

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 977 811**

51 Int. Cl.:

H01M 10/44	(2006.01) H01M 10/0525	(2010.01)
H01M 10/42	(2006.01) H01M 4/13	(2010.01)
G01R 31/392	(2009.01) H01M 4/38	(2006.01)
G01N 23/20	(2008.01) H01M 4/48	(2010.01)
H01M 4/583	(2010.01) G01N 23/207	(2008.01)
H01M 4/36	(2006.01)	
H01M 10/052	(2010.01)	
H01M 4/133	(2010.01)	
H01M 4/134	(2010.01)	
H01M 4/587	(2010.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.11.2020 PCT/KR2020/015352**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2021 WO21091236**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2020 E 20885382 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2024 EP 4040568**

54 Título: **Método de predicción de la vida útil de ciclos de batería secundaria que comprende electrodo negativo híbrido basado en carbono**

30 Prioridad:

04.11.2019 KR 20190139765

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.08.2024

73 Titular/es:

**LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.0%)
Tower 1, 108, Yeoui-daeroYeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR**

72 Inventor/es:

**YOON, HYO-JUNG;
KIM, SO-YOUNG;
SUNG, KI-WON y
LEE, EUN-JU**

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 977 811 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

Método de predicción de la vida útil de ciclos de batería secundaria que comprende electrodo negativo híbrido basado en carbono

Campo técnico

La presente divulgación se refiere a un método de predicción de la vida útil de ciclos de una batería secundaria que comprende un electrodo negativo híbrido basado en carbono.

La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente coreana n.º 10-2019-0139765 presentada el 4 de noviembre de 2019 ante la Oficina coreana de la propiedad intelectual.

Antecedentes de la técnica

Recientemente, con el rápido crecimiento del mercado de vehículos eléctricos, robots y sistemas de almacenamiento de energía, hay una demanda de baterías secundarias con alta densidad de energía, estabilidad, compacidad, ligereza y vida útil prolongada. Para aplicaciones a gran escala, es importante mejorar el rendimiento de las baterías secundarias para una densidad de energía por peso o volumen mayor que el nivel actual de densidad de energía.

El grafito es un material activo de electrodo negativo de baterías de iones de litio actualmente disponibles y tiene la capacidad teórica limitada de 372 mAh/g (aproximadamente 160 Wh/kg). Como material de electrodo negativo de nueva generación de baterías secundarias de electrolito no acuoso, se centra la atención en silicio (Si) que tiene una capacidad (4200 mAh/g) que es al menos 10 veces mayor que la de grafito. Adicionalmente, se ha propuesto usar una variedad de materiales no basados en carbono que incluyen silicio que muestran una alta capacidad teórica cuando forma una aleación con litio, como nuevo material para el material activo de electrodo negativo, en lugar de materiales basados en carbono tales como grafito.

Sin embargo, los materiales no basados en carbono que incluyen Si pueden provocar grietas en el electrodo y en la superficie de electrodo y fallos por fisuración del material activo debido a la alta tasa de expansión de volumen durante la aleación con litio, dando como resultado la reducción de contacto eléctrico y la reducción pronunciada de la capacidad de ciclos de baterías secundarias. Para resolver el problema de los materiales no basados en carbono que incluyen Si, se han realizado muchos intentos por aplicar un electrodo negativo híbrido que incluye una mezcla de materiales no basados en carbono tales como materiales no basados en carbono que incluyen Si y materiales basados en carbono.

A pesar de estos intentos, mezclar simplemente los materiales no basados en carbono con los materiales basados en carbono todavía tiene una limitación en cuanto a mejorar la vida útil de ciclos. Por consiguiente, todavía es necesario diseñar un electrodo negativo óptimo prediciendo la vida útil de ciclos de una batería secundaria que comprende un electrodo negativo híbrido.

A. H. Whitehead *et al.*: "In situ X-ray diffraction studies of a graphite-based Li-ion battery negative electrode", Journal of Power Source. Elsevier, vol. 63, n.º 1, 1 de noviembre de 1996, páginas 41-45, se refiere a la formación de fases y posterior interconversión de compuestos de intercalación de litio-grafito sintetizados en una celda electroquímica que se estudian mediante una combinación de cronopotenciometría y difracción de rayos X *in situ*.

El documento KR 101 802 482 B1 se refiere a un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio, a un método para producir el mismo y a una batería secundaria de litio que incluye el material activo negativo.

El documento JP 2017 139089 A se refiere a un método de evaluación de baterías secundarias, a un dispositivo de evaluación de baterías secundarias y a un programa de evaluación de baterías secundarias.

Divulgación

Problema técnico

La presente divulgación se refiere a proporcionar un método de predicción de la vida útil de ciclos de una batería secundaria que comprende un electrodo negativo híbrido basado en carbono.

Estos y otros objetos y ventajas de la presente divulgación se entenderán mediante la siguiente descripción. Mientras tanto, se entenderá fácilmente que los objetos y ventajas de la presente divulgación pueden realizarse mediante los medios o el método expuestos en las reivindicaciones adjuntas y una combinación de los mismos.

Solución técnica

Para resolver el problema anteriormente descrito de la presente divulgación, según un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un método de predicción de la vida útil de ciclos de un electrodo negativo híbrido basado en carbono de la siguiente realización.

