

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 963 927**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2020** **PCT/CN2020/081690**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.09.2021** **WO21189424**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2020** **E 20927860 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2023** **EP 3968430**

54 Título: **Batería secundaria y aparato que contiene la batería secundaria**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.04.2024

73 Titular/es:

CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED (100.0%)

No.2 Xingang Road, Zhangwan Town

Jiaocheng District

Ningde City, Fujian PRC 352100, CN

72 Inventor/es:

MA, JIANJUN;

SHEN, RUI;

HE, LIBING;

ZHU, BAOJIAN y

CHEN, LEI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 963 927 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 secundaria y aparato que contiene la batería secundaria

Campo técnico

- 5 Esta solicitud pertenece al campo técnico de los dispositivos de almacenamiento de energía y, específicamente, se refiere a una batería secundaria, como se especifica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, y a un aparato, como se especifica en la reivindicación 15, que contiene la batería secundaria.

Antecedentes

- 10 Las baterías secundarias se usan ampliamente debido a sus características destacadas, tales como un rendimiento de trabajo fiable, sin contaminación y sin efecto memoria. Por ejemplo, con una atención creciente a la cuestión de la protección medioambiental y una popularidad creciente de vehículos con nuevos tipos de energía, la demanda de baterías de energía secundarias mostrará un crecimiento explosivo. Sin embargo, como el campo de aplicación de las baterías secundarias está cada vez más generalizado, se plantea una mayor exigencia para el rendimiento energético a baja temperatura y la densidad de energía de la batería secundaria. Cuando el rendimiento energético a baja temperatura de la batería secundaria es peor, resulta afectado el uso de dicha batería secundaria en un entorno a baja temperatura. La densidad de energía afectará a la capacidad de resistencia de la batería, es decir, el tiempo utilizable después de un proceso de carga. Por lo tanto, un problema técnico urgente a resolver es cómo mejorar el rendimiento energético a baja temperatura de la batería secundaria, al tiempo que se mantiene una mayor densidad de energía de la misma.

Compendio

- 20 Un primer aspecto de esta solicitud proporciona una batería secundaria de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

Un segundo aspecto de esta solicitud proporciona una batería secundaria de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14.

- 25 Un tercer aspecto de esta solicitud proporciona un aparato de acuerdo con la reivindicación 15, que comprende la batería secundaria según el primer y/o segundo aspecto de esta solicitud.

- 30 Se ha encontrado de modo sorprendente que, en la batería secundaria de la presente solicitud, cuando la película de electrodo positivo incluye un cierto tipo de material activo positivo, el material activo negativo de la película de electrodo negativo incluye grafito artificial y grafito natural, ambos, y la resistencia de la placa de electrodo negativo está controlada en un cierto intervalo, la placa de electrodo negativo puede tener una mayor densidad de energía, y una transmisión de iones activos y un rendimiento de conductividad electrónica mejorados, de modo que la batería secundaria puede tener un mayor rendimiento energético a baja temperatura, al tiempo que tiene una mayor densidad de energía. Más preferiblemente, la batería secundaria puede tener además una menor expansión cíclica a alta temperatura y un mayor rendimiento de almacenamiento a alta temperatura al mismo tiempo. El aparato en esta solicitud incluye la batería secundaria prevista en esta solicitud y tiene así al menos las mismas ventajas que la batería secundaria.

Descripción de los dibujos

- 40 A fin de explicar más claramente las soluciones técnicas de las realizaciones de la presente solicitud, en lo que sigue se presentarán brevemente los dibujos, que se tienen que usar en las realizaciones de la presente solicitud. Obviamente, los dibujos descritos a continuación son solamente algunas realizaciones de la presente solicitud. Un experto en la técnica puede obtener otros dibujos, basándose sin esfuerzo creativo en los dibujos.

La figura 1 es un diagrama esquemático de una realización de una batería secundaria.

La figura 2 es una vista, en despiece ordenado, de la figura 1.

La figura 3 es un diagrama esquemático de una realización de un módulo de batería.

La figura 4 es un diagrama esquemático de una realización de un grupo de baterías.

- 45 La figura 5 es una vista, en despiece ordenado, de la figura 4.

La figura 6 es un diagrama esquemático de una realización de un aparato que usa la batería secundaria como fuente de energía.

Descripción detallada

- 50 A fin de hacer que los objetivos, las soluciones técnicas y los efectos técnicos beneficiosos de la presente solicitud sean más claros, la presente solicitud se describirá adicionalmente con detalle a continuación, junto con las

realizaciones. Se debe entender que las realizaciones descritas en esta memoria descriptiva son solamente para explicar la solicitud, no pretendiendo limitar dicha solicitud.

Por brevedad, solamente ciertos intervalos numéricos se divulgan explícitamente en este documento. Sin embargo, cualquier límite inferior se puede combinar con cualquier límite superior para formar un intervalo que no se describe explícitamente, cualquier límite inferior se puede combinar con otros límites inferiores para formar un intervalo no especificado y cualquier límite superior se puede combinar con cualquier otro límite superior para formar un intervalo no especificado. Además, aunque no se especifica explícitamente, cada punto o valor único entre los puntos extremos del intervalo está incluido en el intervalo. Así, cada punto o valor único se puede combinar con cualquier otro punto o valor único, como su propio límite inferior o límite superior, o combinar con otro límite inferior o límite superior para formar un intervalo que no se especifica explícitamente.

En la descripción de este documento, se debe señalar que, a menos que se especifique de otro modo, un intervalo numérico descrito con el término “encima” o “debajo” incluye el propio límite inferior o superior, y “más” en “uno o más” significa dos o más.

El compendio anterior de la presente solicitud no está destinado a describir cada realización divulgada o cada implementación en esta solicitud. La siguiente descripción ilustra más específicamente realizaciones a modo de ejemplo. En muchos lugares por toda la solicitud, se proporciona un guiado a través de una serie de ejemplos, que se pueden usar en diversas combinaciones. En cada caso, la enumeración es solamente un grupo representativo y no se debe interpretar como exhaustiva.

Batería secundaria

Un primer aspecto de esta solicitud proporciona una batería secundaria como se especifica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14. La batería secundaria comprende una placa de electrodo positivo, una placa de electrodo negativo y un electrolito. Durante el proceso de carga y descarga de la batería, se intercalan y desintercalan iones activos entre la placa de electrodo positivo y la placa de electrodo negativo. El electrolito sirve como iones conductores entre la placa de electrodo positivo y la placa de electrodo negativo.

[Placa de electrodo positivo]

Una placa de electrodo positivo puede comprender un colector de corriente de electrodo positivo y una película de electrodo positivo, dispuesta en al menos una superficie del colector de corriente de electrodo positivo. Como ejemplo, el colector de corriente de electrodo positivo tiene dos superficies opuestas en la dirección de su grosor, y la película de electrodo positivo está estratificada en cualquiera o ambas de las dos superficies del colector de corriente de electrodo positivo.

El colector de corriente de electrodo positivo puede adoptar materiales con buena conductividad y resistencia mecánica, sirviendo como conductor de electricidad y colector de corriente. En algunas realizaciones, el colector de corriente de electrodo negativo puede adoptar una lámina de aluminio.

La película de electrodo positivo comprende un material activo positivo. El material activo positivo puede adoptar materiales activos positivos conocidos en la técnica para baterías secundarias. En algunas realizaciones, el material activo positivo puede comprender uno o más de óxidos de metales de transición de litio en capas y compuestos modificados de los mismos, fosfatos que contienen litio con estructura de olivino y compuestos modificados de los mismos.

En la presente solicitud, “modificados” en los “compuestos modificados” significa que el material se modifica por dopado y/o revestimiento superficial.

En algunas realizaciones, el material activo positivo comprende óxidos de metales de transición de litio en capas y compuestos modificados de los mismos. Como ejemplo, los óxidos de metales de transición de litio en capas pueden comprender, pero no estar limitados a uno o más de óxido de litio-cobalto, óxido de litio-níquel, óxido de litio-manganeso, óxido de litio-níquel-cobalto, óxido de litio-manganeso-cobalto, óxido de litio-níquel-manganeso, óxido de litio-níquel-cobalto-manganeso, óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio y sus compuestos modificados. Preferiblemente, los óxidos de metales de transición de litio en capas comprenden uno o más de óxido de litio-níquel-cobalto-manganeso, óxidos de litio-níquel-cobalto-aluminio y sus compuestos modificados.

En algunas realizaciones preferidas, el material activo positivo comprende uno o más de $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{M}'_e\text{O}_f\text{A}_g$ y $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{M}'_e\text{O}_f\text{A}_g$ modificado con una capa de revestimiento en al menos parte de su superficie. Donde $0,8 \leq a \leq 1,2$, $0,5 \leq b < 1$, $0 < c < 1$, $0 < d < 1$, $0 \leq e \leq 0,1$, $1 \leq f \leq 2$, $0 \leq g \leq 1$; M es uno o más seleccionados de Mn y Al; M' es uno o más seleccionados de Zr, Al, Zn, Cu, Cr, Mg, Fe, V, Ti y B; A es uno o más seleccionados de N, F, S y Cl.

En algunas realizaciones, M se selecciona de Mn, y M' es uno o más seleccionados de Zr, Al, Zn, Cu, Cr, Mg, Fe, V, Ti y B, y comprende preferiblemente uno o más seleccionados de Zr, Al, Zn y B. Alternativamente, M se selecciona de Al, y M' es uno o más seleccionados de Zr, Zn, Cu, Cr, Mg, Fe, V, Ti y B, y comprende preferiblemente uno o más seleccionados de Zr, Zn y B.

El material activo positivo comprende un material activo positivo ternario con alto contenido de níquel y puede tener así una mayor capacidad en gramos, aumentando por ello la densidad de energía de la batería.

En algunas realizaciones, la capa de revestimiento se puede encontrar en el 80% al 100% de la superficie del material de $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{M}'_e\text{O}_r\text{A}_g$. Además, la capa de revestimiento se puede encontrar en el 90% al 100% de la superficie del material de $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{M}'_e\text{O}_r\text{A}_g$.

En otras realizaciones, el material activo positivo comprende uno o más de fosfatos que contienen litio con estructura de olivino y compuestos modificados de los mismos. Como un ejemplo específico, los fosfatos que contienen litio con estructura de olivino pueden comprender, pero no estar limitados a uno o más de fosfato de litio-hierro, un compuesto de fosfato de litio-hierro con carbono, fosfato de litio-manganeso, un compuesto de fosfato de litio-manganeso con carbono. Preferiblemente, los fosfatos que contienen litio con estructura de olivino comprenden uno o más de fosfato de litio-hierro, un compuesto de fosfato de litio-hierro con carbono.

