

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 002 434**

51 Int. Cl.:

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2019** **E 19170798 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2024** **EP 3565034**

54 Título: **Batería**

30 Prioridad:

04.05.2018 CN 201810418614

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
06.03.2025

73 Titular/es:

**CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY
(HONG KONG) LIMITED (100.00%)
Level 19, China Building, 29 Queen's Road
Central
Central, Central And Western District, HK**

72 Inventor/es:

**SHEN, YULIANG;
KANG, MENG;
PENG, TIANQUAN;
WANG, JIAZHENG y
HE, LIBING**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 3 002 434 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

5 CAMPO DE LA PRESENTE INVENCION

[0001] La presente invención hace referencia al campo de las baterías, y en particular hace referencia a una batería que comprende una placa de electrodo negativo.

10 ANTECEDENTES DE LA PRESENTE INVENCION

[0002] Las baterías recargables representadas por las baterías de iones de litio se utilizan ampliamente en la industria automovilística de nueva energía debido a características significativas de poco peso, alta densidad de energía, ausencia de contaminación, ausencia de efecto memoria, vida útil prolongada y similares. No obstante, uno de los factores clave que limitan la rápida popularización de la industria automovilística de nueva energía es un tiempo de carga más prolongado. Desde el punto de vista del principio técnico, un núcleo de la tecnología de carga rápida de la batería es cómo mejorar la velocidad de transferencia de los iones de litio entre la placa de electrodo positivo y la placa de electrodo negativo mediante la armonización del sistema químico y la optimización del diseño del sistema químico. Si la placa de electrodo negativo no puede soportar una carga de corriente elevada, el metal de litio se precipitará en la placa de electrodo negativo cuando la batería se carga sometida a una velocidad de carga elevada, y también se generan una cantidad elevada de subproductos en la superficie de la placa de electrodo negativo, lo que afecta a la vida útil de ciclo y al rendimiento de seguridad de la batería. Por lo tanto, la clave de la tecnología de carga rápida de la batería reside en el diseño del material activo negativo y el diseño de la placa de electrodo negativo.

[0003] En la actualidad, el material activo negativo utilizado en la batería de carga rápida comprende principalmente titanato de litio y carbono amorfo en la industria, aunque su tasa de rendimiento es mejor, la densidad de energía de la batería que utiliza los dos materiales activos negativos mencionados anteriormente es menor, lo que no puede satisfacer las demandas de utilización actuales.

[0004] Por lo tanto, la clave en el diseño de la batería es cómo obtener una capacidad de carga rápida sin comprometer la densidad de energía.

[0005] Las características del preámbulo de la reivindicación independiente se conocen a partir de los documentos EP2899782A1, US2010/092864A1, WO2014/024473A1, US2016/276657A1 y CN103199251B.

COMPENDIO DE LA PRESENTE INVENCION

[0006] Habida cuenta del problema existente en los antecedentes, un objeto de la presente invención es proporcionar una placa de electrodo negativo y una batería tal como se definen en la reivindicación independiente, que pueden tener las características de vida útil de ciclo prolongada, alta densidad de energía y un rendimiento dinámico excelente al mismo tiempo.

[0007] Con el fin de lograr el objeto anterior, la presente invención se define mediante la reivindicación 1 y proporciona una batería que comprende una placa de electrodo positivo, una placa de electrodo negativo, un electrolito y un separador, donde la placa de electrodo negativo comprende un colector de corriente negativa y una película negativa, la película negativa se dispone en al menos una superficie del colector de corriente negativa y comprende un material activo negativo;

caracterizado por que el material activo negativo es grafito y la placa de electrodo negativo satisface una relación: $0.45 \leq P \times 1.1/G + 2/V_{OI} \leq 0.75$,

donde P representa una porosidad de la película negativa con una unidad de un %, la porosidad de la película negativa representada por P es de un 25 %-45 %,

G representa un grado de grafitización del material activo negativo con una unidad de un % y es de un 70 %-99.9 %,

V_{OI} representa un valor de OI de la película negativa y es de 10-70,

la batería satisface una relación: $5 \leq D50/CB \leq 13$,

donde

D50 representa el diámetro de partícula promedio del material activo negativo con una unidad de μm , y es de $3 \mu m \sim 20 \mu m$,

CB representa una relación de exceso de capacidad de la batería y es una relación de una capacidad de la placa de electrodo negativo frente a una capacidad de la placa de electrodo positivo con la misma área, y es de 1.1~1.4.