- 5 Según una primera realización, se proporciona un método de predicción de la vida útil de ciclos de una batería secundaria que comprende un electrodo negativo híbrido basado en carbono, comprendiendo el método: medir una separación d de red cristalina de un material activo de electrodo negativo basado en carbono de un electrodo negativo híbrido basado en carbono objetivo usando un difractómetro de rayos X durante la carga/descarga de una batería secundaria objetivo que comprende el electrodo negativo híbrido basado en carbono objetivo que comprende
- 10 un material activo de electrodo negativo basado en carbono y un material activo de electrodo negativo no basado en carbono, y trazando un gráfico de cambios del valor de separación d de red cristalina en función de la capacidad de carga/descarga (eje de las X); calcular una diferencia de pendiente objetivo correspondiente a una diferencia del valor de pendiente cambiado con respecto a un punto de inflexión del gráfico durante la descarga en el gráfico trazado; comparar la diferencia de pendiente objetivo con una diferencia de pendiente de referencia correspondiente
- 15 a una diferencia del valor de pendiente cambiado con respecto a un punto de inflexión en un gráfico que muestra cambios del valor de separación d de red cristalina en función de la capacidad de carga/descarga (eje de las X) de una batería secundaria de referencia; y predecir si la vida útil de ciclos de la batería secundaria objetivo se mejora en comparación con la batería secundaria de referencia a partir de un resultado de la comparación.
- 20 Según una segunda realización, en la primera realización, la diferencia de pendiente de referencia puede obtenerse midiendo una separación d de red cristalina de un material activo de electrodo negativo basado en carbono del electrodo negativo híbrido basado en carbono de referencia usando un difractómetro de rayos X durante la carga/descarga de la batería secundaria de referencia que comprende un electrodo negativo híbrido basado en carbono de referencia que comprende el material activo de electrodo negativo basado en carbono y un material
- 25 activo de electrodo negativo no basado en carbono, y trazando un gráfico de cambios del valor de separación d de red cristalina en función de la capacidad de carga/descarga (eje de las X); y calculando la diferencia de pendiente de referencia correspondiente a la diferencia del valor de pendiente cambiado con respecto al punto de inflexión del gráfico durante la descarga en el gráfico trazado.
- 30 Según una tercera realización, en la primera o segunda realización, la capacidad de descarga después del punto de inflexión del gráfico durante la descarga en el gráfico trazado puede corresponder a la contribución de capacidad del material activo de electrodo negativo no basado en carbono, y la capacidad de descarga antes del punto de inflexión puede corresponder a la contribución de capacidad del material activo de electrodo negativo basado en carbono.
- 35 Según una cuarta realización, en una cualquiera de la primera a la tercera realizaciones, la diferencia de pendiente objetivo y la diferencia de pendiente de referencia puede calcularse mediante la siguiente ecuación:
- Diferencia de pendiente objetivo = Valor absoluto de [(la pendiente del gráfico antes del punto de inflexión en el gráfico de la batería secundaria objetivo) – (la pendiente del gráfico después del punto de inflexión en el gráfico de la
- 40 batería secundaria objetivo)]
- Diferencia de pendiente de referencia = Valor absoluto de [(la pendiente del gráfico antes del punto de inflexión en el gráfico de la batería secundaria de referencia) – (la pendiente del gráfico después del punto de inflexión en el gráfico de la batería secundaria de referencia)]
- 45 Según una quinta realización, en una cualquiera de la primera a la cuarta realizaciones, puede determinarse que la vida útil de ciclos de la batería secundaria objetivo se mejora en comparación con la batería secundaria de referencia cuando la diferencia de pendiente objetivo es mayor que la diferencia de pendiente de referencia a partir de un resultado de la comparación.
- 50 Según una sexta realización, en una cualquiera de la primera a la quinta realizaciones, puede determinarse que la vida útil de ciclos de la batería secundaria objetivo se degrada en comparación con la batería secundaria de referencia cuando la diferencia de pendiente objetivo es menor que la diferencia de pendiente de referencia a partir de un resultado de la comparación.
- 55 Según una séptima realización, en una cualquiera de la primera a la sexta realizaciones, el material activo de electrodo negativo basado en carbono puede comprender al menos uno de grafito natural, grafito artificial, carbono blando, carbono duro, carburo de brea, coques sinterizados, grafeno o nanotubos de carbono.
- 60 Según una octava realización, en una cualquiera de la primera a la séptima realizaciones, el material activo de electrodo negativo no basado en carbono puede comprender un metal o metaloide que puede formar una aleación con litio.
- 65 Según una novena realización, en una cualquiera de la primera a la octava realizaciones, el material activo de electrodo negativo no basado en carbono puede comprender un metal o metaloide seleccionado de Si, Sn, In, Pb, Ga, Ge, Al, Bi, Sb, Ag, Mg, Zn, Pt, Ti o una combinación de los mismos; su óxido; su material compuesto de

carbono; un material compuesto de carbono del óxido de metal o metaloide; o una mezcla de los mismos.

Según una décima realización, en una cualquiera de la primera a la novena realizaciones, el material activo de electrodo negativo no basado en carbono puede comprender Si, SiO_x ($0 < x < 2$) o una mezcla de los mismos.

Efectos ventajosos

Según una realización de la presente divulgación, es posible predecir si una batería secundaria objetivo que comprende un electrodo negativo híbrido objetivo, cuya vida útil de ciclos tiene que predecirse, tiene una vida útil de ciclos mejorada con respecto a una batería secundaria de referencia que comprende un electrodo negativo híbrido de referencia, como resultado de separar los comportamientos individuales del material no basado en carbono a partir de los comportamientos combinados del material no basado en carbono observando un cambio en la separación d de red cristalina del material basado en carbono en función de la capacidad de carga/descarga (eje de las X) durante la carga y descarga de la batería secundaria de celda completa que tiene el electrodo negativo híbrido basado en carbono que incluye el material basado en carbono y el material no basado en carbono mediante el método de análisis no destructivo.

Breve descripción de los dibujos

Los dibujos adjuntos ilustran realizaciones preferidas de la presente divulgación y, junto con la siguiente divulgación detallada, sirven para ayudar a entender el aspecto técnico de la presente divulgación, y, por tanto, no debe interpretarse que la presente divulgación esté limitada a la misma. Mientras tanto, la forma, tamaño, escala o proporción de los elementos en los dibujos pueden exagerarse para enfatizar una descripción más clara.

Las figuras 1a y 1b son gráficos que muestran los resultados de observar en tiempo real cambios en la separación d de red cristalina de grafito artificial incluido en cada electrodo negativo con cambios en la capacidad durante la carga/descarga de la muestra A (una batería secundaria de referencia) del ejemplo de preparación 1 y la muestra B (una batería secundaria objetivo) del ejemplo de preparación 2.

La figura 2 es un gráfico que muestra los resultados de vida útil de ciclos de la muestra A (una batería secundaria de referencia) del ejemplo de preparación 1 y la muestra B (una batería secundaria objetivo) del ejemplo de preparación 2.

Descripción detallada

Debe entenderse que no debe interpretarse que los términos o palabras usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas estén limitados a significados generales y de diccionario, sino que más bien deben interpretarse basándose en los significados y conceptos correspondientes a los aspectos técnicos de la presente divulgación basándose en el principio de que el inventor tiene derecho a definir los términos de manera apropiada para realizar la mejor explicación. Por tanto, la configuración mostrada en las realizaciones descritas en el presente documento es simplemente una realización más preferida de la presente divulgación, pero no se pretende que describa completamente los aspectos técnicos de la presente divulgación, de modo que debe entenderse que pueden haberse realizado en la misma una variedad de otros equivalentes y modificaciones en el momento de presentarse la solicitud.

En la presente divulgación, un método de predicción de la vida útil de ciclos de una batería secundaria objetivo es un método de determinación de si la vida útil de ciclos de la batería secundaria objetivo se mejora o se degrada en comparación con una batería secundaria existente particular, no un método de predicción del valor absoluto de la vida útil de ciclos de la batería secundaria objetivo.

En este caso, la batería secundaria existente particular usada como referencia para la comparación de vida útil de ciclos se denomina "batería secundaria de referencia", y, en este caso, un electrodo negativo híbrido basado en carbono de la batería secundaria de referencia se denomina "electrodo negativo híbrido basado en carbono de referencia".

La batería secundaria destinada a predecir la vida útil de ciclos en comparación con la batería secundaria de referencia se denomina "batería secundaria objetivo", y, en este caso, un electrodo negativo híbrido basado en carbono de la batería secundaria objetivo se denomina "electrodo negativo híbrido basado en carbono objetivo".

La presente divulgación se desarrolla para predecir la vida útil de ciclos de una batería secundaria objetivo que comprende un electrodo negativo híbrido objetivo en comparación con una batería secundaria de referencia que comprende un electrodo negativo híbrido de referencia según el grado de una pendiente decreciente de separación d de red cristalina en la fase final de descarga tras un punto de inflexión en el que la separación d de red cristalina de un material activo de electrodo negativo basado en carbono incluido en el electrodo negativo cambia rápidamente con cambios en la capacidad al tiempo que se observan los comportamientos de litación y deslitación de un material basado en carbono y un material no basado en carbono durante la carga/descarga de la batería secundaria

que tiene el electrodo negativo híbrido basado en carbono en un entorno de carga/descarga.

Otro método de predicción de la vida útil de ciclos según una realización de la presente divulgación puede realizarse observando directamente los comportamientos de un electrodo mixto de un material basado en carbono y un material no basado en carbono mediante análisis de operando durante la carga/descarga de una batería secundaria que tiene un electrodo negativo híbrido basado en carbono, mediante un método de análisis no destructivo usando una batería secundaria de celda completa.