El compuesto de fosfato de litio-hierro con carbono puede ser uno o más de un compuesto revestido y un compuesto incrustado. El compuesto revestido significa que al menos parte de la superficie de partículas de fosfato de litio-hierro tiene una capa de revestimiento de carbono. Por ejemplo, la capa de revestimiento de carbono está revestida del 80% al 100% (tal como del 90% al 100%) de la superficie de partículas de litio-hierro-fosfato. La capa de revestimiento de carbono puede comprender uno o más de grafito, carbono duro, carbono blando, negro de humo, coque y similares. El compuesto incrustado significa que el carbonato de litio-hierro se dispersa en un portador de carbono. El portador de carbono puede comprender uno o más de grafito, carbono duro, carbono blando, negro de humo, coque y similares.

El compuesto de fosfato de litio-manganeso con carbono puede ser uno o más de un compuesto revestido y un compuesto incrustado. El compuesto revestido significa que al menos parte de la superficie de partículas de litio-manganeso-fosfato tiene una capa de revestimiento de carbono. Por ejemplo, la capa de revestimiento de carbono se reviste del 80% al 100% (tal como del 90% al 100%) de la superficie de partículas de fosfato de litio-manganeso. La capa de revestimiento de carbono puede comprender uno o más de grafito, carbono duro, carbono blando, negro de humo, coque y similares. El compuesto incrustado significa que el carbonato de litio-manganeso se dispersa en un portador de carbono. El portador de carbono puede comprender uno o más de grafito, carbono duro, carbono blando, negro de humo, coque y similares.

En algunas realizaciones, la película de electrodo positivo puede comprender también un aglutinante opcional. El tipo de aglutinante no está específicamente limitado, y los expertos en la técnica lo pueden elegir según las necesidades reales. Como ejemplo, el aglutinante que se usa para la película de electrodo positivo puede comprender uno o más del fluoruro de polivinilideno (PVDF) y el politetrafluoroetileno (PTFE).

En algunas realizaciones, la película de electrodo positivo puede comprender también un agente conductor opcional. El tipo de agente conductor no está específicamente limitado, y los expertos en la técnica lo pueden elegir según las necesidades reales. Como ejemplo, el agente conductor que se usa para la película de electrodo positivo puede comprender uno o más de grafito, carbono superconductor, negro de acetileno, negro de humo, negro Ketjen, puntos de carbono, nanotubos de carbono, grafeno y nanofibras de carbono.

[Placa de electrodo negativo]

La placa de electrodo negativo comprende un colector de corriente de electrodo negativo y una película de electrodo negativo, dispuesta en al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo. Como ejemplo, el colector de corriente de electrodo negativo tiene dos superficies opuestas en la dirección de su grosor, y la película de electrodo negativo está estratificada en cualquiera o ambas de las dos superficies del colector de corriente de electrodo negativo.

El colector de corriente de electrodo negativo puede adoptar materiales con buena conductividad y resistencia mecánica, sirviendo como conductor de electricidad y colector de corriente. En algunas realizaciones, el colector de corriente de electrodo negativo puede adoptar una lámina de cobre.

La película de electrodo negativo comprende un material activo negativo, que comprende un primer material y un segundo material; comprendiendo el primer material grafito artificial y comprendiendo el segundo material grafito natural. Se ha encontrado de modo sorprendente que, cuando la resistencia R de la placa de electrodo negativo está controlada además en un cierto intervalo, la placa de electrodo negativo puede tener una mayor densidad de energía y un rendimiento de transmisión de iones activos eficazmente mejorado, de modo que la batería secundaria que lo adopta puede tener un rendimiento energético aumentado a baja temperatura, al tiempo que tiene una mayor densidad de energía. Más preferiblemente, la batería secundaria puede tener además una menor expansión cíclica a alta temperatura y un mayor rendimiento de almacenamiento a alta temperatura al mismo tiempo.

Aún más, un estudio realizado por los inventores indica que, cuando el material activo positivo de la placa de electrodo positivo comprende uno o más de óxidos de metales de transición de litio en capas y compuestos modificados de los mismos, la resistencia R de la placa de electrodo negativo de la presente invención satisface: $8,5 \text{ m}\Omega \leq R \leq 12,0 \text{ m}\Omega$.

Cuando el material activo positivo comprende uno o más de óxidos de metales de transición de litio en capas y compuestos modificados de los mismos, el material activo negativo comprende grafito artificial y grafito natural, ambos, y la resistencia R de la placa de electrodo negativo satisface: $6,0 \text{ m}\Omega \leq R \leq 12,0 \text{ m}\Omega$, pudiéndose formar una coordinación eficaz entre el material activo positivo y el material activo negativo a fin de utilizar suficientemente el efecto sinérgico de sus ventajas, lo que permite que la batería tenga una mayor densidad de energía, y puede mejorar también la cohesión y la adherencia del electrodo negativo, reducir la expansión del electrodo negativo durante el ciclo de la batería y mejorar más la capacidad de difusión en fase sólida de los iones activos en el electrodo negativo. Así, se puede mejorar más el rendimiento de transmisión de los iones activos entre los electrodos positivo y negativo. Además, mientras las partículas del material activo negativo están en contacto estrecho, se forma también una red de poros adecuada para la infiltración de electrolito, mejorando más por ello el rendimiento del transporte de iones activos. Por lo tanto, se mejora significativamente el rendimiento cinético de la batería, el electrodo negativo puede aceptar rápidamente los iones activos desde el electrodo positivo, incluso en un entorno a baja temperatura, mejorando por ello el rendimiento energético a baja temperatura de la batería secundaria. Además, la batería secundaria es adecuada para ser cargada y descargada a un alto régimen y tiene una probabilidad significativamente reducida de precipitación de litio desde el electrodo negativo cuando se carga a un alto régimen, y la batería secundaria tiene también un mayor rendimiento de seguridad.

Además, cuando el material activo positivo comprende uno o más de óxidos de metales de transición de litio en capas y compuestos modificados de los mismos, la placa de electrodo positivo puede tener una mayor densidad superficial (por ejemplo, desde 14 mg/cm^2 hasta 20 mg/cm^2) y una mayor densidad compactada (por ejemplo, desde $3,3 \text{ g/cm}^3$ hasta $3,5 \text{ g/cm}^3$) para hacer que la batería tenga una mayor densidad de energía.

En estas realizaciones, preferiblemente, $7,0 \text{ m}\Omega \leq R \leq 11,0 \text{ m}\Omega$. Más preferiblemente, $8,0 \text{ m}\Omega \leq R \leq 10,0 \text{ m}\Omega$. Por ejemplo, la resistencia R de la placa de electrodo negativo puede ser $8 \text{ m}\Omega$, $8,5 \text{ m}\Omega$, $9 \text{ m}\Omega$, $9,5 \text{ m}\Omega$, $9,8 \text{ m}\Omega$, $10 \text{ m}\Omega$, $10,5 \text{ m}\Omega$, $11 \text{ m}\Omega$ o $12 \text{ m}\Omega$. La resistencia R de la placa de electrodo negativo en un intervalo apropiado puede reducir más la expansión cíclica a alta temperatura de la batería y mejorar el rendimiento energético a baja temperatura de la batería.

En estas realizaciones, preferiblemente, el material activo positivo comprende uno o más de óxido de litio-níquel-cobalto-manganeso, óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio y compuestos modificados de los mismos. Como tales, se pueden conseguir bien los efectos anteriores.

Un estudio adicional realizado por los inventores indica que, cuando el material activo positivo comprende uno o más de óxido de litio-níquel-cobalto-manganeso, óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio y compuestos modificados de los mismos, el material activo negativo comprende grafito artificial y grafito natural, ambos, y la resistencia R de la placa de electrodo negativo satisface: $6,0 \text{ m}\Omega \leq R \leq 12,0 \text{ m}\Omega$, pudiéndose mejorar más el rendimiento de la batería si el material activo negativo satisface adicionalmente una o más de las siguientes condiciones.

En algunas realizaciones preferidas, el grafito natural puede constituir desde el 10% hasta el 50% en masa del material activo negativo, preferiblemente, desde el 15% hasta el 30% en masa, más preferiblemente, desde el 15% hasta el 25% en masa, de manera especialmente preferible, desde el 18% hasta el 22% en masa, tal como el 19%, el 20% y el 21% en masa. Cuando el material activo negativo comprende una cantidad apropiada de grafito natural, el material activo negativo puede tener una mayor capacidad en gramos, especialmente, la fuerza de adherencia entre las partículas del material activo negativo y la fuerza de adherencia entre el material activo negativo y el colector de corriente de electrodo negativo se puede mejorar para permitir que la placa de electrodo negativo tenga una mayor fuerza de cohesión y de adherencia, y reducir las reacciones secundarias en la superficie del electrodo negativo, reduciendo más por ello la expansión cíclica de la batería. También, se pueden mejorar más el rendimiento cíclico a alta temperatura y el rendimiento de seguridad de la batería.

En algunas realizaciones preferidas, la resistividad en polvo del grafito natural bajo una presión de 8 MPa puede ser desde $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ hasta $14 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, preferiblemente, desde $11 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ hasta $13 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$; tal como $10,5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, $11,5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, $12,0 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, $12,5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, $13,0 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, $13,5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ o $13,8 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$. La resistividad en polvo del grafito natural en un intervalo apropiado puede mejorar más el rendimiento del transporte de iones activos y la conductividad electrónica del electrodo negativo durante el proceso de carga y descarga, mejorando por ello el rendimiento energético, la densidad de energía y el rendimiento cíclico de la batería.

En algunas realizaciones preferidas, la resistividad en polvo del grafito artificial bajo una presión de 8 MPa es desde $11 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ hasta $16 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, más preferiblemente, desde $13 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ hasta $15 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$; tal como $12,0 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, $13,0 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, $13,5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, $14,0 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, $14,3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ o $14,6 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$. La resistividad en polvo del grafito artificial en el intervalo apropiado puede mejorar más el rendimiento del transporte de iones activos y la conductividad electrónica de la placa de electrodo negativo durante el proceso de carga y descarga, mejorando por ello el rendimiento energético, la densidad de energía y el rendimiento cíclico de la batería.