[0008] En comparación con las tecnologías existentes, la presente invención incluye al menos los siguientes efectos beneficiosos: En la presente invención, al coincidir la relación entre el grado de grafitización del material

activo negativo, la porosidad de la película negativa y el valor de OI de la película negativa, se obtiene la batería con las características de una vida útil de ciclo prolongada, alta densidad de energía y excelente rendimiento dinámico al mismo tiempo.

5 DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0009] En lo sucesivo, en la presente se describe con detalle una batería de acuerdo con la presente invención.

[0010] La placa de electrodo negativo comprende un colector de corriente negativa y una película negativa, la película negativa se dispone en al menos una superficie del colector de corriente negativa y comprende un material activo negativo. El material activo negativo es grafito y la placa de electrodo negativo satisface una relación: $0.45 \leq P \times 1.1/G + 2/V_{OI} \leq 0.75$, P representa una porosidad de la película negativa, G representa un grado de grafitización del material activo negativo, V_{OI} representa un valor de OI de la película negativa.

[0011] La placa de electrodo negativo necesita someterse a los siguientes tres procesos electroquímicos durante el proceso de carga de la batería: (1) los iones activos (tales como los iones de litio, iones de sodio y similares) se desintercalan del material activo positivo y entran en el electrolito y, posteriormente, entran en la estructura porosa de la película negativa junto con el electrolito, de modo que se complete un proceso de conducción en fase líquida de los iones activos en la estructura porosa de la película negativa, y el proceso de conducción en fase líquida comprende un proceso de difusión en fase líquida y un proceso de electromigración; (2) los iones activos intercambian cargas con los electrones en la superficie del material activo negativo; (3) Los iones activos entran en la estructura cristalina del material activo negativo desde la superficie del material activo negativo por medio de un proceso de conducción en fase sólida.

[0012] La densidad de energía de la batería está relacionada con el grado de grafitización del material activo negativo, cuanto mayor sea el grado de grafitización del material activo negativo, más similar será la estructura cristalina del material activo negativo a una estructura en capas perfecta del grafito ideal, mayor será el grado de ordenación del material activo negativo, menores serán los defectos (tales como de falla, dislocación y similares) en la estructura cristalina del material activo negativo, mayor será la capacidad por gramo del material activo negativo y menor será la cantidad necesaria de materiales activos negativos para lograr la capacidad objetivo en el diseño de la batería, por lo tanto, cuanto mayor sea el grado de grafitización del material activo negativo, más beneficioso será mejorar la densidad de energía de la batería. No obstante, el grado de grafitización del material activo negativo es mayor, el proceso de conducción en fase sólida de los iones activos en el material activo negativo se ve afectado y es más difícil para la intercalación y la desintercalación de los iones activos, el rendimiento dinámico de la batería es peor, lo que no es beneficioso para que la batería se cargue a una velocidad grande.

[0013] Desde el punto de vista de la placa de electrodo, cuanto mayor sea la porosidad de la película negativa, más desarrollada estará la estructura porosa de la película negativa, mejor será la infiltración del electrolito, más rápida será la velocidad de conducción en fase líquida de los iones activos, con más facilidad se reducirán los iones activos de manera que se evite la formación de dendritas en la superficie de la placa de electrodo negativo cuando la batería se carga a una velocidad grande, por lo tanto, cuanto mayor sea la porosidad de la película negativa, mejor será el rendimiento dinámico de la batería, más beneficioso será para la batería que se cargue a una velocidad grande. No obstante, cuando es mayor la porosidad de la película negativa, la densidad de energía de la batería se verá afectada muy obviamente de manera negativa.

[0014] Cuando mayor sea el grado de isotropía de la película negativa, menor será el valor de OI de la película negativa, más capaces serán las caras finales de intercalar los iones activos en la película negativa, mayor será la cantidad de sitios activos en la película negativa, mejor será el rendimiento dinámico de la batería y más beneficioso será para la batería que se cargue a una velocidad grande. No obstante, cuando aumenta la cantidad de las caras finales capaces de intercalar los iones activos en la película negativa en cierta medida, la tolerancia del material activo negativo en la exfoliación del disolvente orgánico (tal como el electrolito) es peor, es decir, disminuye la tolerancia a la exfoliación del material activo negativo, aumentan significativamente la pérdida de eficiencia coulombica inicial y la pérdida de capacidad irreversible de la batería, lo que afecta seriamente a la vida útil de ciclo de la batería; y, además, el aumento del grado de isotropía de la película negativa también disminuirá la densidad de energía de la batería.