Una batería secundaria que usa un material activo de electrodo negativo basado en carbono por sí solo no tiene litación y deslitación competitivas de iones de litio en el material activo de electrodo negativo. Sin embargo, se observa una desaceleración/aceleración de la litación y deslitación de iones de litio en un electrodo negativo híbrido que incluye tanto un material activo de electrodo negativo basado en carbono como un material activo de electrodo negativo no basado en carbono debido a reacciones competitivas de litación y deslitación de iones de litio en el material activo de electrodo negativo basado en carbono con el material activo de electrodo negativo no basado en carbono según la tensión de reacción.

Un aumento o disminución de la separación d de red cristalina de una capa de carbono del material activo de electrodo negativo basado en carbono refleja un cambio de este tipo. De este modo, es posible predecir la batería secundaria (la batería secundaria objetivo) que comprende el electrodo negativo híbrido objetivo con respecto a la vida útil de ciclos en comparación con la batería secundaria (la batería secundaria de referencia) que comprende el electrodo negativo híbrido de referencia como referencia de comparación observando los comportamientos del material activo de electrodo negativo basado en carbono y el material activo de electrodo negativo no basado en carbono en el electrodo negativo híbrido, y detectando el nivel de esfuerzo (el nivel de resistencia de una corriente eléctrica, etc.) aplicado al material activo de electrodo negativo basado en carbono.

Un método de predicción de la vida útil de ciclos de una batería secundaria que comprende un electrodo negativo híbrido basado en carbono según un aspecto de la presente divulgación incluye:

trazar un gráfico de cambios del valor de separación d de red cristalina en función de la capacidad de carga/descarga (eje de las X) mediante medición de la separación d de red cristalina de un material activo de electrodo negativo basado en carbono en un electrodo negativo híbrido basado en carbono objetivo usando un difractómetro de rayos X durante la carga/descarga de una batería secundaria objetivo que tiene el electrodo negativo híbrido basado en carbono objetivo que incluye el material activo de electrodo negativo basado en carbono y un material activo de electrodo negativo no basado en carbono;

calcular una diferencia de pendiente objetivo correspondiente a una diferencia del valor de pendiente cambiado con respecto al punto de inflexión del gráfico durante la descarga en el gráfico trazado;

comparar la diferencia de pendiente objetivo con una diferencia de pendiente de referencia correspondiente a una diferencia del valor de pendiente cambiado con respecto a un punto de inflexión en un gráfico que muestra cambios del valor de separación d de red cristalina en función de la capacidad de carga/descarga (eje de las X) de la batería secundaria de referencia; y

predecir si la vida útil de ciclos de la batería secundaria objetivo se mejora en comparación con la batería secundaria de referencia a partir de un resultado de la comparación.

El electrodo negativo híbrido basado en carbono se refiere a un electrodo negativo que incluye no sólo el material activo de electrodo negativo basado en carbono sino también el material activo de electrodo negativo no basado en carbono como material activo de electrodo negativo.

El material activo de electrodo negativo basado en carbono incluye cualquier tipo de material basado en carbono que permite la litación y deslitación durante la carga/descarga de la batería, y no se limita a ningún tipo particular. El material activo de electrodo negativo basado en carbono puede incluir carbono amorfo, carbono cristalino o una mezcla de los mismos. Específicamente, el material activo de electrodo negativo basado en carbono puede incluir al menos uno de grafito natural, grafito artificial, carbono blando, carbono duro, carburo de brea, coques sinterizados, grafeno o nanotubos de carbono. En particular, grafito es un material de electrodo negativo habitual en baterías secundarias de litio y, cuando se mezcla con silicio para fabricar un electrodo, grafito garantiza de manera estable su capacidad, tiene buena eficiencia inicial y puede compensar la baja eficiencia inicial del material de electrodo negativo basado en silicio. Dado que estas ventajas contribuyen al aumento de la eficiencia inicial del electrodo, son deseables materiales basados en grafito tales como grafito artificial o grafito natural.

El material activo de electrodo negativo no basado en carbono incluye cualquier material que puede formar una aleación con litio y no se limita a un tipo particular. Específicamente, el material activo de electrodo negativo no basado en carbono puede incluir un metal o metaloide seleccionado de Si, Sn, In, Pb, Ga, Ge, Al, Bi, Sb, Ag, Mg, Zn, Pt, Ti o una combinación de los mismos; un óxido del metal o metaloide tal como SiO_x ($0 < x < 2$), SnO , SnO_2 , TiO_2 ; un material compuesto de carbono del metal o metaloide; material compuesto de carbono del óxido de metal o

metaloide o una mezcla de los mismos.

Según una realización de la presente divulgación, el material activo de electrodo negativo no basado en carbono puede incluir Si, SiO_x ($0 < x < 2$) o una mezcla de los mismos.

El electrodo negativo híbrido basado en carbono según una realización de la presente divulgación puede prepararse recubriendo una mezcla del material activo de electrodo negativo que incluye el material activo de electrodo negativo basado en carbono y el material activo de electrodo negativo no basado en carbono, un material conductor y un aglutinante sobre un colector de corriente de electrodo negativo y secando y, si es necesario, la mezcla puede incluir además cargas.

En una realización de la presente divulgación, el colector de corriente tiene generalmente de 3 a 500 μm de grosor. El colector de corriente puede incluir, sin limitación, cualquier tipo que tiene una alta conductividad al tiempo que no provoca un cambio químico en la batería correspondiente y, por ejemplo, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado, o aluminio o acero inoxidable en superficie con carbono, níquel, titanio y plata. Pueden seleccionarse y usarse de manera apropiada dependiendo de la polaridad del electrodo positivo o el electrodo negativo.

El aglutinante ayuda a la unión entre el material activo y el material conductor y la unión al colector de corriente, y se añade generalmente en una cantidad del 1 al 50 % en peso basándose en el peso total del material de electrodo. El aglutinante puede incluir el copolímero de poliácilonitrilo-ácido acrílico de alto peso molecular, pero no se limita al mismo. En otro ejemplo, el aglutinante puede incluir poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno (SBR), poliácilato, poliácilato sustituido con catión alcalino o anión amonio, poli(alquilen-co-anhídrido maleico) sustituido con catión alcalino o anión amonio, poli(alquilen-co-ácido maleico) sustituido con catión alcalino o anión amonio, poli(óxido de etileno), caucho de flúor o una mezcla de los mismos. Más específicamente, el poliácilato sustituido con catión alcalino puede incluir poliácilato de litio (Li-PAA), y el poli(alquilen-co-anhídrido maleico) sustituido con catión alcalino puede incluir poli(isobutileno-anhídrido maleico) sustituido con litio.

El material conductor puede incluir cualquier tipo de material que no provoca un cambio químico en la batería y, por ejemplo, grafito tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de ketjen (nombre comercial), nanotubos de carbono, nanofibra de carbono, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico, fibra conductora tal como fibra de carbono o fibra de metal, polvo de metal tal como fluorocarbono, aluminio, polvo de níquel; fibras cortas conductoras tales como óxido de cinc, titanato de potasio, óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; materiales conductores tales como derivados de polifenileno.

