T_1$), la batería de la ASLB se establece en circuito abierto, por ejemplo, el conmutador 320 está configurado en ABIERTO. El conmutador 420, que está
10 conectado en serie con la batería auxiliar 440, se enciende mediante un controlador. De esta manera, las láminas de resistencia dentro de la ASLB están conectadas a la segunda batería auxiliar que puede funcionar debajo de A y calentar la ASLB. Una vez que la temperatura ASLB alcanza A, el conmutador 2 está apagado y la modulación óhmica por el propio ASLB entra en juego como se describió completamente anteriormente.

15 Otra configuración de la presente divulgación incluye un sistema de ASLB que tiene una pluralidad de células y una pluralidad de láminas de resistencia. La pluralidad de células electroquímicas de almacenamiento se puede dividir en subgrupos y cada subgrupo de células se puede incluir en un estado de resistencia alta o baja en diferentes momentos, es decir, una activación en cascada. Por ejemplo, la pluralidad de células electroquímicas de almacenamiento se puede organizar en más de un subgrupo de células (es decir, en un paquete o módulo de células), en el que cada subgrupo de células tiene una o más láminas de resistencia y cada subgrupo de células
20 tiene una o más conmutadores que pueden dirigir la corriente a través de una o más láminas de resistencias para formar un estado de alta resistencia o que pueden dirigir la corriente para pasar por alto una o más láminas de resistencias para formar un estado de baja resistencia. Con esta disposición, se puede determinar una temperatura para cada subgrupo de células y uno o más conmutadores en cada subgrupo de células se pueden hacer funcionar en el estado de alta resistencia o en el estado de baja resistencia en función de la temperatura del subgrupo particular de células. La operación de cada subgrupo de células en el estado de alta resistencia o en el estado de
25 baja resistencia se puede hacer en diferentes momentos, es decir, una activación en cascada, en lugar de hacer funcionar todos los grupos más o menos al mismo tiempo. La activación en cascada de los módulos se puede usar en combinación con una batería auxiliar y descargar o cargar las células.

30 La figura 5 ilustra esquemáticamente una realización de un sistema de ASLB que tiene una pluralidad de células y una pluralidad de láminas de resistencia. Las células se pueden dividir en varios subgrupos de células, que también se pueden denominar módulo o paquete de células. En esta realización, las células se dividen en el subgrupo A, B, hasta el subgrupo I. El subgrupo A incluye una pluralidad de células (representadas por 506a) que pueden conectarse eléctricamente en serie y una pluralidad de láminas de resistencia (representadas por 508a) que puede
35 conectarse eléctricamente en serie y al menos un conmutador (520a) que puede formar un circuito de baja resistencia conectando eléctricamente la pluralidad de células para evitar las láminas de resistencia (estado de baja resistencia) y que puede formar un circuito de alta resistencia conectando eléctricamente pluralidad de células a través de la pluralidad de láminas de resistencia (estado de alta resistencia). El subgrupo B también incluye una pluralidad de células (506b), una pluralidad de láminas (508b) de resistencia y al menos un conmutador (520b). El
40 sistema de ASLB de la figura 5 puede incluir subgrupos adicionales de células y láminas de resistencia hasta un subgrupo final ilustrado como subgrupo I, que también incluye una pluralidad de células (506i), una pluralidad de láminas (508i) de resistencia y al menos un conmutador (520i).

45 El terminal negativo (504b) del primer subgrupo (subgrupo A) está conectado eléctricamente a un terminal negativo (532) para conectar la batería a una carga, y el terminal positivo (502i) del último subgrupo (subgrupo I) está conectado eléctricamente a un terminal positivo (530) para conectar la batería a una carga. Cada uno de los subgrupos está conectado eléctricamente en serie al conectar eléctricamente un terminal positivo de un subgrupo al terminal negativo de otro subgrupo (es decir, al conectar eléctricamente los terminales 502a a 504b, etc.).

50 Cada uno de los subgrupos de la figura 5 se puede disponer como se muestra en la figura 3B. Es decir, que cada subgrupo de la figura 5 puede tener una pluralidad de células y de láminas de resistencia y un conmutador, donde cada célula tiene un terminal positivo y un terminal negativo que están conectados eléctricamente en serie, y cada subgrupo de células tiene una o más láminas de resistencia conectadas en serie entre la primera célula y la última célula. Cada una de las células puede incluir un electrodo catódico, un electrodo anódico y un electrolito sólido.
55 Cada subgrupo puede incluir cualquier número de células, por ejemplo, de aproximadamente 3 a aproximadamente 200, y cualquier número de láminas de resistencia conectadas en serie entre la primera célula y la última célula.