[0015] Existe una limitación significativa para obtener una batería que tenga una vida útil de ciclo prolongada, alta densidad de energía y un excelente rendimiento dinámico simplemente desde el punto de vista de una optimización únicamente de los parámetros anteriores respectivos. En la placa de electrodo negativo de la presente invención, se consideran conjuntamente el grado de grafitización del material activo negativo representado por G, la porosidad de la película negativa representada por P y el valor de OI de la película negativa representado por V_{OI} , y cuando la placa de electrodo negativo satisface una relación de $0.45 \leq P \times 1.1/G + 2/V_{OI} \leq 0.75$, la batería puede tener características de vida útil de ciclo prolongada, alta densidad de energía y excelente rendimiento dinámico al mismo tiempo.

[0016] En la placa de electrodo negativo de la presente invención, el grado de grafitización del material activo negativo representado por G es de un 70 %~99.9 %; preferentemente, el grado de grafitización del material activo negativo representado por G es de un 89 %~99.9 %.

5 **[0017]** En la placa de electrodo negativo de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, la porosidad de la película negativa representada por P es de un 25 %-45 %.

[0018] Además, de acuerdo con la invención, el valor de OI de la película negativa representado por V_{OI} es de 10-70, preferentemente de 12~45.

10 **[0019]** Cabe destacar que, tanto un diámetro de partícula promedio del material activo negativo representado por D50 como un valor de OI de un polvo del material activo negativo representado por G_{OI} afectarán en cierta medida al valor de OI de la película negativa representado por V_{OI} , por lo tanto, se puede obtener el V_{OI} deseado cambiando el valor de D50 y el valor de G_{OI} . Cuando otras condiciones son iguales, cuanto mayor sea el diámetro de partícula promedio del material activo negativo representado por D50, mayor será el valor de OI de la película negativa representado por V_{OI} ; cuanto mayor sea el valor de OI del polvo del material activo negativo representado por G_{OI} , mayor será el valor de OI de la película negativa representada por V_{OI} . El valor de OI de la película negativa representada por V_{OI} también se puede cambiar utilizando una técnica de inducción de campos magnéticos durante el proceso de recubrimiento de la suspensión negativa, de manera que se induzca artificialmente la disposición de los materiales activos negativos en la placa de electrodo negativo. El valor de OI de la película negativa representado por V_{OI} también se puede cambiar ajustando una densidad de prensado de la película negativa durante el proceso de prensado en frío, de manera que se cambie la disposición de los materiales activos negativos en la placa de electrodo negativo.

25 **[0020]** De acuerdo con la invención, el diámetro de partícula promedio del material activo negativo representado por D50 es de 3 μm ~20 μm . Más preferentemente, el diámetro de partícula promedio del material activo negativo representado por D50 es de 5 μm ~12 μm .

30 **[0021]** Preferentemente, el valor de OI del polvo del material activo negativo representado por G_{OI} es de 0.5-7. Más prefentemente, el valor de OI del polvo del material activo negativo representado por G_{OI} es de 2-4.5.

[0022] Preferentemente, la densidad de prensado de la película negativa representada por PD es de 0.8 g/cm³~2.0 g/cm³. Más preferentemente, la densidad de prensado de la película negativa representada por PD es de 1.0 g/cm³~1.6 g/cm³.

35 **[0023]** En la placa de electrodo negativo, de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, el grafito es uno o más seleccionado de un grupo que está compuesto por grafito artificial y grafito natural.

40 **[0024]** En la placa de electrodo negativo de la presente invención, el grado de grafitización del material activo negativo representado por G se obtiene mediante un difractómetro de polvo de rayos X (X'pert PRO), un espacio intercapa del grafito representado por d_{002} se obtiene de acuerdo con las reglas generales para el análisis difractométrico de rayos X JIS K 0131-1996 y el método de determinación del parámetro de red del grafito artificial JB/T4220-2011 y, a continuación, el grado de grafitización del material activo negativo se obtiene de acuerdo con una ecuación $G=(0.344-d_{002})/(0.344-0.3354)$.