Según una realización de la presente divulgación, cuando se prepara el electrodo negativo recubriendo la mezcla del material activo de electrodo negativo que incluye el material activo de electrodo negativo basado en carbono y el material activo de electrodo negativo no basado en carbono, el material conductor y el aglutinante sobre el colector de corriente de electrodo negativo, el electrodo negativo puede prepararse mediante un método en seco que incluye recubrir directamente una mezcla sólida que incluye el material activo de electrodo negativo, el material conductor y el aglutinante, y un método en húmedo que incluye añadir el material activo de electrodo negativo, el material conductor y el aglutinante a un medio de dispersión, agitar, recubrir en forma de una suspensión espesa y secar para retirar el medio de dispersión. En este caso, el medio de dispersión usado en el método en húmedo puede incluir un medio acuoso tal como agua (agua desionizada) o un medio orgánico tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP) y acetona.

La batería secundaria según una realización de la presente divulgación incluye el electrodo negativo híbrido basado en carbono, un electrodo positivo y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

El electrodo positivo puede prepararse recubriendo una mezcla de un material activo de electrodo positivo, un material conductor y un aglutinante sobre un colector de corriente de electrodo positivo y secando y, si es necesario, la mezcla puede incluir además cargas. El material activo de electrodo positivo puede incluir compuestos en capas tales como óxido de litio-cobalto (LiCoO_2), óxido de litio-níquel (LiNiO_2) o compuestos con una o más sustituciones con metales de transición; óxido de litio-manganeso de $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0 \sim 0,33$), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 ; óxido de litio-cobre (Li_2CuO_2); óxido de vanadio tal como LiV_3O_8 , LiFe_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$; óxido de litio-níquel de tipo con sitios de Ni representado por la fórmula $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ o Ga , $x = 0,01 \sim 0,3$); óxido compuesto de litio-manganeso representado por la fórmula $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ o Ta , $x = 0,01 \sim 0,1$) o $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ o Zn); LiMn_2O_4 con sustitución parcial de ion de metal alcalinotérreo para Li en la fórmula; compuestos de disulfuro; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, pero no se limita a los mismos.

Para el material conductor, el colector de corriente y el aglutinante del electrodo positivo, puede hacerse referencia a la descripción anterior del electrodo negativo.

El separador está interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, e incluye una película delgada aislante que tiene una alta permitividad iónica y resistencia mecánica. El separador tiene generalmente un tamaño de poro de $0,01 \sim 10 \mu\text{m}$, y tiene generalmente un grosor de $5 \sim 300 \mu\text{m}$. El separador incluye, por ejemplo, una

película, una hoja o un material textil no tejido realizado de polímeros basados en olefina con resistencia química y propiedad hidrófoba tales como polipropileno; fibras de vidrio o polietileno. Mientras tanto, el separador puede incluir además una capa porosa que incluye una mezcla de partículas inorgánicas y una resina de aglutinante sobre la superficie más externa.

En una realización de la presente divulgación, la disolución de electrolito incluye un disolvente orgánico y una cantidad predeterminada de sal de litio, y el disolvente orgánico incluye, por ejemplo, carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), carbonato de butileno (BC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dipropilo (DPC), propionato de metilo (MP), dimetilsulfóxido, acetonitrilo, dimetoxietano, dietoxietano, tetrahidrofurano, N-metil-2-pirrolidona (NMP), carbonato de etilo y metilo (EMC), carbonato de vinileno (VC), gamma-butirolactona (GBL), carbonato de fluoroetileno (FEC), formiato de metilo, formiato de etilo, formiato de propilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de pentilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de butilo o una mezcla de los mismos. Pueden usarse derivados de halógeno del disolvente orgánico y pueden usarse esteres lineales. La sal de litio puede incluir materiales que se disuelven bien en el electrolito no acuoso, y, por ejemplo, LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, litio de cloro-borano, litio de ácido carboxílico alifático inferior, tetrafenil-borato de litio e imida.

La batería secundaria según una realización de la presente divulgación puede fabricarse recibiendo un conjunto de electrodos que incluye el electrodo positivo y el electrodo negativo apilados de una manera alternante junto con el separador en un envase tal como una carcasa de batería junto con la disolución de electrolito, seguido por sellado. Un método para fabricar la batería secundaria puede incluir cualquier método habitual sin limitación.

Según una realización de la presente divulgación, se proporcionan un módulo de batería que incluye la batería secundaria como celda unitaria y un paquete de batería que incluye el mismo. Dado que el módulo de batería y el paquete de batería incluyen la batería secundaria que muestra rápidas características de carga con alta carga, pueden usarse como fuente de potencia de vehículos eléctricos, vehículos eléctricos híbridos, vehículos eléctricos híbridos enchufables y sistemas de almacenamiento de energía.

Mientras tanto, para componentes de batería no descritos en el presente documento, por ejemplo, un material conductor, puede hacerse referencia a la descripción de componentes habitualmente usados en el campo de baterías, especialmente, baterías secundarias de litio.

En el método de predicción de vida útil de la presente divulgación, en primer lugar, durante la carga/descarga de una batería secundaria objetivo que comprende un electrodo negativo híbrido basado en carbono objetivo que incluye un material activo de electrodo negativo basado en carbono y un material activo de electrodo negativo no basado en carbono, se mide la separación d de red cristalina del material activo de electrodo negativo basado en carbono del electrodo negativo híbrido basado en carbono objetivo usando un difractómetro de rayos X, y se traza un gráfico de cambios del valor de separación d de red cristalina en función de la capacidad de carga/descarga (eje de las X).

Según una realización de la presente divulgación, durante la carga/descarga de la batería secundaria objetivo, puede realizarse un barrido mientras se realiza un seguimiento del pico de superficie de contacto de red cristalina (002) ($2\theta = 7,5 \sim 11$ ($\text{Ag } \lambda = 0,56$)) del material activo de electrodo negativo basado en carbono (por ejemplo, grafito) incluido en el electrodo negativo híbrido basado en carbono objetivo de la batería secundaria objetivo. La separación d de red cristalina del material activo de electrodo negativo basado en carbono puede calcularse ajustando el pico de superficie de contacto de red cristalina (002) del material activo de electrodo negativo basado en carbono incluido en el electrodo negativo obtenido mediante barrido (para detalles de un ejemplo de aplicación, véanse las figuras 1a y 1b).

Se calcula una diferencia del valor de pendiente cambiado con respecto a un punto de inflexión (un punto de inflexión al que el valor absoluto de la pendiente cambia desde un valor grande hasta un valor pequeño) de la pendiente del gráfico durante la descarga en el gráfico trazado.

Posteriormente, se compara una diferencia de pendiente objetivo con una diferencia de pendiente de referencia correspondiente a una diferencia del valor de pendiente cambiado con respecto a un punto de inflexión en un gráfico que muestra cambios del valor de separación d de red cristalina en función de la capacidad de carga/descarga (eje de las X) de una batería secundaria de referencia.

Según una realización de la presente divulgación, la diferencia de pendiente de referencia puede obtenerse:

midiendo una separación d de red cristalina de un material activo de electrodo negativo basado en carbono de un electrodo negativo híbrido basado en carbono de referencia durante la carga/descarga de una batería secundaria de

referencia que comprende el electrodo negativo híbrido basado en carbono de referencia que incluye un material activo de electrodo negativo basado en carbono y un material activo de electrodo negativo no basado en carbono usando un difractómetro de rayos X, y trazando un gráfico de cambios del valor de separación d de red cristalina en función de la capacidad de carga/descarga (eje de las X); y

calculando una diferencia de pendiente de referencia correspondiente a una diferencia del valor de pendiente cambiado con respecto al punto de inflexión del gráfico durante la descarga en el gráfico trazado.