El sistema de ASLB de la figura 5 se puede hacer funcionar de tal modo que todos los subgrupos de células estén en un estado de alta resistencia o en un estado de baja resistencia simultánea, o de tal modo que se puedan activar
60 diferentes subgrupos en el estado de alta resistencia en diferentes momentos. Por ejemplo, un subgrupo de células se puede activar al poner su conmutador en apagado (es decir, en el estado ABIERTO) (Estado de alta resistencia) mientras que los conmutadores en los otros subgrupos se configuran en el estado CERRADO (estado de baja resistencia). Bajo estas circunstancias, la corriente eléctrica del subgrupo activado y la corriente eléctrica de los subgrupos no activados alimentan la una o más láminas de resistencia del subgrupo activado para elevar su
65 temperatura. Otros subgrupos pueden ser entonces activados. Con respecto a la figura 5, se puede implementar una activación en cascada activando sólo un módulo, digamos el subgrupo A, lo que se puede hacer poniendo el

conmutador 520a en el estado ABIERTO y poniendo los conmutadores 520b y 520i en el estado CERRADO. De esta manera, sólo se calientan las láminas de resistencia del subgrupo A, y, de este modo, se activa el subgrupo A. El sistema de ASLB de esta realización puede también incluir una batería auxiliar para alimentar las láminas de resistencia a bajas temperaturas.

5 La configuración de la batería de la presente divulgación se puede aplicar a una variedad de materiales de cátodo, materiales de ánodo y materiales de electrolitos en estado sólido. Tales baterías son útiles para aplicaciones de transporte, aeroespaciales, militares y de almacenamiento de energía estacionaria.

10 Ejemplos

Los siguientes ejemplos están destinados a ilustrar adicionalmente ciertas realizaciones preferidas de la presente invención y no son limitantes por naturaleza. El experto en la técnica reconocerá, o será capaz de determinar, sin tener que hacer más que la experimentación de rutina, numerosos equivalentes a las sustancias y procedimientos

15 específicos descritos en el presente documento.

Se diseñaron y modelaron tres ASLB de 22 Ah con modulación óhmica para su rendimiento. El rendimiento de las baterías fue modelado por el equipo lógico informático (software) AutoLion personalizado para baterías de electrolitos sólidos. (El software de AutoLion está disponible en EC POWER, LLC, 341 N Science Park Rd, State College, PA 16803). Cada ASLB puede comprender una carcasa de célula de bolsa y un conjunto electrodo-electrolito apilado en ella. El conjunto electrodo-electrolito se diseñó como una pluralidad de elementos de electrodo positivo, cada uno de los cuales comprende un colector de corriente de aluminio y un electrodo positivo recubierto a ambos lados del colector de corriente, una pluralidad de elementos de electrodo negativo que comprenden cada uno un colector de corriente de cobre y un electrodo negativo recubierto a ambos lados del colector de corriente, y un material electrolítico que separa el elemento de electrodo positivo adyacente y el elemento de electrodo negativo.

Se eligió material NCM rico en Ni de alta capacidad (220 mAh/g) en la formulación de diseño de todos los electrodos positivos. Para este diseño se eligió una composición de 80/6/14 (% en peso) de NCM/carbono/electrolito sólido. Se eligió el polvo de litio (LiP) para formular todos los electrodos negativos. Para el diseño se eligió una composición de 40/10/50 (% en peso) de LiP/carbono/electrolito sólido. Se eligió una película delgada de electrolito sólido (5 µm) como separador entre los electrodos de compuesto positivo y negativo de aproximadamente 83 µm y 38 µm de espesor, respectivamente.

Se modelaron tres electrolitos sólidos. Las composiciones de estos electrolitos se eligieron para ser: (a) electrolito de polímero sólido, poli(óxido de etileno): imida (PEO: LITFSI) de litio bis (trifluorometano sulfonil) de 18: 1; (b) electrolito sólido de tipo inorgánico Garnet, Li₆La₂BaTa₂O₁₂; (c) electrolito copolímero de bloque aniónico (A-BCE), conductor de un solo ion, es decir, P(STFSiLi)-PEO-P(STFSiLi), con 17% en peso de P(STFSiLi). Las ASLB diseñadas con cada uno de estos electrolitos se etiquetan en el presente documento como ASLB(a), ASLB(b) y ASLB(c), respectivamente.

Se eligió uno de los colectores de corriente de electrodo negativo (el que está en el medio del conjunto electrodo-electrolito) de las ASLB que tuviera una estructura en la que una lámina de resistencia estuviera intercalada con un par de papeles de cobre recubiertos de un lado (la superficie no recubierta del papel está en contacto con la lámina de resistencia). La lámina de resistencia elegida es una capa delgada de papel de níquel laminado por una película de aislamiento eléctrico en sus superficies para evitar la corrosión. El papel de níquel tiene un grosor de entre 20 µm y 50 µm y está diseñado en patrones específicos para proporcionar la resistencia requerida. La ASLB(a) y la ASLB(b) incluían una lámina de resistencia con resistencia de 27 mΩ y la ASLB(c) incluía una lámina de resistencia con resistencia de 14 mΩ. Cada lámina de resistencia tenía dos lengüetas, una de las cuales está conectada eléctricamente a las lengüetas de los colectores de corriente negativa y la otra forma el terminal de HiR(-) de las ASLB.