En algunas realizaciones preferidas, el tamaño de partícula medio en volumen $Dv50$ del material activo negativo puede ser desde $10 \text{ }\mu\text{m}$ hasta $18 \text{ }\mu\text{m}$, preferiblemente, desde $11 \text{ }\mu\text{m}$ hasta $15 \text{ }\mu\text{m}$, más preferiblemente, desde $12 \text{ }\mu\text{m}$ hasta $14 \text{ }\mu\text{m}$. Cuanto menor es el $Dv50$ del material activo negativo, menor es la resistividad en polvo, y se puede reducir más la resistencia de la placa de electrodo negativo. Y cuanto menor es el $Dv50$ del material activo negativo, se puede

aumentar más el régimen de migración de iones en la placa de electrodo negativo. El Dv50 del material activo negativo es apropiado, de modo que el material activo negativo tiene una menor resistividad en polvo y un mayor régimen de migración de iones. Al mismo tiempo, se puede aumentar también la capacidad en gramos del material activo negativo y reducir la reacción secundaria del electrolito en la superficie del material, haciendo por ello que la batería tenga al mismo tiempo un rendimiento energético, un rendimiento cíclico y una densidad de energía mayores.

Los inventores encontraron también que, cuando el material activo positivo comprende uno o más de óxido de litio-níquel-cobalto-manganeso, óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio y compuestos modificados de los mismos, el material activo negativo comprende grafito artificial y grafito natural, la resistencia R de la placa de electrodo negativo está en un intervalo específico y el Dv50 del material activo negativo está en el intervalo anterior, la batería puede tener también un mayor régimen de retención de capacidad durante el almacenamiento a alta temperatura, y se mejora el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura.

A fin de hacer que el Dv50 del material activo negativo esté en el intervalo dado anteriormente, en algunas realizaciones, el tamaño de partícula medio en volumen Dv50 del grafito natural puede ser desde 10 μm hasta 16 μm , preferiblemente, desde 10 μm hasta 14 μm , más preferiblemente, desde 11 μm hasta 13 μm . El diámetro de partícula medio en volumen Dv50 del grafito artificial puede ser desde 12 μm hasta 19 μm , preferiblemente, desde 12 μm hasta 16 μm y, más preferiblemente, desde 13 μm hasta 15 μm .

En algunas realizaciones preferidas, el material activo negativo puede tener un grado de grafitización desde el 92% hasta el 96%, preferiblemente, desde el 93% hasta el 95%. Cuando el grado de grafitización del material activo negativo está en un intervalo apropiado, puede tener una resistividad en polvo más pequeña para reducir la resistencia de la placa de electrodo negativo y tener una separación entre capas adecuada para la intercalación y desintercalación de iones, mejorando más por ello el rendimiento energético de la batería. Además, la placa de electrodo negativo que adopta el material activo negativo tiene también una mayor fuerza de cohesión y de adherencia, reduciendo más por ello la expansión cíclica de la batería.

Los inventores encontraron que, cuando el material activo positivo comprende uno o más de óxido de litio-níquel-cobalto-manganeso, óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio y compuestos modificados de los mismos, el material activo negativo comprende grafito artificial y grafito natural, la resistencia R de la placa de electrodo negativo está en un cierto intervalo y el grado de grafitización del material activo negativo está en el intervalo anterior, se puede mejorar más el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura de la batería.

A fin de hacer que el grado de grafitización del material activo negativo esté en el intervalo anterior, en algunas realizaciones, el grado de grafitización del grafito natural puede ser desde el 95% hasta el 98,5%, preferiblemente, desde el 96% hasta el 98%, más preferiblemente, desde el 96,5% hasta el 97,6%; el grado de grafitización del grafito artificial puede ser desde el 90% hasta el 97,5%, preferiblemente, desde el 91% hasta el 95%, más preferiblemente, desde el 92% hasta el 93,5%.

En algunas realizaciones preferidas, la densidad superficial de la película de electrodo negativo era desde 10 mg/cm^2 hasta 13 mg/cm^2 , preferiblemente, desde 10,5 mg/cm^2 hasta 11,5 mg/cm^2 . Cuando el material activo positivo comprende uno o más de óxido de litio-níquel-cobalto-manganeso, óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio y compuestos modificados de los mismos, el material activo negativo comprende grafito artificial y grafito natural, la resistencia R de la placa de electrodo negativo está en el intervalo especificado y la densidad superficial de la película de electrodo negativo está en el intervalo dado, la batería puede obtener una mayor densidad de energía y tener también un mejor rendimiento de transmisión de iones activos y electrones, mejorando más por ello el rendimiento cinético de la batería. Además, cuando la batería satisface el diseño anterior, se pueden reducir la polarización y las reacciones secundarias, mejorando más por ello el rendimiento cíclico de la batería.

En algunas realizaciones preferidas, la densidad compactada de la película de electrodo negativo es desde 1,6 g/cm^3 hasta 1,8 g/cm^3 , preferiblemente, desde 1,65 g/cm^3 hasta 1,75 g/cm^3 y, de manera especialmente preferible, desde 1,68 g/cm^3 hasta 1,73 g/cm^3 . Cuando el material activo positivo es uno o más de óxido de litio-níquel-cobalto-manganeso, óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio y compuestos modificados de los mismos, el material activo negativo comprende grafito artificial y grafito natural, la resistencia R de la placa de electrodo negativo está en un cierto intervalo y la densidad compactada de la película de electrodo negativo está en el intervalo dado, se puede garantizar que la batería obtiene una mayor densidad de energía; al mismo tiempo, el contacto estrecho entre las partículas del material activo negativo puede reducir eficazmente la resistencia de la membrana de electrodo negativo, mejorando más por ello el rendimiento energético de la batería. Además, una densidad compactada apropiada puede mantener también la integridad estructural de las partículas del material activo negativo, lo que es conducente a mejorar la potencia de cohesión y de adherencia de la placa de electrodo negativo y reducir la expansión y las reacciones secundarias durante el proceso cíclico de la batería, aumentando más por ello la duración cíclica y el rendimiento de seguridad de la batería.

Un estudio adicional realizado por los inventores indica que, cuando el material activo positivo de la placa de electrodo positivo comprende uno o más de fosfatos que contienen litio con estructura de olivino y compuestos modificados de los mismos, la resistencia R de la placa de electrodo negativo satisface: $3,0 \text{ m}\Omega \leq R \leq 7,0 \text{ m}\Omega$.

Cuando el material activo positivo comprende uno o más de fosfatos que contienen litio con estructura de olivino y compuestos modificados de los mismos, el material activo negativo comprende grafito artificial y grafito natural, ambos, y la resistencia R de la placa de electrodo negativo satisface: $3,0 \text{ m}\Omega \leq R \leq 7,0 \text{ m}\Omega$, puede formarse una coordinación eficaz entre el material activo positivo y el material activo negativo a fin de utilizar suficientemente el efecto sinérgico de sus ventajas, lo que permite que la batería tenga una mayor densidad de energía, y puede mejorar también la cohesión y la adherencia del electrodo negativo, reducirse la expansión del electrodo negativo durante el ciclo de la batería y mejorar más la capacidad de difusión en fase sólida de los iones activos en el electrodo negativo, mejorando más por lo tanto el rendimiento de transmisión de iones activos entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. Por lo tanto, se mejora más el rendimiento cinético de la batería y el electrodo negativo puede aceptar rápidamente los iones activos desde el electrodo positivo, incluso en un entorno a baja temperatura, mejorando por ello el rendimiento energético a baja temperatura de la batería secundaria. Además, la batería secundaria es adecuada para ser cargada y descargada a un alto régimen y tiene una probabilidad significativamente reducida de precipitación de litio desde el electrodo negativo cuando se carga a un alto régimen.

En estas realizaciones, preferiblemente, $4,0 \text{ m}\Omega \leq R \leq 6,0 \text{ m}\Omega$, por ejemplo, R es $4,2 \text{ m}\Omega$, $4,5 \text{ m}\Omega$, $4,6 \text{ m}\Omega$, $4,7 \text{ m}\Omega$, $4,8 \text{ m}\Omega$, $5,0 \text{ m}\Omega$, $5,3 \text{ m}\Omega$, $5,5 \text{ m}\Omega$. La resistencia R de la placa de electrodo negativo en un intervalo apropiado puede mejorar más el rendimiento energético a baja temperatura y el rendimiento cíclico a alta temperatura de la batería.

En estas realizaciones, preferiblemente, el material activo positivo comprende uno o más de fosfato de litio-hierro, un compuesto de fosfato de litio-hierro con carbono y compuestos modificados de los mismos. Como tales, se pueden conseguir bien los efectos anteriores.

Los inventores encontraron además que, cuando el material activo positivo comprende uno o más de fosfato de litio-hierro, un compuesto de fosfato de litio-hierro con carbono y compuestos modificados de los mismos, el material activo negativo comprende grafito artificial y grafito natural, ambos, y la placa de electrodo negativo tiene una resistencia R que satisface: $3,0 \text{ m}\Omega \leq R \leq 7,0 \text{ m}\Omega$, el rendimiento de la batería se puede mejorar más si el material activo negativo satisface además una o más de las siguientes condiciones.

En algunas realizaciones preferidas, el grafito natural puede constituir desde el 10% hasta el 50% en masa del material activo negativo, preferiblemente, desde el 15% hasta el 50% en masa, más preferiblemente, desde el 35% hasta el 50% en masa, por ejemplo, el 20%, el 30%, el 35%, el 40%, el 42%, el 45%, el 48% o el 50% en masa. Cuando el material activo negativo comprende una cantidad apropiada de grafito natural, se puede reducir la resistencia de película de la placa de electrodo negativo, mejorando por ello la resistencia interna del núcleo de la batería. Al mismo tiempo, se mejoran más el rendimiento del transporte de iones y la densidad de energía de la placa de electrodo negativo. Por lo tanto, la batería puede tener simultáneamente un rendimiento energético a baja temperatura, una densidad de energía y un rendimiento cíclico a alta temperatura mayores.

En algunas realizaciones preferidas, la resistividad en polvo del grafito natural bajo una presión de 8 MPa puede ser desde $8 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ hasta $12 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, preferiblemente, desde $9,0 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ hasta $11 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$. La resistividad en polvo del grafito natural en un intervalo apropiado puede mejorar más el rendimiento del transporte de iones activos y la conductividad electrónica de la placa de electrodo negativo durante el proceso de carga y descarga, mejorando por ello el rendimiento energético, la densidad de energía y el rendimiento cíclico de la batería.

En algunas realizaciones preferidas, la resistividad en polvo del grafito artificial bajo una presión de 8 MPa puede ser desde $15 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ hasta $20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, preferiblemente, desde $16 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ hasta $18 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$. La resistividad en polvo del grafito artificial en un intervalo apropiado puede mejorar más el rendimiento del transporte de iones activos y la conductividad electrónica de la placa de electrodo negativo durante el proceso de carga y descarga, mejorando por ello el rendimiento energético, la densidad de energía y el rendimiento cíclico de la batería.