45 **[0025]** La porosidad de la película negativa representada por P se obtiene mediante el método de sustitución de gas, la porosidad de la película negativa se obtiene de acuerdo con una ecuación $P=(V_1-V_2)/V_1 \times 100 \%$, V_1 representa un volumen aparente de la película negativa, V_2 representa un volumen real de la película negativa.

50 **[0026]** El valor de OI de la película negativa representado por V_{OI} se obtiene mediante un difractómetro de polvo de rayos X (X'pert PRO), se obtiene un patrón de difracción de rayos X de la película negativa de acuerdo con las reglas generales para el análisis difractométrico de rayos X JIS K 0131-1996 y el método de determinación del parámetro de red del grafito artificial JB/T4220-2011 y el valor de OI de la película negativa se obtiene de acuerdo con una ecuación $V_{OI}=C_{004}/C_{110}$, C_{004} representa el área del pico de difracción característica del plano cristalino (004), C_{110} representa el área del pico de difracción característica del plano cristalino (110).

55 **[0027]** El diámetro de partícula promedio del material activo negativo representado por D50 se mide mediante un analizador del tamaño de partícula de difracción láser (Mastersizer 3000), D50 significa que el volumen total de las partículas que tienen un diámetro de partícula menor que el valor de D50 es de un 50 % del volumen total de todas las partículas.

60 **[0028]** A continuación, se describe una batería de la presente invención. La batería comprende una placa de electrodo positivo, una placa de electrodo negativo, un electrolito y un separador, y la placa de electrodo negativo es la placa de electrodo negativo de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención.

65

[0029] Los inventores descubrieron además que, cuando la batería satisface además una relación $5.0 \leq D50/CB \leq 13.0$ en el proceso de diseño de la batería, se pueden mejorar adicionalmente los rendimientos generales de la batería. D50 representa el diámetro de partícula promedio del material activo negativo con una unidad de μm , CB representa una relación de exceso de capacidad de la batería. Si el valor de D50/CB es menor de 5.0, D50 puede ser menor o el valor de CB puede ser mayor, en este caso el proceso de agitación y el proceso de recubrimiento de la suspensión negativa serán difíciles, y también el material activo negativo redundante afectará seriamente a la densidad de energía de la batería. Si el valor de D50/CB es mayor de 13.0, D50 puede ser mayor o el valor de CB puede ser menor, existe una gran ventaja para la densidad de energía de la batería, no obstante, se reduce la velocidad de conducción en fase sólida de los iones activos en la partícula que tiene un diámetro de partícula mayor, lo que tiene un efecto significativo en el rendimiento de la batería mientras se carga a una velocidad grande.

[0030] La batería de la presente invención satisface una relación: $5.0 \leq D50/CB \leq 13.0$.

[0031] En la batería de la presente invención, la relación de exceso de capacidad de la batería representada por CB es de $1.1 \sim 1.4$.

[0032] La relación de exceso de capacidad de la batería representada por CB representa una relación entre una capacidad de la placa de electrodo negativo y una capacidad de la placa de electrodo positivo con la misma área.

[0033] En la batería de la presente invención, la placa de electrodo positivo comprende un colector de corriente positiva y una película positiva, la película positiva se dispone en al menos una superficie del colector de corriente positiva y comprende un material activo positivo, el tipo y la composición específica de la placa de electrodo positivo no están limitados específicamente y se pueden seleccionar en función de las demandas reales.

[0034] Cabe destacar que la batería de la presente invención puede ser una batería de iones de litio, una batería de iones de sodio y cualquier otra batería que utilice la placa de electrodo negativo de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención.

[0035] Cuando la batería es la batería de iones de litio, el material activo positivo se puede seleccionar entre óxido de cobalto y litio, óxido de níquel y litio, óxido de manganeso y litio, óxido de manganeso, níquel y litio, óxido de manganeso, cobalto, níquel y litio, óxido de aluminio, cobalto, níquel y litio, y fosfato que contiene litio de tipo olivino, aunque la presente invención no se limita a estos materiales, también se pueden utilizar otros materiales convencionales conocidos que se pueden utilizar como el material activo positivo de la batería de iones de litio. Estos materiales activos positivos se pueden utilizar en solitario o en una combinación de dos o más. Preferentemente, el material activo positivo puede ser uno o más seleccionados de un grupo que está compuesto por LiCoC_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM333), $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523), $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622), $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811), $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, LiFePO_4 y LiMnPO_4 .