Se realizó un conmutador entre los terminales LoR(-) y HiR(-) mediante un relé electromecánico accionado por un controlador que mide la temperatura de la superficie de la batería. El relé está configurado para conmutar a la temperatura T₁. La temperatura ambiente es de 25 ° C para los tres ASLB, y la T₁ se establece en 50 ° C para ASLB(a) y ASLB(b), mientras que la T₀ se establece en 55 ° C y la T₁ se establece en 80 ° C para la ASLB(c). Esto se debe a que el electrolito sólido (c) apenas proporciona conductancia por debajo de 55 ° C.

También se diseñaron tres baterías de control que usan los tres tipos de electrolitos sólidos mencionados anteriormente pero sin la lámina de resistencia, es decir, ASLB convencionales, para comparación. El peso de las baterías de control es c.a. 180 g y el peso de las ASLB moduladas óhmicamente con láminas de resistencia empotradas en el interior es aproximadamente de 185 g. Ambas ocupan el mismo volumen de aproximadamente 0,093L.

Las curvas de descarga modeladas de una hora de la ASLB(a) con modulación óhmica y la batería de referencia a partir de 25 ° C se muestran en la figura 6. En el caso de ASLB(a) de la presente divulgación, la descarga de la batería comienza con un breve período de activación en el que los terminales de alta resistencia se mantuvieron a

0,4 V durante 20 segundos. La corriente eléctrica durante la activación varía de aproximadamente 2C a 4.5C. En este período, la lámina de resistencia empotrada dentro de la batería se calienta rápidamente y calienta rápidamente el interior de la batería. Cuando la temperatura de la superficie de la batería alcanza aproximadamente 50 ° C, momento en el cual la batería conmuta a la resistencia interna baja, la activación se completa y la batería se somete luego a una descarga de 1C (22A) hasta que se alcanza el voltaje de corte (2,8V). La curva de descarga de la ASLB(a) se contrasta con la de la batería de línea de base, mostrando un voltaje, una capacidad y una salida de energía substancialmente mejores. A pesar del consumo del 1,7% de la capacidad de la batería durante la activación, la ASLB(a) puede suministrar una capacidad casi completa (22Ah), en contraste con la capacidad descargable de sólo 4,5Ah de la batería de línea de base, por ejemplo, sobre un aumento de cuatro veces en la capacidad de descarga. Se pueden agregar recubrimientos o aditivos superficiales en el cátodo de NCM de alto voltaje para mejorar su estabilidad con electrolitos a base de PEO.

Se realizaron procesos de descarga de 1C similares de la ASLB(b) y la ASLB(c) y sus respectivas baterías de líneas de base. Todos las ASLB de la presente divulgación se pudieron activar en 20 segundos con un consumo de capacidad de batería inferior al 2%. La energía descargable de 1 hora, las densidades de energía gravimétrica y volumétrica de ASLB(a), ASLB(b), ASLB(c) y sus baterías de línea de base correspondientes se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1:

Comparación de energía descargable de baterías de línea de base y ASLB de modulación óhmica			
Energía de descarga (Wh)		Energía específica (Wh/ke)	Densidad de energía (Wh/L)
Línea de base(a) 25 ° C	11,8	64	127
ASLB(a) 25 ° C	74,5	403	801
Línea de base(b) 25 ° C	16,7	90	179
ASLB(b) 25 ° C	686	371	738
Línea de base(c) 55 ° C	3,5	19	38
ASLB(c) 55 ° C	45,6	246	490

Como se muestra en la Tabla 1, ASLB(a) y ASLB(b) pueden suministrar aproximadamente 400Wh/kg de energía específica y 800Wh/L de densidad de energía a partir de la temperatura ambiente, que son mejoras de 530% y 312% en comparación con la batería de línea de base. La mejora de ASLB(c) es más substancial, de 19Wh/kg a 246Wh/kg (es decir, una mejora superior a 12 veces).

REIVINDICACIONES

1. Una batería de litio toda en estado sólido (100) que comprende:

5 un electrolito sólido (106a, 106b);

al menos dos terminales, incluidos un terminal positivo (110a, 110b, 126) que conecta un electrodo catódico (104a, 104b) y un terminal negativo (112a, 112b, 122) que conecta un electrodo anódico (108a, 108b), para hacer funcionar la batería a un nivel de resistencia interna (R_1) en un intervalo de temperatura de la batería entre una primera temperatura (T_1) y una segunda temperatura (T_2), en donde T_2 es mayor que T_1 ;

al menos un terminal (116, 124) de alta resistencia para hacer funcionar la batería en un segundo nivel de resistencia interna (R_2); en donde un valor de R_2 a 2°C por debajo de T_1 es al menos dos veces el valor de R_1 en T_1 , o un valor de R_2 a 2°C por encima de T_2 es al menos dos veces el valor de R_1 en T_2 ;

al menos una lámina (102) de resistencia dentro de una célula de la batería (100) en la que la al menos una lámina de resistencia tiene al menos dos lengüetas (114, 116), con una lengüeta (114) conectada eléctricamente a uno de los al menos dos terminales (112a, 112b, 122) para hacer funcionar la batería en R_1 , y la otra lengüeta (116) conectada eléctricamente al al menos un terminal (116, 124) de alta resistencia; y

un conmutador (120) para conmutar entre los terminales positivo y negativo (122, 126) para hacer funcionar la batería en R_1 , y entre el al menos un terminal (124) de alta resistencia y el terminal positivo (126) para hacer funcionar la batería en R_2 .