En el gráfico trazado, durante la descarga, la capacidad de descarga después del punto de inflexión del gráfico puede corresponder a la contribución de capacidad del material activo de electrodo negativo no basado en carbono, y la capacidad de descarga antes del punto de inflexión puede corresponder a la contribución de capacidad del material activo de electrodo negativo basado en carbono.

La diferencia de pendiente objetivo y la diferencia de pendiente de referencia pueden calcularse mediante la siguiente ecuación.

Diferencia de pendiente objetivo = Valor absoluto de [(la pendiente del gráfico antes del punto de inflexión en el gráfico de la batería secundaria objetivo) – (la pendiente del gráfico después del punto de inflexión en el gráfico de la batería secundaria objetivo)]

Diferencia de pendiente de referencia = Valor absoluto de [(la pendiente del gráfico antes del punto de inflexión en el gráfico de la batería secundaria de referencia) – (la pendiente del gráfico después del punto de inflexión en el gráfico de la batería secundaria de referencia)]

Por ejemplo, cuando la pendiente del gráfico antes del punto de inflexión en el gráfico de la batería secundaria objetivo es -2 y la pendiente del gráfico después del punto de inflexión en el gráfico de la batería secundaria objetivo es 0, la diferencia de pendiente objetivo es el valor absoluto de $[(-2) - (0)]$, que es igual a 2.

Mientras tanto, cuando la pendiente del gráfico antes del punto de inflexión en el gráfico de la batería secundaria de referencia es -2 y la pendiente del gráfico después del punto de inflexión en el gráfico de la batería secundaria de referencia es -1, la diferencia de pendiente de referencia es el valor absoluto de $[(-2) - (-1)]$ que es igual a 1.

Posteriormente, se realiza la predicción de si la vida útil de ciclos de la batería secundaria objetivo se mejora en comparación con la batería secundaria de referencia a partir de un resultado de la comparación.

Específicamente, según una realización de la presente divulgación, puede detectarse un punto de inflexión en el que la pendiente cambia desde un valor grande hasta un valor pequeño en la fase final de la descarga en la curva de disminución de separación d de red cristalina en función de la capacidad de descarga de la batería secundaria de referencia y la batería secundaria objetivo que comprende el electrodo negativo híbrido basado en carbono, y la tasa de C aplicada al material activo de electrodo negativo basado en carbono en el electrodo negativo híbrido puede determinarse según el cambio de la pendiente (una diferencia de pendiente) con respecto al punto de inflexión.

En este caso, la predicción de si la vida útil de ciclos de la batería secundaria objetivo se mejora o se degrada en comparación con la batería secundaria de referencia puede realizarse comparando una diferencia de pendiente de referencia correspondiente a una diferencia del valor de pendiente cambiado con respecto al punto de inflexión en el gráfico que muestra cambios del valor de separación d de red cristalina en función de la capacidad de carga/descarga (eje de las X) de la batería secundaria de referencia con una diferencia de pendiente objetivo correspondiente a una diferencia del valor de pendiente cambiado con respecto al punto de inflexión en el gráfico que muestra cambios del valor de separación d de red cristalina en función de la capacidad de carga/descarga (eje de las X) de la batería secundaria objetivo.

Cuando la diferencia de pendiente objetivo de la batería secundaria objetivo es mucho mayor que la diferencia de pendiente de referencia de la batería secundaria de referencia, puede haber un intervalo de meseta en el que la pendiente decreciente de separación d de red cristalina con cambios en la capacidad en la fase final de la descarga después del punto de inflexión en el gráfico de la batería secundaria objetivo es mucho menor que aquella antes del punto de inflexión. En el intervalo de meseta, no hay ningún o hay poco cambio en la separación d de red cristalina del material basado en carbono, pero la capacidad cambia, por tanto, el esfuerzo aplicado al material basado en carbono puede minimizarse debido a una tasa de deslitiación muy baja a partir del material basado en carbono.

Cuando el esfuerzo aplicado al material basado en carbono de la batería secundaria objetivo es menor que la batería secundaria de referencia, puede predecirse que la vida útil de ciclos de la batería secundaria objetivo se mejora en comparación con la batería secundaria de referencia.

Por consiguiente, cuando la diferencia de pendiente objetivo es mayor que la diferencia de pendiente de referencia a partir de un resultado de la comparación, puede determinarse que la vida útil de ciclos de la batería secundaria objetivo se mejora en comparación con la batería secundaria de referencia.

Por el contrario, cuando la diferencia de pendiente objetivo es menor que han la diferencia de pendiente de referencia a partir de un resultado de la comparación, puede determinarse que la vida útil de ciclos de la batería secundaria objetivo se degrada en comparación con la batería secundaria de referencia. En este caso, el esfuerzo aplicado al material basado en carbono de la batería secundaria objetivo es superior al de la batería secundaria de referencia, y, por tanto, puede predecirse que la vida útil de ciclos de la batería secundaria objetivo se degrada en comparación con la batería secundaria de referencia.

A continuación en el presente documento, para ayudar a entender la presente divulgación, la presente divulgación se describirá en detalle mediante los siguientes ejemplos de preparación y ejemplos experimentales. Sin embargo, los ejemplos de preparación y ejemplos experimentales según una realización de la presente divulgación pueden modificarse de muchas formas diferentes, y no debe interpretarse que el alcance de la presente divulgación esté limitado a los siguientes ejemplos de preparación y ejemplos experimentales. Los ejemplos de preparación y ejemplos experimentales de la presente divulgación se proporcionan para ayudar a los expertos habituales en la técnica a entender total y completamente la presente divulgación.

Ejemplo de preparación 1 - Muestra A (batería secundaria de referencia)

<Preparación de electrodo negativo>

Se mezcla una mezcla de un material activo de electrodo negativo mixto de grafito artificial como material activo basado en carbono y óxido de silicio (SiO) que tiene una eficiencia coulombica del 80 % o más a una carga/descarga de 0,1 C como material activo no basado en carbono, un polímero de aglutinante (caucho de estireno-butadieno (SBR) y carboximetilcelulosa (CMC)) y negro de carbono como material conductor a una razón en peso de 95:3,5:1,5, con agua como medio de dispersión a una razón en peso de 1:2 para preparar una suspensión espesa de capa de material activo. En este caso, el peso de SiO es del 5 % en peso basándose en el peso total del material activo de electrodo negativo mixto de grafito artificial y SiO y una razón en peso del caucho de estireno-butadieno (SBR) y la carboximetilcelulosa (CMC) es de 2,3:1,2.

Usando una boquilla de ranura, se recubre la suspensión espesa de capa de material activo sobre una superficie de una película de cobre (Cu) como colector de corriente de electrodo negativo de 10 μm de grosor, y se seca a 130 °C a vacío durante 1 hora para formar una capa de material activo sobre la película de cobre.

Se lamina la capa de material activo para preparar un electrodo negativo que tiene una capa de material activo de 80 μm de grosor con estructura de capa individual. En este caso, una cantidad de carga es de 17 mg/cm^2 basándose en el peso seco de la capa de material activo de electrodo negativo.