En algunas realizaciones preferidas, el diámetro de partícula medio en volumen $Dv50$ del material activo negativo puede ser desde $15 \mu\text{m}$ hasta $19 \mu\text{m}$, preferiblemente, desde $16 \mu\text{m}$ hasta $18 \mu\text{m}$. El $Dv50$ del material activo negativo es apropiado, de modo que tiene una menor resistividad en polvo y un mayor régimen de migración de iones de litio, mientras que aumenta también la capacidad en gramos del material activo negativo y se reduce la reacción secundaria del electrolito en la superficie del material, mejorando por ello el rendimiento energético, el rendimiento cíclico y la densidad de energía de la batería.

Los inventores encontraron también que, cuando el material activo positivo comprende uno o más de fosfato de litio-hierro, un material compuesto de fosfato de litio-hierro y carbono y compuestos modificados de los mismos, el material activo negativo comprende grafito artificial y grafito natural, la resistencia R está en un intervalo específico y el $Dv50$ del material activo negativo está en el intervalo anterior, la batería puede tener también un mayor régimen de retención de capacidad durante el almacenamiento a alta temperatura, y se puede mejorar el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura.

A fin de hacer que el $Dv50$ del material activo negativo esté en el intervalo anteriormente mencionado, en algunas realizaciones, el tamaño de partícula medio en volumen $Dv50$ del grafito natural puede ser desde $15 \mu\text{m}$ hasta $20 \mu\text{m}$, preferiblemente, desde $15 \mu\text{m}$ hasta $19 \mu\text{m}$, más preferiblemente, desde $16 \mu\text{m}$ hasta $18 \mu\text{m}$. El diámetro de partícula

medio en volumen Dv50 del grafito artificial puede ser desde 14 μm hasta 19 μm , preferiblemente, desde 14 μm hasta 18 μm y, más preferiblemente, desde 15 μm hasta 17 μm .

En algunas realizaciones preferidas, el material activo negativo tiene un grado de grafitización desde el 92% hasta el 95%, preferiblemente, desde el 93% hasta el 94%. Cuando el grado de grafitización del material activo negativo está en un intervalo apropiado, puede tener una resistividad en polvo adecuada, que es beneficiosa para hacer que la resistencia de la placa de electrodo negativo esté en el intervalo dado en la presente solicitud y, al mismo tiempo, tenga una separación entre capas adecuada para la intercalación y desintercalación de iones, mejorando más por ello el rendimiento energético de la batería. Además, la placa de electrodo negativo que adopta el material activo negativo tiene también mayor cohesión y adherencia, pudiéndose reducir la expansión de la batería durante el ciclo, mejorando más por ello el rendimiento cíclico de la batería.

Los inventores encontraron también que, cuando el material activo positivo comprende uno o más de fosfato de litio-hierro, un material compuesto de fosfato de litio-hierro y carbono y compuestos modificados de los mismos, el material activo negativo comprende grafito artificial y grafito natural, la resistencia R está en un intervalo específico y el grado de grafitización del material activo negativo está en el intervalo anterior, se puede mejorar también el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura de la batería.

A fin de hacer que el grado de grafitización del material activo negativo esté en el intervalo anteriormente mencionado, en algunas realizaciones, el grado de grafitización del grafito natural puede ser desde el 95% hasta el 98,5%, preferiblemente, desde el 95% hasta el 98%, más preferiblemente, desde el 96% hasta el 97%. El grado de grafitización del grafito artificial puede ser desde el 89% hasta el 95%, preferiblemente, desde el 90% hasta el 95% y, más preferiblemente, desde el 91% hasta el 93%.

En algunas realizaciones preferidas, la densidad superficial de la película de electrodo negativo puede ser desde 7 mg/cm^2 hasta 10 mg/cm^2 , preferiblemente, desde 7 mg/cm^2 hasta 8 mg/cm^2 . Cuando el material positivo comprende uno o más de fosfato de litio-hierro, un material compuesto de fosfato de litio-hierro y carbono y compuestos modificados de los mismos, el material activo negativo comprende grafito artificial y grafito natural, la resistencia R de la placa de electrodo negativo está en un intervalo específico y la densidad superficial de la película de electrodo negativo está en el intervalo dado, la batería puede tener una mayor densidad de energía. Al mismo tiempo, la batería tiene también un mejor rendimiento de transporte de iones y electrones activos, mejorando más por ello el rendimiento energético de la batería. Además, cuando la batería cumple el diseño anteriormente mencionado, se pueden reducir la polarización y las reacciones secundarias, mejorando más por ello el rendimiento cíclico de la batería.

En algunas realizaciones preferidas, la densidad compactada de la película de electrodo negativo puede ser desde 1,5 g/cm^3 hasta 1,7 g/cm^3 , preferiblemente, desde 1,55 g/cm^3 hasta 1,65 g/cm^3 , más preferiblemente, desde 1,55 g/cm^3 hasta 1,6 g/cm^3 . Cuando el material positivo comprende uno o más de fosfato de litio-hierro, un material compuesto de fosfato de litio-hierro y carbono y compuestos modificados de los mismos, el material activo negativo comprende grafito artificial y grafito natural, la resistencia R de la placa de electrodo negativo está en un intervalo específico y la densidad compactada de la película de electrodo negativo está en el intervalo dado, se puede garantizar que la batería tiene una mayor densidad de energía. Al mismo tiempo, el contacto estrecho entre las partículas del material activo negativo puede reducir eficazmente la resistencia de la película de electrodo negativo, mejorando más por ello el rendimiento energético de la batería. Además, la densidad compactada apropiada puede proteger también la integridad de la estructura de partículas del material activo negativo, que es beneficioso para mejorar la cohesión y la adherencia de la placa de electrodo negativo, reduciendo la expansión y las reacciones secundarias durante el ciclo de la batería, mejorando más por ello la duración cíclica y el rendimiento de seguridad de la batería.

En la presente solicitud, una placa de electrodo negativo que satisface la resistencia R hace referencia a una placa de electrodo negativo con una película de electrodo negativo al menos en una superficie del colector de corriente de electrodo negativo, en particular, una placa de electrodo negativo con una película de electrodo negativo en dos superficies opuestas del colector de corriente de electrodo negativo. Uno o más del tipo del primer material, del tipo del segundo material, de la relación del primer material respecto al segundo material, de la proporción de grafito natural, de la densidad compactada de la película de electrodo negativo, del tipo de agente conductor y del contenido del agente conductor se pueden ajustar para hacer que la resistencia R de la placa de electrodo negativo esté en el intervalo requerido. La selección del primer material y del segundo material puede incluir independientemente, pero no está limitada a uno o más de su composición, su resistividad en polvo, su grado de grafitización, su distribución de tamaños de partícula, su modificación de revestimiento superficial y similares.

En cualquier placa de electrodo negativo de la presente solicitud, opcionalmente, el material activo negativo puede incluir además uno o más de carbono duro, carbono blando, materiales a base de silicio y materiales a base de estaño. El material a base de silicio se puede seleccionar de uno o más de silicio elemental, óxido de silicio, compuesto de silicio y carbono y aleación de silicio. El material a base de estaño se puede seleccionar de uno o más de estaño elemental, compuesto de óxido de estaño y aleación de estaño.

En cualquier placa de electrodo negativo de la presente solicitud, preferiblemente, dos cualesquiera de las zonas circulares con la misma área en la placa de electrodo negativo se indican, respectivamente, como la primera zona y la segunda zona, siendo 20 cm la distancia entre el centro de la primera zona y la segunda zona, y la resistencia R₁

de la placa de electrodo de la primera zona y la resistencia R_2 de la placa de electrodo de la segunda zona satisfacen:
 $|R_1 - R_2| \leq 3$. La diferencia de resistencia entre dos cualesquiera de las áreas circulares con la misma área y una distancia al centro de 20 cm en la placa de electrodo negativo es pequeña, indicando que la fluctuación de resistencia de la placa de electrodo negativo es pequeña, es decir, la uniformidad de la dispersión del primer material y del segundo material en la película de electrodo negativo es mejor. Se pueden mejorar la densidad compactada, la estabilidad cíclica y la uniformidad de la distribución de electrolito en cada posición de la placa de electrodo negativo, de modo que el rendimiento del transporte de iones activos y el rendimiento de conductividad electrónica en posiciones diferentes en la placa de electrodo negativo están básicamente al mismo nivel, de modo que se mejoran la totalidad de la capacidad, la duración cíclica y de almacenamiento y el rendimiento cinético en cada posición de la placa de electrodo negativo. La consistencia global de la placa de electrodo negativo es buena, lo que puede mejorar más la densidad de energía, el rendimiento a alta temperatura y el rendimiento energético a baja temperatura de la batería secundaria. Preferiblemente, $|R_1 - R_2| \leq 1$.

En algunas realizaciones, la película de electrodo negativo puede incluir también un aglutinante. Como ejemplo, el aglutinante que se usa para la película de electrodo negativo puede ser uno o más seleccionados de ácido poliacrílico (PAA), poliácido de sodio (PAAS), poliácridamida (PAM), alcohol de polivinilo (PVA), caucho de estireno y butadieno (SBR), alginato de sodio (SA), ácido polimetilacrílico (PMAA) y carboximetilquitosano (CMCS).

En algunas realizaciones, la película de electrodo negativo puede incluir opcionalmente un espesante. Como ejemplo, el espesante puede ser carboximetilcelulosa de sodio (CMC-Na).

En algunas realizaciones, la película de electrodo negativo puede incluir opcionalmente un agente conductor. Como ejemplo, el agente conductor para la película de electrodo negativo puede ser uno o más seleccionados de carbono superconductor, negro de acetileno, negro de humo, negro Ketjen, puntos de carbono, nanotubos de carbono, grafeno y nanofibras de carbono.

En la presente solicitud, la resistencia R de la placa de electrodo negativo tiene un significado bien conocido en la técnica, y se puede ensayar mediante un método conocido en la técnica. Por ejemplo, un dispositivo de ensayo multifunción BER1300 de resistencia de placas de electrodo se usa para el ensayo. En primer lugar, se corta la placa de electrodo negativo en una muestra de ensayo de un cierto tamaño; se encienden el ohmímetro, el suministro de energía a la pantalla de presión y el ordenador, se abre la válvula de aire y se limpian las sondas de cobre superior e inferior con papel sin polvo empapado en alcohol. Se hace clic en el software informático para que se ejecute, se seleccionan la lumbrera, la presión y el modo de ensayo, entonces, se introduce el área de ensayo del terminal: 154,02 mm², se coloca la placa de electrodo de ensayo entre las dos sondas y se hace clic en el botón de ejecución del software para comenzar el ensayo. Los resultados de ensayo se registran después del ensayo. A fin de asegurar la precisión de los resultados de ensayo, se pueden considerar al mismo tiempo 5 grupos de muestras a ensayar, y se puede calcular el valor medio de estos 5 grupos de muestras a ensayar.