2. La batería de litio toda en estado sólido de acuerdo con la reivindicación 1, en la que T_1 es un valor de entre 20°C y 60°C , ambos inclusive, y T_2 es un valor de entre 80°C y 120°C , ambos inclusive.

3. La batería de litio toda en estado sólido de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la al menos una lámina de resistencia está hecha de grafito, grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG), acero inoxidable, níquel, cromo, nicromo, cobre, aluminio, titanio o combinaciones de de ellos.

4. La batería de litio toda en estado sólido de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la al menos una lámina (102) de resistencia tiene un espesor de entre 1 micrómetro y 150 micrómetros.

5. La batería de litio toda en estado sólido de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende una pila (100) que incluye electrodos (104a, 108a, 104b, 108b) y el electrolito sólido (106a, 106b) en la que la al menos una lámina (102) de resistencia está intercalada dentro de la pila (100).

6. La batería de litio toda en estado sólido de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la al menos una lámina de resistencia tiene una resistencia en unidades de Ohm igual al valor numérico de entre 0,1 y 5 dividido por la capacidad de la batería en amperios-hora (Ah).

7. La batería de litio toda en estado sólido de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la al menos una lámina de resistencia está directamente en contacto con un electrodo anódico o un electrodo catódico en la célula de la batería.

8. La batería de litio toda en estado sólido de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el conmutador (120) es accionado por un controlador de temperatura.

9. La batería de litio toda en estado sólido de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el conmutador (120) se autoactiva térmicamente.

10. La batería de litio toda en estado sólido de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el conmutador autoactivado es un conmutador seleccionado de entre: un material de cambio de fase que experimenta transición de fase y cambio de volumen en T_1 o en T_2 o en ambas, un conmutador bimetálico, o un material sólido cuyo volumen se expande a la temperatura T_1 o T_2 o a ambas.

11. La batería de litio toda en estado sólido de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el conmutador (120) está compuesto por un relé electromecánico y un controlador de temperatura, o un relé en estado sólido con un sensor de temperatura, un MOSFET de potencia con un sensor de temperatura, o un conmutador de alta corriente con un sensor de temperatura.

12. Un sistema de batería que comprende la batería de litio toda en estado sólido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, y un controlador que puede conmutar entre hacer funcionar la batería en R_1 y hacer funcionar la batería en R_2 .

13. El sistema de batería de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el al menos un terminal (116, 126) de alta resistencia está conectado eléctricamente a al menos una lámina (120) de resistencia empotrada dentro de una célula de la batería, y comprendiendo adicionalmente, el sistema, una batería auxiliar (440) para alimentar la al menos una lámina de resistencia.

5 14. El sistema de batería de acuerdo con la reivindicación 12, donde el sistema comprende una pluralidad de células electroquímicas (506a, 506b, 506i) de almacenamiento que están dispuestas en más de un subgrupo de células (A, B, I), en el que cada subgrupo de células tiene una o más láminas (508a, 508b, 508i) de resistencia y cada subgrupo de células (A, B, I) tiene uno o más conmutadores (520a, 520b, 520i) que pueden dirigir la corriente a través de la
10 una o más láminas (508a, 508b, 508i) de resistencia para formar un estado de alta resistencia o que pueda dirigir la corriente para evitar la una o más láminas (508a, 508b, 508i) de resistencia para formar un estado de baja resistencia.

15 15. Un método para hacer funcionar un litio todo en estado sólido de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo, el método, hacer funcionar la batería en R_1 sobre un intervalo de temperatura de la batería entre T_1 y T_2 , y hacer funcionar la batería en R_2 al activar el conmutador cuando la temperatura de la batería es inferior a T_1 o supera T_2 .