<Preparación de electrodo positivo>

Se añaden $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$ (NCM-811) como material activo de electrodo positivo, negro de carbono como material conductor y poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) como aglutinante a N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente a una razón en peso de 96:2:2 para preparar una suspensión espesa de material activo de electrodo positivo. Se recubre la suspensión espesa sobre una superficie de un colector de corriente de aluminio de 15 μm de grosor, y se seca y se prensa en las mismas condiciones que el electrodo negativo para preparar un electrodo positivo. En este caso, una cantidad de carga es de 20 mg/cm^2 basándose en el peso seco de la capa de material activo de electrodo positivo.

<Preparación de batería secundaria de litio>

Se disuelve LiPF_6 en un disolvente orgánico de carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC) y carbonato de etilo y metilo (EMC) mezclados a una razón en volumen de 3:1:6 de tal manera que la concentración es de 1,0 M para preparar una disolución de electrolito no acuoso.

Se interpone un separador de poliolefina entre el electrodo positivo y el electrodo negativo preparados como anteriormente, y se inyecta la disolución de electrolito para preparar una batería secundaria de litio (muestra A, batería secundaria de referencia).

Ejemplo de preparación 2 - Muestra B (batería secundaria objetivo)

<Preparación de electrodo negativo>

Se mezcla una mezcla de grafito artificial como material activo basado en carbono, un polímero de aglutinante (caucho de estireno-butadieno (SBR) y carboximetilcelulosa (CMC)) y negro de carbono como material conductor a una razón en peso de 95:3,5:1,5, con agua como medio de dispersión a una razón en peso de 1:2 para preparar una primera suspensión espesa de capa de material activo. En este caso, una razón en peso del caucho de estireno-butadieno (SBR) y la carboximetilcelulosa (CMC) es de 2,3:1,2.

Se prepara una segunda suspensión espesa de capa de material activo mediante el mismo método que la primera suspensión espesa de capa de material activo, excepto porque en lugar de grafito artificial, se usa un material activo no basado en carbono, óxido de silicio (SiO) que tiene una eficiencia coulombica del 80 % o más a una carga/descarga de 0,1 C, y el SiO se incluye en una cantidad del 5 % en peso basándose en el peso total de grafito artificial y SiO.

Usando una boquilla de ranura doble, se recubre la primera suspensión espesa de capa de material activo sobre una superficie de una película de cobre (Cu) como un colector de corriente de electrodo negativo de 10 μm de grosor, y posteriormente se recubre la segunda suspensión espesa de capa de material activo sobre la primera suspensión espesa de capa de material activo y se seca a 130 °C a vacío durante 1 hora para formar una primera capa de material activo y una segunda capa de material activo sobre la película de cobre.

Se laminan la primera capa de material activo y la segunda capa de material activo al mismo tiempo para preparar un electrodo negativo que tiene una capa de material activo de doble capa de 80 μm de grosor. Una cantidad de carga es de 17 mg/cm² basándose en el peso seco de la capa de material activo de electrodo negativo.

<Preparación de electrodo positivo>

Se prepara un electrodo positivo mediante el mismo método que en el ejemplo de preparación 1.

<Preparación de batería secundaria de litio>

Se prepara una disolución de electrolito no acuoso mediante el mismo método que en el ejemplo de preparación 1.

Se interpone un separador de poliolefina entre el electrodo positivo y el electrodo negativo preparados como anteriormente, y se inyecta la disolución de electrolito para preparar una batería secundaria de litio (muestra B, batería secundaria objetivo).

Ejemplo experimental

Ejemplo experimental 1

Durante la carga/descarga de las baterías secundarias de los ejemplos de preparación 1 y 2 en las mismas condiciones que las pruebas de ciclos, carga de 0,33 CC/CV, descarga de 0,33 CC, usando el difractómetro de rayos X de transmisión (fabricante: Bruker, nombre comercial: D8 Advance), se realiza un barrido mientras se realiza un seguimiento del pico de superficie de contacto de red cristalina (002) ($2\theta = 7,5-11$ (Ag $\lambda = 0,56$)) de grafito artificial incluido en el electrodo negativo de cada batería secundaria. Se calcula la separación d de red cristalina de grafito artificial ajustando el pico de superficie de contacto de red cristalina (002) de grafito artificial incluido en los electrodos negativos de los ejemplos de preparación 1 a 2 obtenido mediante barrido basándose en la ley de Bragg.

Las figuras 1a y 1b son gráficos que muestran los resultados de observar en tiempo real cambios en la separación d de red cristalina de grafito artificial incluido en cada electrodo negativo con cambios en la capacidad durante la carga/descarga de la muestra A (la batería secundaria de referencia) del ejemplo de preparación 1 y la muestra B (la batería secundaria objetivo) del ejemplo de preparación 2.

Haciendo referencia a las figuras 1a y 1b, en la curva de gráfico durante la descarga de la muestra A (la batería secundaria de referencia) y la muestra B (la batería secundaria objetivo), todas las capacidades de descarga tienen un punto de inflexión en el que la pendiente de la curva cambia rápidamente a aproximadamente 30 mAh. En el intervalo de capacidad superior a la capacidad en el punto de inflexión (en la fase inicial de la descarga), los cambios en la red cristalina de grafito son muy grandes con cambios en la capacidad, y la capacidad de descarga en ese momento se atribuye a la deslitiación de iones de litio en el grafito.

En el caso de la batería secundaria de referencia del ejemplo de preparación 1 de la figura 1a, la pendiente decreciente de separación d de red cristalina es menor en la fase final de la descarga con respecto al punto de inflexión que en la fase inicial de la descarga, pero no hay un cambio de pendiente tan rápido como en la batería secundaria objetivo mostrada en la figura 1b. Es decir, puede observarse que la diferencia de pendiente objetivo es mayor que la diferencia de pendiente de referencia.

En el caso de la figura 1b, en el intervalo de capacidad inferior a la capacidad del punto de inflexión (en la fase final de la descarga), es decir, el intervalo de capacidad de descarga de aproximadamente 30 a 0 mAh, no hay ningún o hay poco cambio en la separación d de red cristalina de grafito, pero la capacidad cambia. En la fase final de la descarga, tiene lugar la deslitiación de iones de litio litiados en SiO, no la deslitiación de iones de litio en grafito.

Específicamente, tal como se muestra en la figura 1a, en el caso de la batería secundaria de referencia (muestra A) del ejemplo de preparación 1 que comprende el electrodo negativo híbrido con estructura de capa individual en el

que se mezclan de manera uniforme el material activo de electrodo negativo basado en carbono y el material activo de electrodo negativo no basado en carbono, la pendiente de cambio de separación d de red cristalina muestra una rápida disminución en el intervalo ② y una pendiente menor que la pendiente del intervalo ② cuando entra en el intervalo ① en la fase final de la descarga, y la deslitiación de iones de litio tiene lugar a una tasa constante.

En cambio, en la batería secundaria objetivo (muestra B) del ejemplo de preparación 2 que comprende el electrodo negativo híbrido con estructura de capa doble en el que la capa de material activo de electrodo negativo basado en carbono y la capa de material activo de electrodo negativo no basado en carbono están completamente separadas tal como se muestra en la figura 1b, se observa una clara meseta (reacción en escalón) en el intervalo ①. En el intervalo ② de la figura 1b, todos los iones de litio que quedan en el grafito artificial como material activo de electrodo negativo basado en carbono se mueven hacia fuera durante la, y en el intervalo ①, y se desplaza al intervalo de reacción en el que los iones de litio sólo experimentan deslitiación en el material activo de electrodo negativo no basado en carbono (por ejemplo, SiO). Dado que la reacción tiene lugar de manera escalonada desde el intervalo ② hasta el intervalo ①, la meseta puede denominarse "reacción en escalón".