Haciendo referencia al método de ensayo de la resistencia R , se ensayan las resistencias R_1 y R_2 respectivas de dos cualesquiera de las zonas circulares con la misma área y 20 cm de distancia al centro en la placa de electrodo negativo, y se calcula la diferencia de resistencia $|R_1 - R_2|$.

La resistividad en polvo del grafito natural y del grafito artificial bajo una presión de 8 MPa tiene un significado conocido en la técnica, y se puede ensayar mediante un método conocido en la técnica. Por ejemplo, se puede usar el medidor PRCD1100 de resistividad en polvo para el ensayo, haciendo referencia al estándar nacional GB/T30835-2014.

La densidad superficial de la película de electrodo negativo tiene el significado conocido en la técnica, y se puede medir mediante métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, coger la placa de electrodo negativo sometida a un revestimiento por un único lado y un prensado en frío (si la placa de electrodo se somete a un revestimiento por ambos lados, se puede limpiar en primer lugar un lado de la película de electrodo negativo), cortarla en discos pequeños con un área de S_1 y conseguir el peso registrado como M_1 . Entonces, se limpia la película de electrodo negativo de la placa de electrodo negativo pesada y el colector de corriente de electrodo negativo se pesa y se registra como M_0 . La densidad superficial de la película de electrodo negativo se determina como: (peso de la placa de electrodo negativo M_1 - peso del colector de corriente de electrodo negativo M_0)/ S_1 .

La densidad compactada de la película de electrodo negativo tiene el significado conocido en la técnica, y se puede medir mediante métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, coger la placa de electrodo negativo sometida a un revestimiento por un único lado y un prensado en frío (si la placa de electrodo se somete a un revestimiento por ambos lados, se puede limpiar en primer lugar un lado de la película de electrodo negativo), medir el grosor de la película de electrodo negativo y determinar la densidad superficial de la película de electrodo negativo según el método de medición anterior. La densidad compactada de la película de electrodo negativo = la densidad superficial de la película de electrodo negativo/el grosor de la película de electrodo negativo.

El D_{v50} del material activo negativo tiene el significado conocido en la técnica, y se puede medir mediante métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, el D_{v50} se puede medir mediante un analizador láser de tamaños de partícula (tal como, Malvern Master Size 3000) con referencia al GB/T 19077.1-2016. La definición física del D_{v50} es el tamaño de partícula en el que el material alcanza un 50% del porcentaje de distribución del volumen acumulativo.

El grado de grafitización tiene el significado conocido en la técnica, y se puede medir mediante métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, se puede medir mediante un difractómetro de rayos X (tal como, Bruker D8 Discover). Se puede medir d_{002} con referencia al JIS K 0131-1996 y JB/T 4220-2011 y, entonces, el grado de grafitización se calcula según la fórmula: $G = (0,344 - d_{002}) / (0,344 - 0,3354) \times 100\%$, donde d_{002} es una separación entre capas en nanómetros en la estructura cristalina del grafito. En el análisis con difractómetro de rayos X, se usa un rayo $\text{CuK}\alpha$ como fuente de radiación; la longitud de onda λ del rayo es 1,5418 Å, el ángulo de exploración 2θ es desde 20° hasta 80° y el régimen de exploración es $4^\circ/\text{min}$.

[Electrolito]

Los electrolitos actúan como iones conductores entre la placa de electrodo positivo y la placa de electrodo negativo. Esta solicitud no tiene ninguna restricción específica sobre el tipo de electrolito, que se puede seleccionar según los requisitos. Por ejemplo, los electrolitos pueden ser al menos uno seleccionado de un electrolito sólido y un electrolito líquido, es decir, una solución electrolítica.

En algunas realizaciones, la solución electrolítica se usa como un electrolito. La solución electrolítica incluye sales y disolventes de electrolito.

En algunas realizaciones, la sal de electrolito puede ser una o más seleccionadas de LiPF_6 (hexafluorofosfato de litio), LiBF_4 (tetrafluoroborato de litio), LiClO_4 (perclorato de litio), LiAsF_6 (hexafluoroarseniato de litio), LiFSI (difluorosulfimida de litio), LiTFSI (bistrifluorometanosulfonimida de litio), LiTFS (trifluorometanosulfonato de litio), LiDFOB (difluorooxalato de litio), LiBOB (bisoxalato de litio), LiPO_2F_2 (difluorofosfato de litio), LiDFOP (fosfato de difluorobisoxalato de litio) y LiTFOP (fosfato de tetrafluorooxalato de litio).

En algunas realizaciones, el disolvente orgánico puede ser uno o más seleccionados de carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dipropilo (DPC), carbonato de metilpropilo (MPC), carbonato de etilpropilo (EPC), carbonato de butileno (BC), carbonato de fluoroetileno (FEC), formiato de metilo (MF), acetato de metilo (MA), acetato de etilo (EA), acetato de propilo (PA), propionato de metilo (MP), propionato de etilo (EP), propionato de propilo (PP), butirato de metilo (MB), butirato de etilo (EB), 1,4-butilolactona (GBL), sulfolano (SF), sulfona de dimetilo (MSM), sulfona de metiletilo (EMS) y sulfona de dietilo (ESE).

En algunas realizaciones, además, la solución electrolítica puede incluir opcionalmente aditivos. Por ejemplo, los aditivos pueden incluir aditivos de formación de película de electrodo negativo, aditivos de formación de película de electrodo positivo y aditivos que pueden mejorar algunos rendimientos de la batería, tales como aditivos que mejoran el rendimiento de sobrecarga de la batería, aditivos que mejoran el rendimiento a alta temperatura de la batería y aditivos que mejoran el rendimiento a baja temperatura de la batería.

[Separador]

Las baterías secundarias que usan una solución electrolítica, así como algunas baterías secundarias que usan electrolitos sólidos, incluyen también un separador. El separador está dispuesto entre la placa de electrodo positivo y la placa de electrodo negativo, que actúa como aislamiento. Esta solicitud no tiene restricciones especiales sobre el tipo de separador, y se puede seleccionar cualquier separador de estructura porosa bien conocida con buena estabilidad química y mecánica. En algunas realizaciones, el material del separador se puede seleccionar de uno o más de fibra de vidrio, tela no tejida, polietileno, polipropileno y fluoruro de polivinilideno. El separador puede ser una película monocapa o una película compuesta multicapa. Cuando el separador es una película compuesta multicapa, los materiales de cada capa pueden ser los mismos o diferentes.

La presente solicitud no tiene limitación particular para la forma de la batería secundaria. La batería secundaria puede ser cilíndrica, cuadrada o de otra forma arbitraria. La figura 1 muestra una batería secundaria 5 con una estructura cuadrada, como ejemplo.

En algunas realizaciones, la batería secundaria puede incluir un embalaje exterior para embalar la placa de electrodo positivo, la placa de electrodo negativo y el electrolito.

En algunas realizaciones, el embalaje exterior de la batería secundaria puede ser una bolsa blanda, tal como una bolsa blanda de tipo bolsillo. El material de la bolsa blanda puede ser plástico, por ejemplo, puede incluir uno o más de polipropileno (PP), tereftalato de polibutileno (PBT), succinato de polibutileno (PBS) y similares. El embalaje exterior de la batería secundaria puede ser también una caja dura, tal como una caja de plástico duro, una caja de aluminio, una caja de acero y similares.

En algunas realizaciones, haciendo referencia a la figura 2, el embalaje exterior puede incluir una carcasa 51 y una placa de cubierta 53. La carcasa 51 puede incluir una placa inferior y unas placas laterales conectadas a la placa inferior, y la placa inferior y las placas laterales encierran una cavidad receptora. La carcasa 51 tiene una abertura que comunica con la cavidad receptora, y la placa de cubierta 53 puede cubrir la abertura para cerrar la cavidad receptora.

La placa de electrodo positivo, la placa de electrodo negativo y el separador pueden formar un conjunto de electrodos 52 por enrollamiento o apilamiento. El conjunto de electrodos 52 está embalado en la cavidad receptora. El electrolito puede adoptar una solución electrolítica, y la solución electrolítica se infiltra en el conjunto de electrodos 52. La batería secundaria 5 incluye uno o más conjuntos de electrodos 52, que se pueden ajustar según los requisitos.

- 5 En algunas realizaciones, las baterías secundarias se pueden montar como un módulo de batería, el módulo de batería puede incluir una pluralidad de baterías secundarias, y el número específico se puede ajustar según la aplicación y la capacidad del módulo de batería.

La figura 3 muestra un módulo de batería 4, como ejemplo. Haciendo referencia a la figura 3, en el módulo de batería 4, una pluralidad de baterías secundarias 5 pueden estar dispuestas secuencialmente en una dirección en longitud del módulo de batería 4. Por supuesto, pueden estar dispuestas también de otro modo cualquiera. Además, una pluralidad de baterías secundarias 5 pueden estar fijadas por elementos de sujeción.

Opcionalmente, el módulo de batería 4 puede incluir además un alojamiento que tiene un espacio receptor, y una pluralidad de baterías secundarias 5 se reciben en el espacio receptor.

- 15 En algunas realizaciones, el módulo de batería anteriormente mencionado se puede montar también como un grupo de baterías, y el número de módulos de batería incluidos en el grupo de baterías se puede ajustar según la aplicación y la capacidad del grupo de baterías.

Las figuras 4 y 5 muestran un grupo de baterías 1, como ejemplo. Haciendo referencia a las figuras 4 y 5, el grupo de baterías 1 puede incluir una caja de batería y una pluralidad de módulos de batería 4 dispuestos en la caja de batería. La caja de batería incluye un cuerpo superior de caja 2 y un cuerpo inferior de caja 3. El cuerpo superior de caja 2 puede cubrir el cuerpo inferior de caja 3 para formar un espacio cerrado a fin de recibir los módulos de batería 4. Una pluralidad de módulos de batería 4 pueden estar dispuestos de cualquier manera en la caja de batería.

Un estudio adicional realizado por los inventores indica que, regulando coordinadamente la placa de electrodo negativo en combinación con el material activo positivo adoptado en la batería, puede permitirse que la batería secundaria tenga mejor rendimiento.

25 [Preparación]

El método de preparación de la batería secundaria puede incluir la etapa de montar la placa de electrodo negativo, la placa de electrodo positivo y el electrolito como una batería secundaria. En algunas realizaciones, la placa de electrodo positivo, el separador y la placa de electrodo negativo se enrollan o se apilan en un orden en el que el separador está dispuesto entre la placa de electrodo positivo y la placa de electrodo negativo para servir como un aislamiento, obteniendo por ello un conjunto de electrodos, es decir, un núcleo de batería; y el conjunto de electrodos de la batería se coloca en un embalaje exterior, inyectado con la solución electrolítica, y se sella para preparar la batería secundaria.