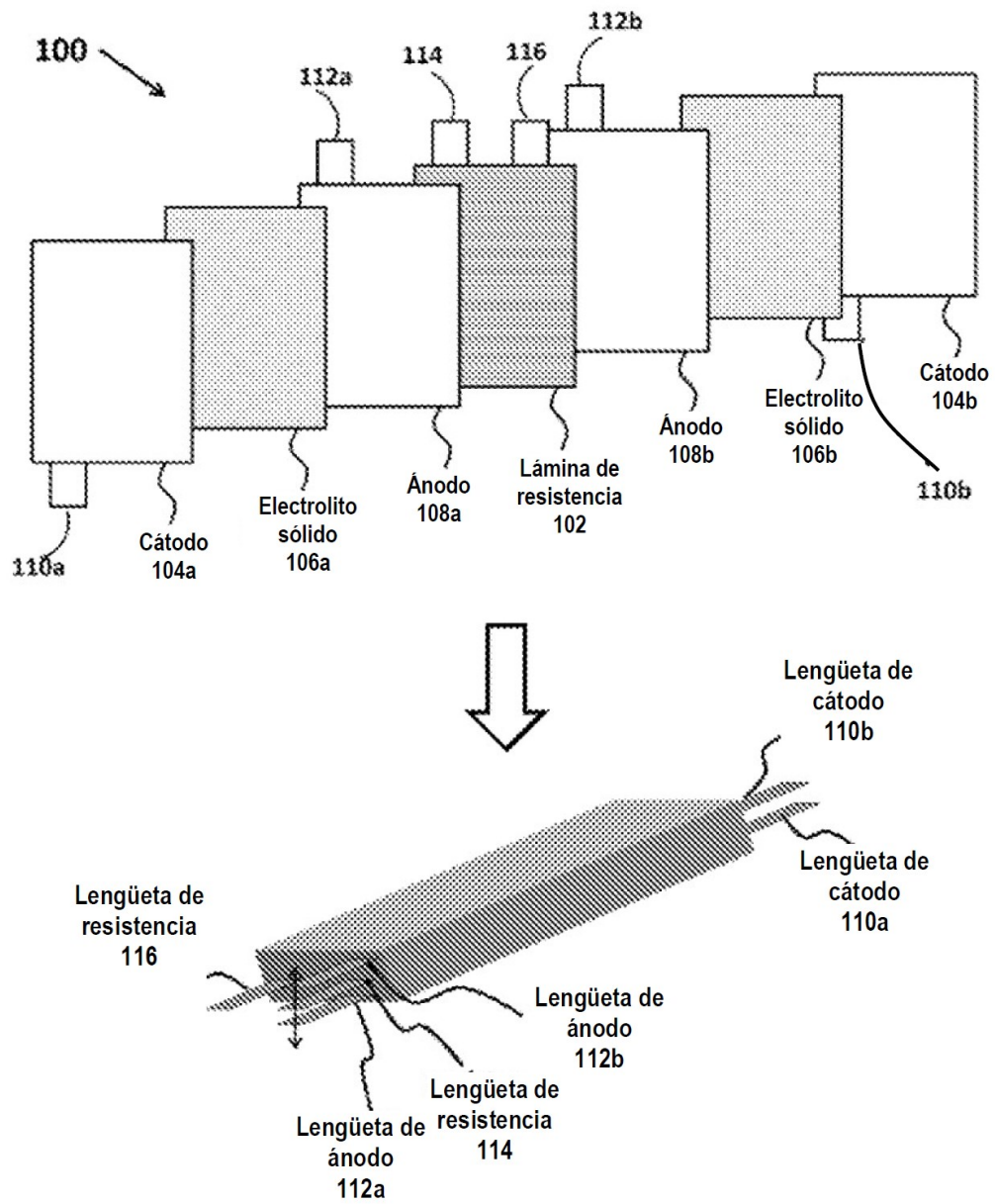


FIG. 1A

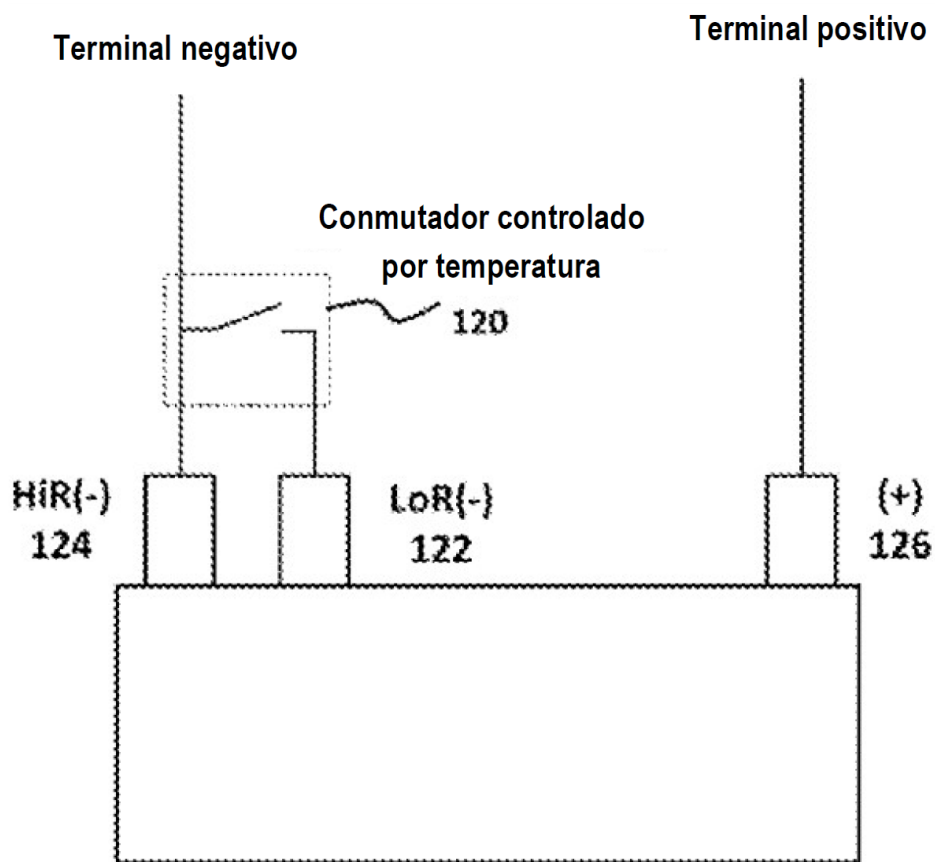


FIG. 1B

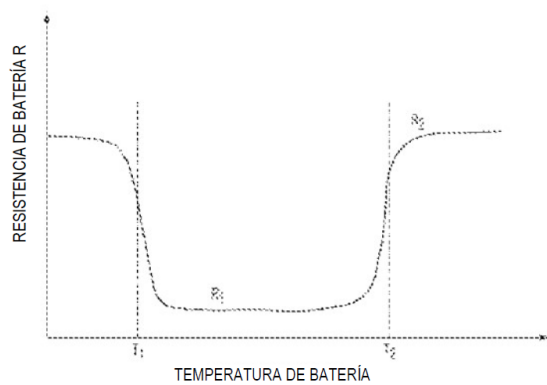