Específicamente, puede interpretarse que, cuando se considera que el intervalo de medición de datos es de 4 min por punto en la figura 1b, la capacidad de descarga aumenta de manera constante durante de aproximadamente 20 a 25 min en el intervalo ① en la fase final de la descarga, pero la separación d de red cristalina de grafito artificial no cambia, y en el sistema de electrodo negativo híbrido de la muestra B, la deslitiación de iones de litio se produce en el material activo de electrodo negativo no basado en carbono antes que en el grafito artificial como material activo de electrodo negativo basado en carbono. Se esperará aliviar el esfuerzo estructural relacionado con la expansión en volumen de grafito artificial.

Como resultado, tal como se describió anteriormente, puede observarse que la diferencia de pendiente objetivo de la batería secundaria objetivo (muestra B) es mayor que la diferencia de pendiente de referencia de la batería secundaria de referencia (muestra A), y puede predecirse que la batería secundaria objetivo (muestra B) en la que se aplica un esfuerzo inferior al grafito artificial tiene una vida útil de ciclos más prolongada que la batería secundaria de referencia (muestra A).

Ejemplo experimental 2

Para ver si la vida útil de ciclos predicha en el ejemplo experimental 1 coincide con el resultado real, se realizan pruebas de vida útil de ciclos cargando y descargando la batería secundaria de referencia (muestra A) del ejemplo de preparación 1 y la batería secundaria objetivo (muestra B) del ejemplo de preparación 2 en las mismas condiciones que la prueba de ciclos, condiciones de carga de 0,33 CC/CV y descarga de 0,33 CC durante 200 ciclos.

La figura 2 es un gráfico que muestra los resultados de vida útil de ciclos de la muestra A del ejemplo de preparación 1 (la batería secundaria de referencia) y la muestra B del ejemplo de preparación 2 (la batería secundaria objetivo).

Haciendo referencia a la figura 2, puede observarse que, en comparación con la batería secundaria de referencia (muestra A) en la que no se observa una meseta en el ejemplo experimental 1, la batería secundaria objetivo (muestra B) que comprende el electrodo negativo que muestra la meseta desde aproximadamente 20 hasta 25 min tiene una retención de capacidad de descarga superior en cuanto a la a vida útil de ciclos para los 200 ciclos iniciales.

REIVINDICACIONES

1. Método de predicción de la vida útil de ciclos de una batería secundaria que comprende un electrodo negativo híbrido basado en carbono, comprendiendo el método:

medir una separación d de red cristalina de un material activo de electrodo negativo basado en carbono de un electrodo negativo híbrido basado en carbono objetivo usando un difractómetro de rayos X durante la carga/descarga de una batería secundaria objetivo que comprende el electrodo negativo híbrido basado en carbono objetivo que comprende un material activo de electrodo negativo basado en carbono y un material activo de electrodo negativo no basado en carbono, y trazar un gráfico de cambios del valor de separación d de red cristalina en función de la capacidad de carga/descarga (eje de las X);

calcular una diferencia de pendiente objetivo correspondiente a una diferencia del valor de pendiente cambiado con respecto a un punto de inflexión del gráfico durante la descarga en el gráfico trazado;

comparar la diferencia de pendiente objetivo con una diferencia de pendiente de referencia correspondiente a una diferencia del valor de pendiente cambiado con respecto a un punto de inflexión en un gráfico que muestra cambios del valor de separación d de red cristalina en función de la capacidad de carga/descarga (eje de las X) de una batería secundaria de referencia; y

predecir si la vida útil de ciclos de la batería secundaria objetivo se mejora en comparación con la batería secundaria de referencia a partir de un resultado de la comparación.

2. Método de predicción de la vida útil de ciclos de una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que la diferencia de pendiente de referencia se obtiene midiendo una separación d de red cristalina de un material activo de electrodo negativo basado en carbono del electrodo negativo híbrido basado en carbono de referencia usando un difractómetro de rayos X durante la carga/descarga de la batería secundaria de referencia que comprende un electrodo negativo híbrido basado en carbono de referencia que comprende el material activo de electrodo negativo basado en carbono y un material activo de electrodo negativo no basado en carbono, y trazando un gráfico de cambios del valor de separación d de red cristalina en función de la capacidad de carga/descarga (eje de las X); y

calculando la diferencia de pendiente de referencia correspondiente a la diferencia del valor de pendiente cambiado con respecto al punto de inflexión del gráfico durante la descarga en el gráfico trazado.

3. Método de predicción de la vida útil de ciclos de una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que la capacidad de descarga después del punto de inflexión del gráfico durante la descarga en el gráfico trazado corresponde a la contribución de capacidad del material activo de electrodo negativo no basado en carbono, y la capacidad de descarga antes del punto de inflexión corresponde a la contribución de capacidad del material activo de electrodo negativo basado en carbono.

4. Método de predicción de la vida útil de ciclos de una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que la diferencia de pendiente objetivo y la diferencia de pendiente de referencia se calculan mediante la siguiente ecuación:

Diferencia de pendiente objetivo = Valor absoluto de [(la pendiente del gráfico antes del punto de inflexión en el gráfico de la batería secundaria objetivo) – (la pendiente del gráfico después del punto de inflexión en el gráfico de la batería secundaria objetivo)]

Diferencia de pendiente de referencia = Valor absoluto de [(la pendiente del gráfico antes del punto de inflexión en el gráfico de la batería secundaria de referencia) – (la pendiente del gráfico después del punto de inflexión en el gráfico de la batería secundaria de referencia)]

5. Método de predicción de la vida útil de ciclos de una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que se determina que la vida útil de ciclos de la batería secundaria objetivo se mejora en comparación con la batería secundaria de referencia cuando la diferencia de pendiente objetivo es mayor que la diferencia de pendiente de referencia a partir de un resultado de la comparación.

6. Método de predicción de la vida útil de ciclos de una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que se determina que la vida útil de ciclos de la batería secundaria objetivo se degrada en comparación con la batería secundaria de referencia cuando la diferencia de pendiente objetivo es menor que la diferencia de pendiente de referencia a partir de un resultado de la comparación.

7. Método de predicción de la vida útil de ciclos de una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que el material activo de electrodo negativo basado en carbono comprende al menos uno de grafito natural, grafito artificial, carbono blando, carbono duro, carburo de brea, coques sinterizados, grafeno o nanotubos

de carbono.

- 5 8. Método de predicción de la vida útil de ciclos de una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que el material activo de electrodo negativo no basado en carbono comprende un metal o metaloide que puede formar una aleación con litio.
- 10 9. Método de predicción de la vida útil de ciclos de una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que el material activo de electrodo negativo no basado en carbono comprende un metal o metaloide seleccionado de Si, Sn, In, Pb, Ga, Ge, Al, Bi, Sb, Ag, Mg, Zn, Pt, Ti o una combinación de los mismos; su óxido; su material compuesto de carbono; un material compuesto de carbono del óxido de metal o metaloide; o una mezcla de los mismos.
- 15 10. Método de predicción de la vida útil de ciclos de una batería secundaria según la reivindicación 1, en el que el material activo de electrodo negativo no basado en carbono comprende Si, SiO_x ($0 < x < 2$) o una mezcla de los mismos.