En algunas realizaciones, la preparación de la batería secundaria puede incluir también las etapas de preparar una placa de electrodo positivo. Como ejemplo, la placa de electrodo positivo se puede obtener dispersando un material activo positivo, un agente conductor y un aglutinante en un disolvente (por ejemplo, N-metilpirrolidona, abreviado como NMP) para formar una suspensión uniforme de electrodo positivo; la suspensión de electrodo positivo se reviste sobre el colector de corriente de electrodo positivo, seguido por un secado y un prensado en frío, obteniendo por ello la placa de electrodo positivo.

En algunas realizaciones, la preparación de la batería secundaria puede incluir también las etapas de preparar una placa de electrodo negativo. Como ejemplo, la placa de electrodo negativo se puede obtener dispersando un material activo negativo, un aglutinante, un espesante opcional y un agente conductor opcional en un disolvente, donde el disolvente es agua desmineralizada, para formar una suspensión uniforme de electrodo negativo; la suspensión de electrodo negativo se reviste sobre el colector de corriente de electrodo negativo, seguido por un secado y un prensado en frío, obteniendo por ello la placa de electrodo negativo.

El segundo aspecto de la presente solicitud proporciona un aparato como se especifica en la reivindicación 15, incluyendo el aparato la batería secundaria según el primer aspecto de la presente solicitud. La batería secundaria se puede usar como fuente de energía del aparato y como unidad de almacenamiento de energía del aparato. El aparato puede ser, pero no está limitado a un dispositivo móvil (p. ej., un teléfono móvil, un ordenador portátil y similares), un vehículo eléctrico (p. ej., un vehículo eléctrico puro, un vehículo eléctrico híbrido, un vehículo eléctrico híbrido enchufable, una bicicleta eléctrica, un scooter eléctrico, un vehículo de golf eléctrico, un camión eléctrico y similares), un tren eléctrico, un barco, un satélite, un sistema de almacenamiento de energía y similares.

El aparato puede seleccionar la batería secundaria, el módulo de batería o el grupo de baterías según sus requisitos de uso.

La figura 6 muestra un aparato como ejemplo. El aparato es un vehículo eléctrico puro, un vehículo eléctrico híbrido o un vehículo eléctrico híbrido enchufable. A fin de cumplir los requisitos del aparato para una alta potencia y una alta densidad de energía de la batería secundaria, se puede usar un grupo de baterías o un módulo de batería.

Como otro ejemplo, el aparato puede ser un teléfono móvil, un ordenador de tipo tableta, un ordenador portátil y similares. Generalmente, se requiere que el aparato sea delgado y ligero, y la batería secundaria se puede usar como fuente de energía.

Ejemplos

- 5 Los siguientes ejemplos describen más específicamente el contenido divulgado en la presente solicitud, y estos ejemplos se usan solamente como descripción explicativa, porque diversos cambios y modificaciones dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas son obvios para los expertos en la técnica. A menos que se indique de otro modo, todas las partes, relaciones y porcentajes descritos en los siguientes ejemplos están basados en el peso, todos los reactivos que se usan en los ejemplos están disponibles comercialmente o sintetizados según métodos convencionales y se pueden usar directamente sin tratamiento adicional, y todos los instrumentos que se usan en los ejemplos están disponibles comercialmente.

Ejemplo 1

Placa de electrodo negativo

- 15 Un material activo negativo (75% en peso de grafito artificial y 25% en peso de grafito natural), un agente conductor Super P, un aglutinante SBR, un espesante CMC-Na en una relación de masa de 96,2:0,8:1,8:1,2 en una cantidad apropiada de agua desmineralizada para formar una suspensión uniforme de electrodo negativo; y ambas superficies de una lámina de cobre, como colector de corriente de electrodo negativo, se revistieron con la suspensión de electrodo negativo, obteniendo por ello una placa de electrodo negativo después de las etapas de secado, prensado en frío y similares.

- 20 Placa de electrodo positivo

- Un material activo positivo $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (abreviado como NCM 811), un agente conductor Super P y un aglutinante PVDF en una relación de masa de 96,5:1,5:2 se dispersaron en una cantidad apropiada de NMP revolviendo con agitación para formar una suspensión uniforme de electrodo positivo y, entonces, ambas superficies de una lámina de aluminio, como colector de corriente de electrodo positivo, se revistieron con la suspensión de electrodo positivo, obteniendo por ello una placa de electrodo positivo después de las etapas de secado, prensado en frío y similares.

Separador

Usar una película compuesta de PE/PP como separador.

Preparación de una solución electrolítica

- 30 Se mezclaron carbonato de etileno (EC), carbonato de etilmetilo (EMC) y carbonato de dietilo (DEC) en una relación volumétrica de 1:1:1 y, entonces, se disolvió LiPF_6 uniformemente en la solución para obtener una solución electrolítica, en la que el LiPF_6 tenía una concentración de 1 mol/l.

Preparación de una batería secundaria

- 35 La placa de electrodo positivo, el separador y la placa de electrodo negativo se apilaron en orden y se enrollaron como un conjunto de electrodos, que se puso entonces dentro de un embalaje exterior, en el que se inyectó la solución electrolítica como se preparó anteriormente, y la batería secundaria se obtuvo después del sellado, la espera, la formación y el envejecimiento.

Ejemplos 2-25 y Ejemplos comparativos 1-12

- 40 El método de preparación fue similar al del Ejemplo 1, a excepción de que los parámetros para el proceso de preparación de la placa de electrodo negativo se ajustaron para obtener la batería secundaria correspondiente, como se muestra en la Tabla 1 y la Tabla 2, y que el material activo positivo que se usó en las baterías de los Ejemplos 1-12 (Ej. 1-12) y los Ejemplos comparativos 1-6 (CE. 1-6) mostrados en la Tabla 1 fue NCM811, y el material activo positivo que se usó en las baterías de los Ejemplos 13-25 (Ej. 13-25) y los Ejemplos comparativos 7-12 (CE. 7-12) mostrados en la Tabla 2 fue fosfato de litio-hierro (abreviado como LFP).

- 45 Sección de ensayo

Para los siguientes ensayos, el voltaje de corte de descarga fue 2,8 V y el voltaje de corte de carga fue 4,2 V cuando el material activo positivo era óxido de litio-níquel-cobalto-manganeso; el voltaje de corte de descarga fue 2,5 V y el voltaje de corte de carga fue 3,65 V cuando el material activo positivo era fosfato de litio-hierro.

- 1) Ensayo de expansión cíclica a alta temperatura de una placa de electrodo negativo

Un grosor inicial de la placa de electrodo negativo se registró como H_0 . En un entorno de 25°C, el ensayo de carga y descarga de la batería se llevó a cabo como sigue: se descargó la batería a una corriente constante de 1,0 C (es decir, el valor de corriente al que la capacidad teórica se descargaba completamente en 1 hora) hasta el voltaje de corte de descarga; entonces, se cargó la batería a una corriente constante de 1,0 C hasta el voltaje de corte de carga y se cargó entonces a un voltaje constante hasta una corriente de 0,05 C. En esta ocasión, la batería estaba completamente cargada, estaba con el 100% SOC (Estado de carga). Después de que la batería completamente cargada se mantuviese en reposo durante 5 minutos, se descargó la batería a una corriente constante de 1,0 C hasta el voltaje de corte de descarga. En esta ocasión, la capacidad de descarga era la capacidad real de la batería a 1,0 C, que se registró como C_0 . A una temperatura de 45°C, la batería secundaria se sometió al ciclo de carga y descarga de 100% DOD (Profundidad de descarga del 100%, es decir, cargándose completamente y, entonces, descargándose completamente) a un régimen de 1 C_0 /1 C_0 y a través de una máquina Neware de carga y descarga. Cuando el número de ciclos alcanzó 600, se detuvo el ensayo cíclico. Habiéndose cargado al 100% SOC, la batería secundaria se desmontó para medir el grosor correspondiente de la placa de electrodo negativo, que se registró como H_1 . Después de hacer funcionar la batería cíclicamente durante 600 veces a un régimen de 1 C_0 /1 C_0 y una temperatura de 45°C, el régimen de expansión de la placa de electrodo negativo fue $(H_1/H_0 - 1) \times 100\%$.

2) Ensayo de rendimiento de la precipitación de litio a baja temperatura de una batería

En primer lugar, la capacidad real C_0 de la batería a 1,0 C se midió según el método mostrado en el ensayo 1. Entonces, la batería se colocó en un entorno de -10°C, se cargó a una corriente constante de $x C_0$ hasta el voltaje de corte de carga, y se cargó entonces a un voltaje constante hasta una corriente de 0,05 C_0 y se mantuvo en reposo durante 5 minutos; a continuación, el núcleo de la batería se desmontó para observar la precipitación de litio en la interfaz. Si no había precipitación de litio en la superficie de la placa de electrodo negativo, el régimen de carga se aumentaría para ensayar de nuevo hasta que hubiera precipitación de litio en la superficie de la placa de electrodo negativo. El régimen de carga máximo cuando no había precipitación de litio en la superficie de la placa de electrodo negativo se registró para determinar el régimen de precipitación de litio a baja temperatura.

3) Ensayo de rendimiento del almacenamiento a alta temperatura de una batería

En primer lugar, la capacidad real C_0 de la batería a 1,0 C se midió según el método mostrado en el ensayo 1. Entonces, la batería, a una temperatura de 25°C, se cargó a una corriente constante de 1,0 C_0 hasta el voltaje de corte de carga y se cargó entonces a un voltaje constante hasta una corriente de 0,05 C; en esta ocasión, la batería estaba completamente cargada; la batería completamente cargada se colocó en un entorno a 60°C y se sacó después de 30 días, y se ensayó la capacidad C_1 restante a 25°C. Este es un período de almacenamiento, y la capacidad de descarga en esta ocasión era la capacidad de descarga después del primer almacenamiento. El primer proceso de ensayo del almacenamiento se repitió hasta que la capacidad de descarga alcanzó el 90% de C_0 , y se registró en esta ocasión el tiempo de almacenamiento.