FIG. 2A

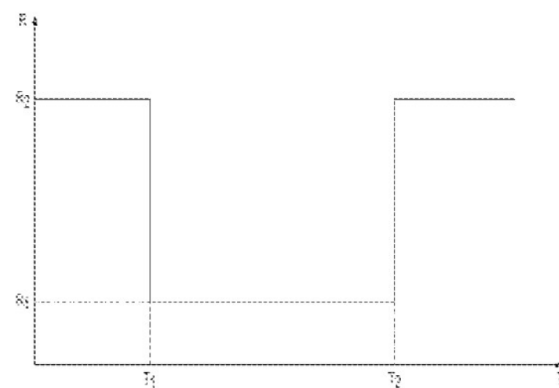


FIG. 2B

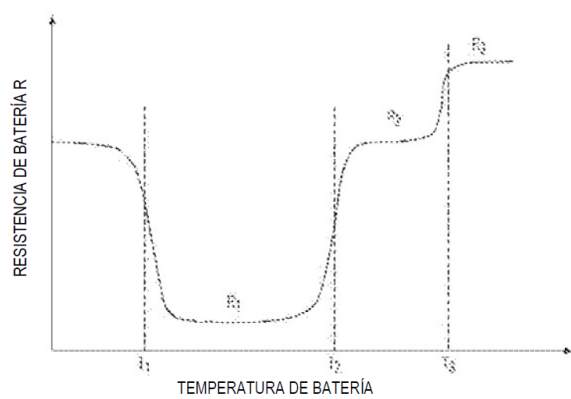


FIG. 2C