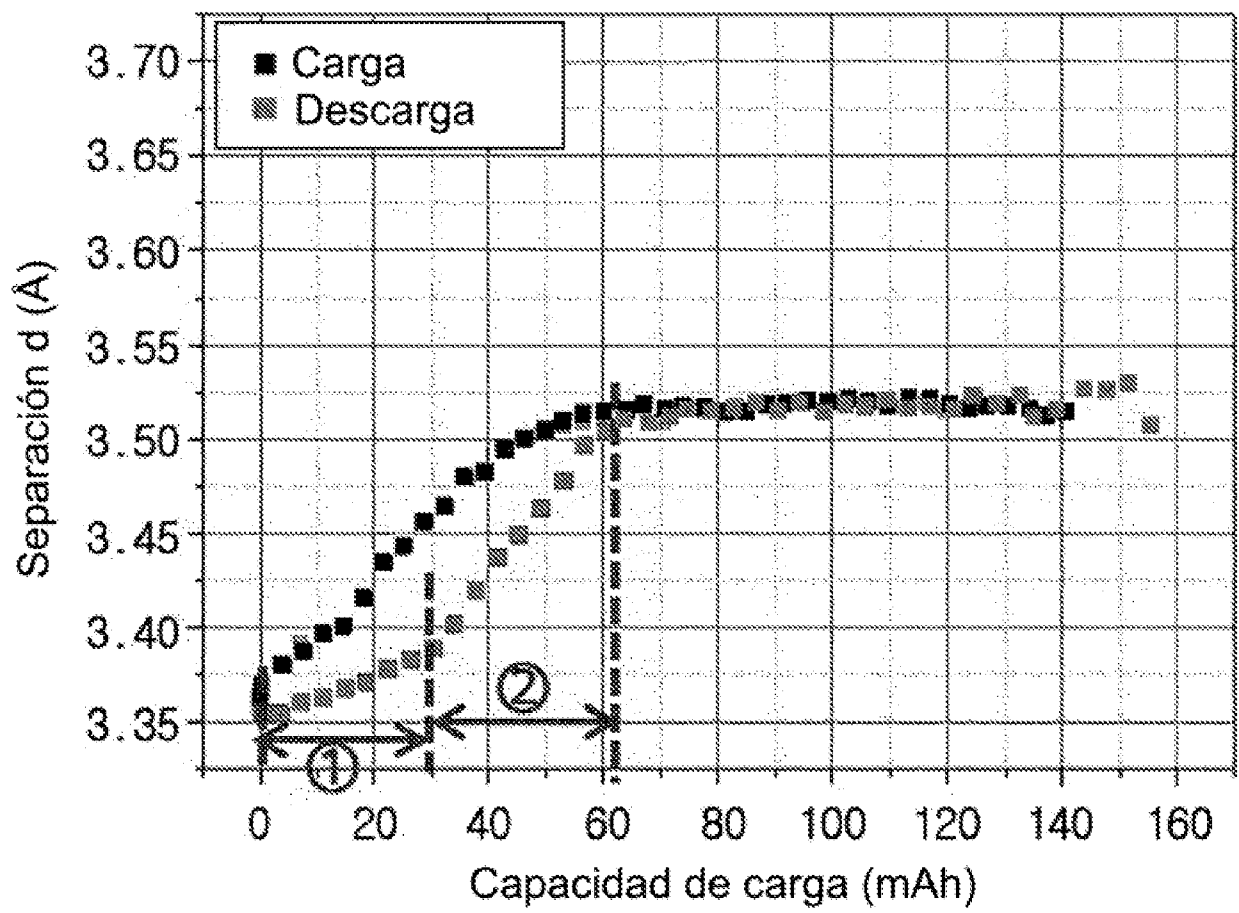
FIG. 1a

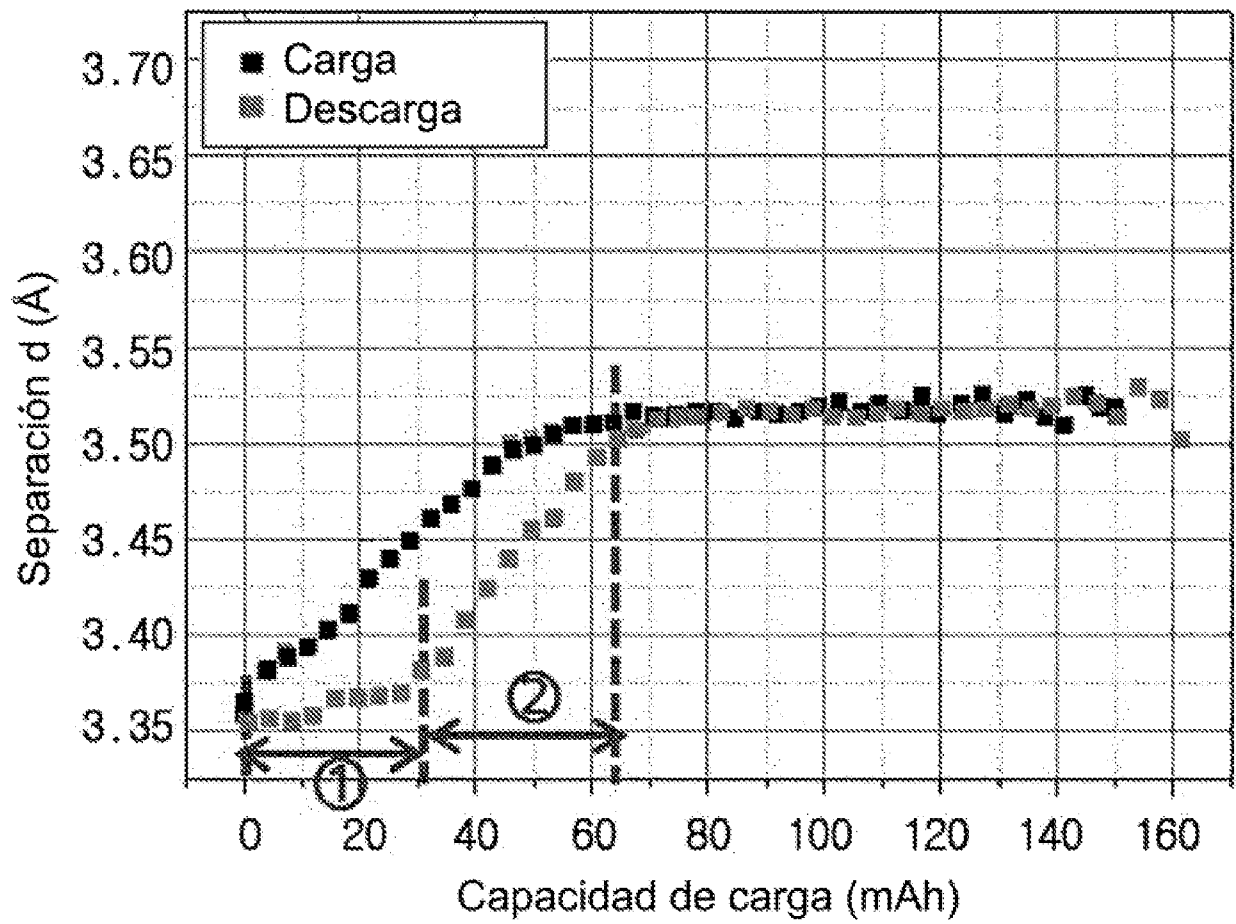
FIG. 1b

FIG. 2