Tabla 1

	Primer material				Segundo material				Película de electrodo negativo		Placa de electrodo negativo	Régimen de expansión cíclica a alta temperatura de la placa de electrodo negativo %	Régimen de precipitación de Li a baja temperatura de la placa de electrodo negativo	Duración de almacenamiento a alta temperatura de la batería/día		
	Tipo	Masa %	Resistividad en polvo mΩ·cm	D ₅₀ μm	Grado de grafitización %	Tipo	Masa %	Resistividad en polvo mΩ·cm	D ₅₀ μm	Grado de grafitización %	Densidad compactada g/cm³	Densidad superficial mg/cm²	Resistencia R			
Ej. 1	grafito artificial	75	11,20	18,2	97,2	grafito natural	25	10,10	15,5	98,1			6,3	43	0,38C ₀	275
Ej. 2	grafito artificial	75	12,40	16,3	94,4	grafito natural	25	11,30	13,2	97,7			7,2	41	0,41C ₀	297
Ej. 3	grafito artificial	75	13,60	15,5	93,2	grafito natural	25	12,50	12,5	97,2			8,7	37	0,45C ₀	327
Ej. 4	grafito artificial	75	14,30	14,6	92,7	grafito natural	25	13,20	11,6	97,1	1,7	11,0	9,6	35	0,66C ₀	352
Ej. 5	grafito artificial	75	15,90	12,4	90,2	grafito natural	25	13,90	10,5	96,5					11,8	43
Ej. 6	grafito artificial	90	14,60	13,7	93,1	grafito natural	10	13,50	11,3	97,6			11,5	42	0,33C ₀	306
Ej. 7	grafito artificial	80	14,60	13,7	93,1	grafito natural	20	13,50	11,3	97,6			9,8	32	0,57C ₀	338
Ej. 8	grafito artificial	70	14,60	13,7	93,1	grafito natural	30	13,50	11,3	97,6			8,3	38	0,50C ₀	316
Ej. 9	grafito artificial	75	14,60	13,7	93,1	grafito natural	25	13,50	11,3	97,6	1,6	11,0	11,2	33	0,70C ₀	346
Ej. 10	grafito artificial	75	14,60	13,7	93,1	grafito natural	25	13,50	11,3	97,6	1,8	11,0	5,4	39	0,33C ₀	300
Ej. 11	grafito artificial	75	14,60	13,7	93,1	grafito natural	25	13,50	11,3	97,6	1,7	10,0	9,1	35	0,56C ₀	323

	Primer material						Segundo material				Película de electrodo negativo		Placa de electrodo negativo	Régimen de expansión cíclica a alta temperatura de la placa de electrodo negativo %	Régimen de precipitación de Li a baja temperatura de la placa de electrodo negativo	Duración de almacenamiento a alta temperatura de la batería/día
	Tipo	Masa %	Resistividad en polvo mΩ·cm	D ₅₀ μm	Grado de grafitización %	Tipo	Masa %	Resistividad en polvo mΩ·cm	D ₅₀ μm	Grado de grafitización %	Densidad compactada g/cm ³	Densidad superficial mg/cm ²	Resistencia R			
Ej. 12	grafito artificial	75	14,60	13,7	93,1	grafito natural	25	13,50	11,3	97,6	1,7	13,0	10,3	38	0,49C ₀	308
CE. 1	grafito artificial	75	14,60	13,7	93,1	grafito natural	25	13,50	11,3	97,6	1,5	8,0	12,5	47	0,30C ₀	225
CE. 2	grafito artificial	75	14,60	13,7	93,1	grafito natural	25	13,50	11,3	97,6	1,9	14,0	5,8	51	0,12C ₀	187
CE. 3	grafito artificial	75	10,30	13,8	97,5	grafito natural	25	13,50	11,3	97,6	1,7	11,0	5,9	50	0,18C ₀	239
CE. 4	grafito artificial	75	17,20	13,8	88,3	grafito natural	25	13,50	11,3	97,6	1,7	11,0	12,2	45	0,30C ₀	205
CE. 5	grafito artificial	75	15,80	12,0	90,5	grafito natural	25	13,90	10,0	96,1	1,6	13,0	12,6	46	0,28C ₀	209
CE. 6	grafito artificial	75	11,10	16,0	94,1	grafito natural	25	10,20	13,8	98,6	1,8	10,0	5,2	52	0,14C ₀	224
Los ejemplos 1, 2, 8 y 10 son invenciones no reivindicadas que se usan simplemente con fines ilustrativos.																

Tabla 2

	Primer material					Segundo material					Película de electrodo negativo		Placa de electrodo negativo		Régimen de precipitación de litio a baja temperatura de la placa de electrodo negativo	Régimen de expansión cíclica a alta temperatura de la placa de electrodo negativo %	Duración de almacenamiento a alta temperatura de la batería/día
	Tipo	Masa %	Resistividad en polvo mΩ·cm	D ₅₀ μm	Grado de grafitización %	Tipo	Masa %	Resistividad en polvo mΩ·cm	D ₅₀ μm	Grado de grafitización %	Densidad compactada g/cm³	Densidad superficial mg/cm²	Resistencia R				
Ej. 13	grafito artificial	55	15,20	18,6	90,8	grafito natural	45	8,30	19,4	98,5			3,2	50	0,40C ₀	317	
Ej. 14	grafito artificial	55	16,30	17,3	90,1	grafito natural	45	9,50	18,3	98,3			4,5	49	0,46C ₀	334	
Ej. 15	grafito artificial	55	17,50	16,6	89,8	grafito natural	45	10,20	17,5	98,2			5,3	48	0,66C ₀	357	
Ej. 16	grafito artificial	55	18,60	15,3	89,6	grafito natural	45	11,00	17,0	98,0			6,0	49	0,76C ₀	398	
Ej. 17	grafito artificial	55	19,70	16,0	89,2	grafito natural	45	11,90	16,1	98,1	1,6	7,5	6,9	50	0,56C ₀	329	
Ej. 18	grafito artificial	80	18,20	15,6	89,9	grafito natural	20	10,30	17,3	98,2			6,7	45	0,47C ₀	376	
Ej. 19	grafito artificial	70	18,20	15,6	89,9	grafito natural	30	10,30	17,3	98,2			6,0	43	0,53C ₀	367	
Ej. 20	grafito artificial	60	18,20	15,6	89,9	grafito natural	40	10,30	17,3	98,2			5,2	46	0,60C ₀	371	
Ej. 21	grafito artificial	50	18,20	15,6	89,9	grafito natural	50	10,30	17,3	98,2			4,6	45	0,78C ₀	395	
Ej. 22	grafito artificial	55	18,20	15,6	89,9	grafito natural	45	10,30	17,3	98,2	1,5	7,5	6,8	47	0,73C ₀	355	
Ej. 23	grafito artificial	55	18,20	15,6	89,9	grafito natural	45	10,30	17,3	98,2	1,7	7,5	3,6	50	0,41C ₀	321	

	Primer material					Segundo material				Película de electrodo negativo		Placa de electrodo negativo	Régimen de expansión cíclica a alta temperatura de la placa de electrodo negativo %	Régimen de precipitación de litio a baja temperatura de la placa de electrodo negativo	Duración de almacenamiento a alta temperatura de la batería/día
	Tipo	Masa %	Resistividad en polvo mΩ·cm	D ₅₀ μm	Grado de grafitización %	Tipo	Masa %	Resistividad en polvo mΩ·cm	D ₅₀ μm	Grado de grafitización %	Densidad compactada g/cm³	Densidad superficial mg/cm²	Resistencia R		
Ej. 24	grafito artificial	55	18,20	15,6	89,8	grafito natural	45	10,30	17,3	98,2	1,6	7,0	4,8	0,66C ₀	356
Ej. 25	grafito artificial	55	18,20	15,6	89,8	grafito natural	45	10,30	17,3	98,2	1,6	10,0	5,5	0,47C ₀	344
CE. 7	grafito artificial	55	18,20	15,6	89,8	grafito natural	45	10,30	17,3	98,2	1,4	6,0	7,8	0,30C ₀	301
CE. 8	grafito artificial	55	18,20	15,6	89,8	grafito natural	45	10,30	17,3	98,2	1,8	11,0	2,9	0,13C ₀	195
CE. 9	grafito artificial	55	14,20	15,8	95,3	grafito natural	45	8,50	17,5	98,2	1,6	7,5	2,6	0,24C ₀	303
CE. 10	grafito artificial	55	21,80	15,8	87,5	grafito natural	45	11,40	17,5	98,2	1,6	7,5	7,2	0,31C ₀	286
CE. 11	grafito artificial	55	20,00	15,1	89,0	grafito natural	45	11,30	15,5	95,9	1,5	10,0	7,5	0,24C ₀	305
CE. 12	grafito artificial	55	15,20	19,0	94,1	grafito natural	45	8,50	19,3	98,6	1,7	7,0	2,8	0,13C ₀	314
Los ejemplos 13, 17, 18, 22 y 23 son invenciones no reivindicadas que se usan simplemente con fines ilustrativos.															

Se pudo ver de los resultados de la comparación entre los Ejemplos 1-12 y los Ejemplos comparativos 1-6, cuando la placa de electrodo positivo comprendía uno o más de óxidos de metales de transición de litio en capas y compuestos modificados de los mismos, la placa de electrodo negativo comprendía grafito artificial y grafito natural y la resistencia R de la placa de electrodo negativo satisfacía: $6,0 \text{ m}\Omega \leq R \leq 12,0 \text{ m}\Omega$, especialmente, satisfacía: $8,0 \text{ m}\Omega \leq R \leq 10,0 \text{ m}\Omega$, que la placa de electrodo negativo podía tener una menor expansión cíclica durante el proceso de carga y descarga y la placa de electrodo negativo podía tener también un rendimiento de transmisión de iones de litio eficazmente aumentado, mejorando por ello el rendimiento de expansión cíclica a baja temperatura y el rendimiento energético a baja temperatura de la batería secundaria, al tiempo que tenía una mayor densidad de energía. Además, el régimen de retención de la capacidad de la batería durante el proceso de almacenamiento a alta temperatura se aumentó también significativamente.

Se pudo ver de los resultados de la comparación entre los Ejemplos 13-25 y los Ejemplos comparativos 7-12, cuando la placa de electrodo positivo comprendía uno o más de fosfatos que contienen litio con estructura de olivino y compuestos modificados de los mismos, la placa de electrodo negativo comprendía grafito artificial y grafito natural y la resistencia R de la placa de electrodo negativo satisfacía: $3,0 \text{ m} \leq R \leq 7,0 \text{ m}$, especialmente, satisfacía: $4,0 \text{ m} \leq R \leq 6,0 \text{ m}$, que la placa de electrodo negativo podía tener una menor expansión cíclica durante el proceso de carga y descarga y la placa de electrodo negativo podía tener también un rendimiento de transmisión de iones de litio eficazmente aumentado, reduciendo por ello la expansión cíclica y mejorando el rendimiento energético a baja temperatura de la batería secundaria, al tiempo que tenía una mayor densidad de energía. Más preferiblemente, el régimen de retención de la capacidad de la batería durante el proceso de almacenamiento a alta temperatura se aumentó también significativamente.