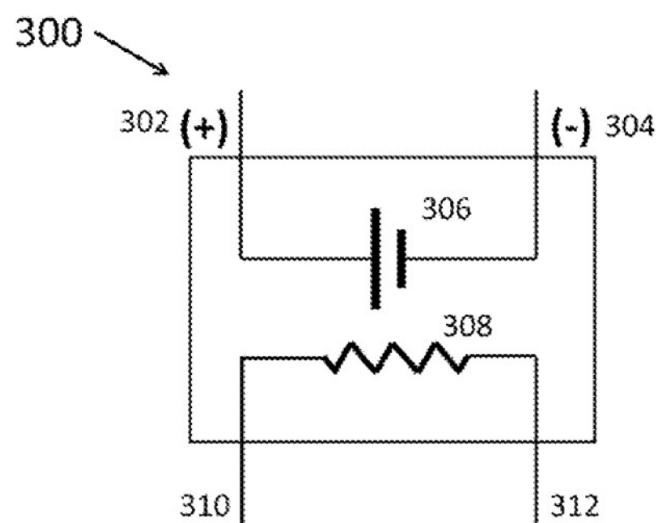


FIG. 3A

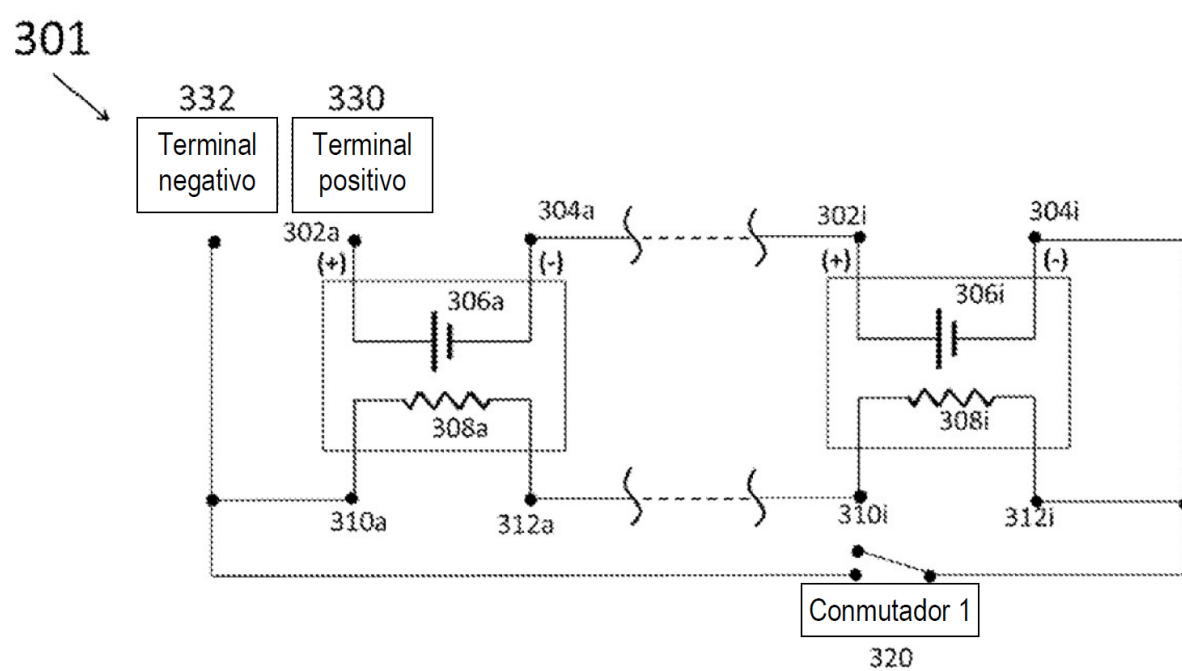


FIG. 3B

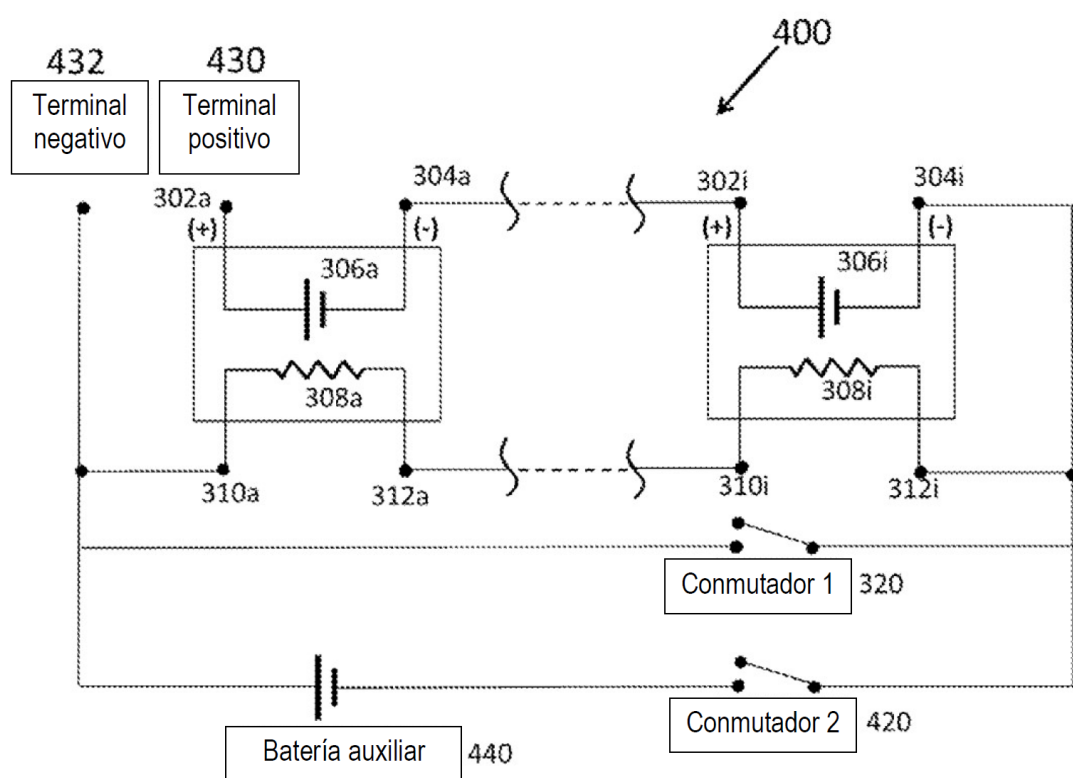


FIG. 4

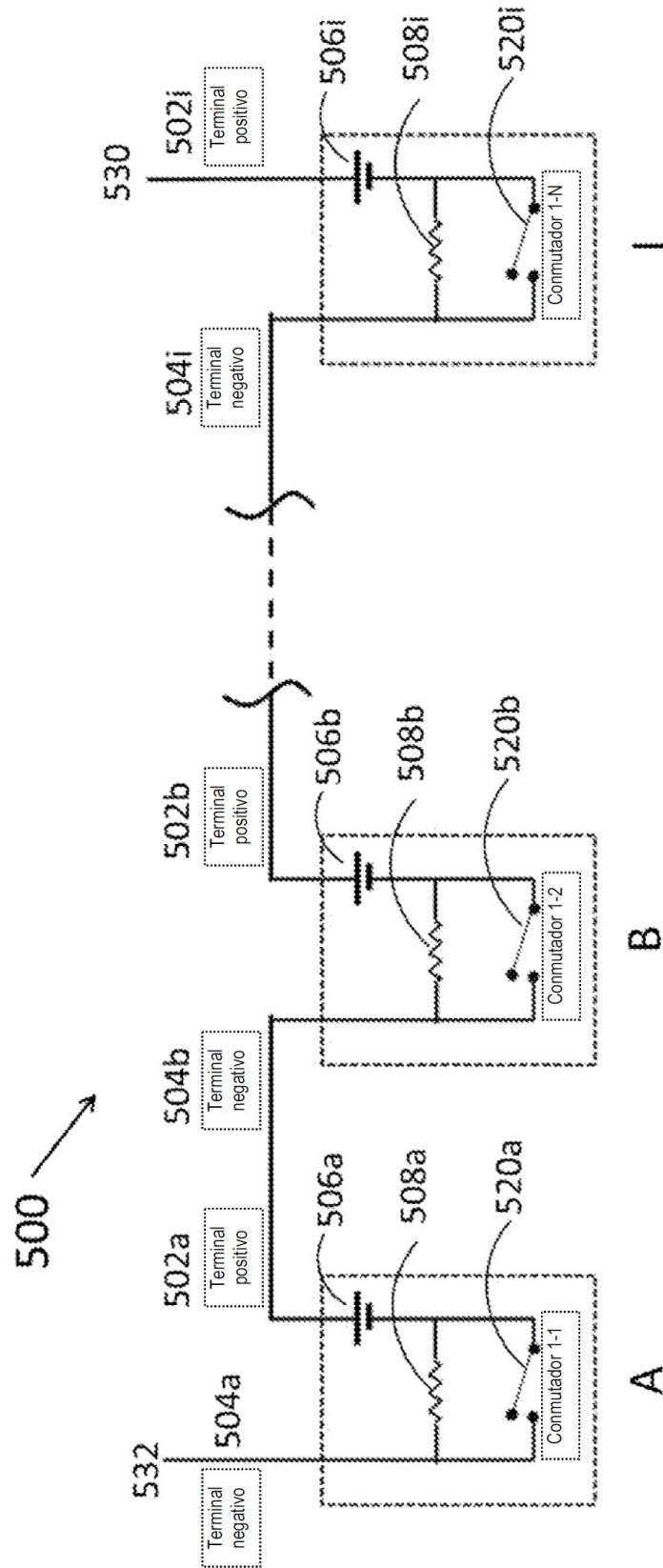


FIG. 5

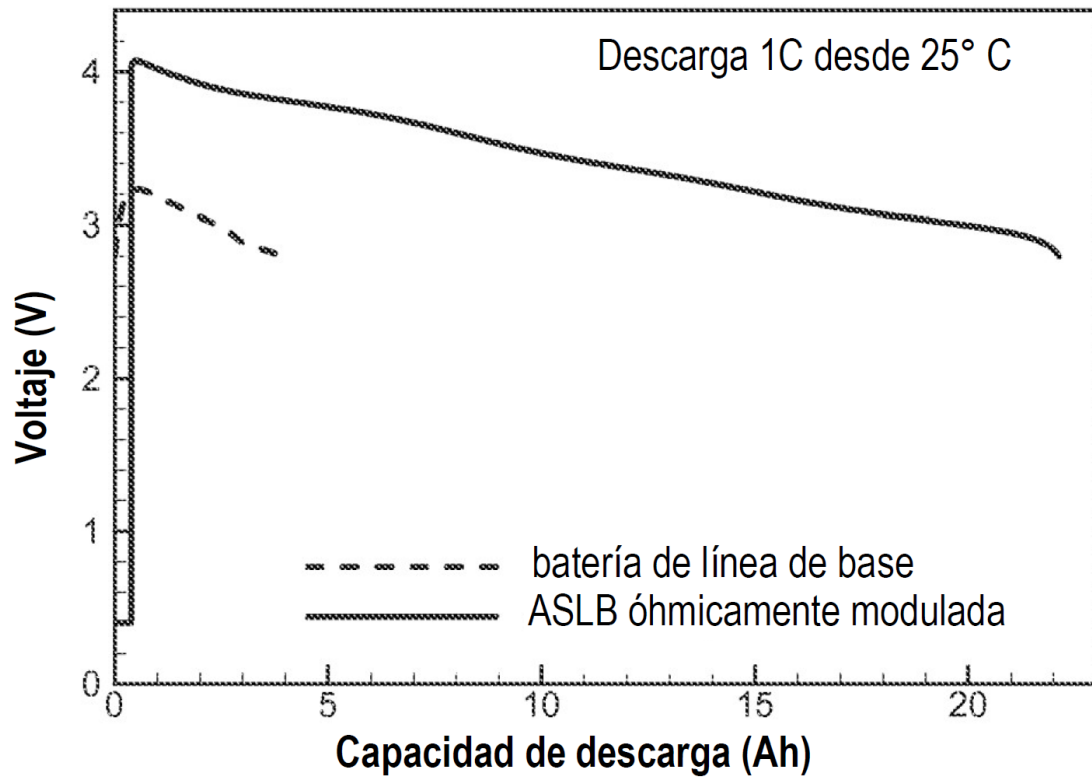


FIG. 6