Además, se pudo ver de los resultados de los Ejemplos 6-8 y los Ejemplos 18-21, cuando la placa de electrodo positivo comprendía un cierto tipo de material activo positivo, la placa de electrodo negativo comprendía grafito artificial y grafito natural y el porcentaje en masa de grafito natural en el material activo negativo estaba en un cierto intervalo, que se puede reducir la expansión cíclica de la batería y se puede mejorar más el rendimiento energético a baja temperatura y el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura de la batería.

Se pudo ver de los resultados de los Ejemplos 9-12 y los Ejemplos 22-25, cuando la placa de electrodo positivo comprendía un cierto tipo de material activo positivo, la placa de electrodo negativo comprendía grafito artificial y grafito natural y la densidad compactada de la película de electrodo negativo y/o la densidad superficial de la película de electrodo negativo estaban en un cierto intervalo, que se puede reducir la expansión cíclica de la batería y se pueden mejorar más el rendimiento energético a baja temperatura y el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura de la batería.

Se han descrito anteriormente realizaciones simplemente específicas de la presente solicitud, pero el alcance de protección de la presente solicitud no está limitado a esto. El alcance de protección de la presente solicitud estará sometido al alcance de protección de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una batería secundaria (5), que comprende una placa de electrodo positivo y una placa de electrodo negativo, comprendiendo la placa de electrodo positivo un colector de corriente de electrodo positivo y una película de electrodo positivo, que está dispuesta en al menos una superficie del colector de corriente de electrodo positivo y comprende un material activo positivo, comprendiendo la placa de electrodo negativo un colector de corriente de electrodo negativo y una película de electrodo negativo, que está dispuesta en al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo y comprende un material activo negativo,
5 en la que el material activo positivo comprende uno o más de óxidos de metales de transición de litio en capas y compuestos modificados de los mismos, y "compuestos modificados de los mismos" significa que los óxidos de metales de transición de litio en capas se modifican por dopado y/o revestimiento superficial;
10 el material activo negativo comprende un primer material y un segundo material; el primer material comprende grafito artificial, el segundo material comprende grafito natural, y
la placa de electrodo negativo tiene una resistencia R que satisface: $8,5 \text{ m}\Omega \leq R \leq 12,0 \text{ m}\Omega$, como se mide según el método de la descripción.
- 15 2. La batería secundaria (5) según la reivindicación 1, en la que el grafito natural constituye desde el 10% hasta el 50% en masa del material activo negativo, preferiblemente, desde el 15% hasta el 30% en masa.
3. La batería secundaria (5) según la reivindicación 1 o 2, en la que el grafito natural tiene una resistividad en polvo desde $10,0 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ hasta $14,0 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, bajo una presión desde 8 MPa, preferiblemente, desde $11,0 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ hasta $13,0 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$; y/o,
20 el grafito artificial tiene una resistividad en polvo desde $11,0 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ hasta $16,0 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, bajo una presión de 8 MPa, preferiblemente, desde $13,0 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ hasta $15,0 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$.
4. La batería secundaria (5) según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el material activo negativo tiene un diámetro de partícula medio en volumen Dv50 desde $11 \text{ }\mu\text{m}$ hasta $15 \text{ }\mu\text{m}$, preferiblemente, desde $12 \text{ }\mu\text{m}$ hasta $14 \text{ }\mu\text{m}$.
- 25 5. La batería secundaria (5) según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el material activo negativo tiene un grado de grafitización desde el 92% hasta el 96%, preferiblemente, desde el 93% hasta el 95%, como se mide según el método de la descripción.
6. La batería secundaria (5) según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que la película de electrodo negativo tiene una densidad superficial desde 10 mg/cm^2 hasta 13 mg/cm^2 , preferiblemente, desde $10,5 \text{ mg/cm}^2$ hasta $11,5 \text{ mg/cm}^2$; y/o
30 la película de electrodo negativo tiene una densidad compactada desde $1,6 \text{ g/cm}^3$ hasta $1,8 \text{ g/cm}^3$, preferiblemente, desde $1,65 \text{ g/cm}^3$ hasta $1,75 \text{ g/cm}^3$.
7. La batería secundaria (5) según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que el óxido de metales de transición de litio en capas comprende uno o más de óxido de litio-níquel-cobalto-manganeso, óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio y compuestos modificados de los mismos.
35
8. Una batería secundaria (5), que comprende una placa de electrodo positivo y una placa de electrodo negativo, comprendiendo la placa de electrodo positivo un colector de corriente de electrodo positivo y una película de electrodo positivo, que está dispuesta en al menos una superficie del colector de corriente de electrodo positivo y comprende un material activo positivo, comprendiendo la placa de electrodo negativo un colector de corriente de electrodo negativo y una película de electrodo negativo, que está dispuesta en al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo y comprende un material activo negativo,
40 en la que el material activo positivo comprende uno o más de fosfatos que contienen litio con estructura de olivino y compuestos modificados de los mismos, y "compuestos modificados" significa que los compuestos se modifican por dopado y/o revestimiento superficial,
45 el material activo negativo comprende un primer material y un segundo material; comprendiendo el primer material grafito artificial, comprendiendo el segundo material grafito natural, y
la placa de electrodo negativo tiene una resistencia R que satisface: $4,0 \text{ m}\Omega \leq R \leq 6,0 \text{ m}\Omega$, como se mide según el método de la descripción.
9. La batería secundaria (5) según la reivindicación 8, en la que el grafito natural constituye desde el 10% hasta el 50% en masa del material activo negativo, preferiblemente, desde el 35% hasta el 50% en masa.
50

10. La batería secundaria (5) según la reivindicación 8 o 9, en la que el grafito natural tiene una resistividad en polvo desde 8,0 mΩ·cm hasta 12,0 mΩ·cm, bajo una presión desde 8 MPa, preferiblemente, desde 9,0 mΩ·cm hasta 11,0 mΩ·cm; y/o,
- 5 el grafito artificial tiene una resistividad en polvo desde 15 mΩ·cm hasta 20 mΩ·cm, bajo una presión de 8 MPa, preferiblemente, desde 16 mΩ·cm hasta 18 mΩ·cm.
11. La batería secundaria (5) según una cualquiera de las reivindicaciones 8-10, en la que el material activo negativo tiene un diámetro de partícula medio en volumen Dv50 desde 15 μm hasta 19 μm, preferiblemente, desde 16 μm hasta 18 μm.
- 10 12. La batería secundaria (5) según una cualquiera de las reivindicaciones 8-11, en la que el material activo negativo tiene un grado de grafitización desde el 92% hasta el 95%, preferiblemente, desde el 93% hasta el 94%, como se mide según el método de la descripción; y/o
- en la que la película de electrodo negativo tiene una densidad superficial desde 7 mg/cm² hasta 10 mg/cm², preferiblemente, desde 7 mg/cm² hasta 8 mg/cm²; y/o
- 15 la película de electrodo negativo tiene una densidad compactada desde 1,5 g/cm³ hasta 1,7 g/cm³, preferiblemente, desde 1,55 g/cm³ hasta 1,65 g/cm³.
13. La batería secundaria (5) según una cualquiera de las reivindicaciones 8-12, en la que el fosfato que contiene litio con estructura de olivino comprende uno o más de fosfato de litio-hierro, un material compuesto de fosfato de litio-hierro y carbono.
- 20 14. La batería secundaria (5) según una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en la que dos cualesquiera de las zonas circulares con la misma área en la placa de electrodo negativo se indican, respectivamente, como la primera zona y la segunda zona, y la distancia entre el centro de la primera zona y la segunda zona es 20 cm, y la resistencia R₁ de la placa de electrodo de la primera zona y la resistencia R₂ de la placa de electrodo de la segunda zona satisfacen: |R₁ – R₂| ≤ 3; preferiblemente, |R₁ – R₂| ≤ 1.
15. Un aparato, que comprende la batería secundaria según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

5

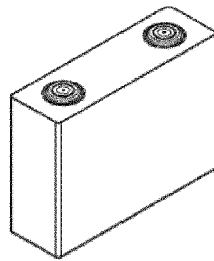


Fig. 1

5

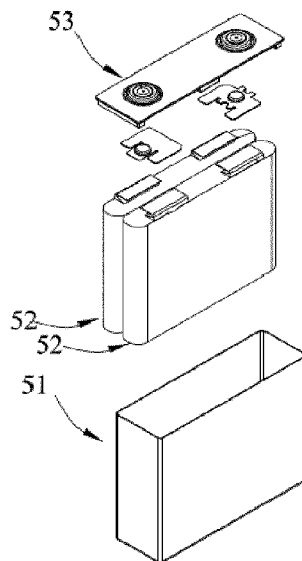


Fig. 2

4

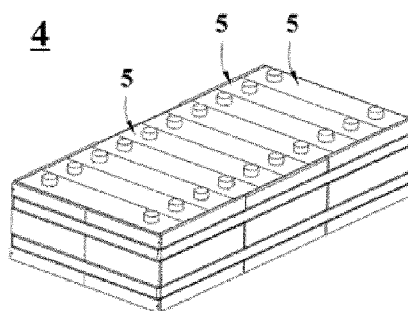


Fig. 3

1

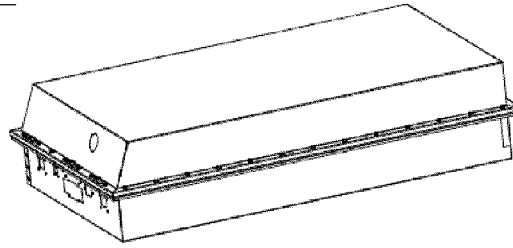


Fig. 4

1

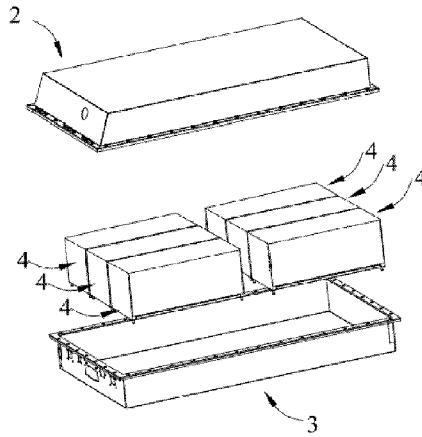


Fig. 5

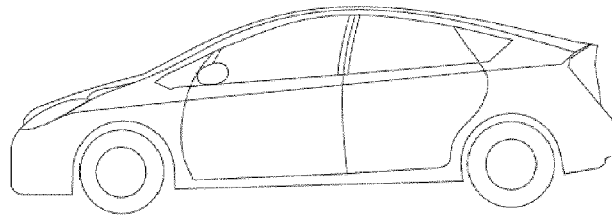


Fig. 6