[0036] Cuando la batería es una batería de iones de sodio, el material activo positivo se puede seleccionar de entre un óxido de metal de transición Na_xMO_2 (M representa el metal de transición, preferentemente, M es uno o más seleccionados de un grupo que está compuesto por Mn, Fe, Ni, Co, V, Cu y Cr, $0 < x \leq 1$), un material de tipo polianión (tipo fosfato, tipo fluorofosfato, tipo pirofosfato y tipo sulfato) y un material azul prusiano, aunque la presente invención no se limita a estos materiales, también se pueden utilizar otros materiales convencionales conocidos que se pueden utilizar como el material activo positivo de la batería de iones de sodio. Estos materiales activos positivos se pueden utilizar en solitario o en una combinación de dos o más. Preferentemente, el material activo positivo puede ser uno o más seleccionados de un grupo que está compuesto por NaFeO_2 , NaCoO_2 , NaCrO_2 , NaMnO_2 , NaNiO_2 , $\text{NaNi}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_2$, $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$, $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$, $\text{NaNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, NaFePO_4 , NaMnPO_4 , NaCoPO_4 , material azul prusiano y un material con una fórmula general de $\text{A}_a\text{M}_b(\text{PO}_4)_c\text{O}_x\text{Y}_{3-x}$ (A es uno o más seleccionados de un grupo que está compuesto por H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ y NH_4^+ ; M representa el catión del metal de transición, preferentemente, M es uno o más seleccionados de un grupo que está compuesto por V, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn; Y representa el anión de halógeno, preferentemente, Y es uno o más seleccionados de un grupo que está compuesto por F, Cl y Br; $0 < a \leq 4$, $0 < b \leq 2$, $1 \leq c \leq 3$, $0 \leq x \leq 2$).

[0037] En la batería de la presente invención, el tipo de separador no está limitado específicamente, el separador puede ser cualquier separador utilizado en baterías existentes, por ejemplo, el separador puede ser una membrana de polietileno, una membrana de polipropileno, una membrana de fluoruro de polivinilideno y una membrana de material compuesto multicapa de estos, aunque la presente invención se limita a estas.

[0038] En la batería de la presente invención, el tipo específico y la composición específica del electrolito no están limitados específicamente y se pueden seleccionar en función de las demandas reales.

[0039] En lo sucesivo, la presente invención se describirá con detalle tomando una batería de iones de litio como ejemplo en combinación con ejemplos específicos.

[0040] Todas las baterías de los ejemplos de la invención 3 a 6, 12 y 13, los ejemplos de referencia 1, 2, 7 a 11 y 14 a 18 y los ejemplos comparativos 1-2 se prepararon de acuerdo con el siguiente método de preparación.

(1) Preparación de una placa de electrodo positivo:

[0041] Se mezclaron de manera uniforme NCM523 (material activo positivo), negro de acetileno (agente conductor) y PVDF (aglutinante), de acuerdo con una relación másica de 96:2:2, con NMP (disolvente), la cual, posteriormente, se volvió homogénea sometida a agitación por medio de una mezcladora de vacío, se obtuvo una suspensión positiva; a continuación, se recubrió de manera uniforme una lámina de aluminio con la suspensión positiva (colector de corriente positiva), a continuación, se realizó un secado a temperatura ambiente y se realizó un secado continuo en un horno, que fue seguido posteriormente por un prensado en frío y un corte de placa, por último, se obtuvo la placa de electrodo positivo.

(2) Preparación de una placa de electrodo negativo:

[0042] Se mezclaron de manera uniforme grafito o una mezcla de grafito y otros materiales activos con una cierta relación másica (material activo negativo), negro de acetileno (agente conductor), CMC (agente espesante) y SBR (aglutinante), de acuerdo con una relación másica de 96.4:1:1.2:1.4, con agua desionizada (disolvente), la cual, posteriormente, se volvió homogénea sometida a agitación por medio de una mezcladora de vacío, se obtuvo una suspensión negativa; a continuación, se recubrió de manera uniforme una lámina de cobre con la suspensión negativa (colector de corriente negativa), a continuación, se realizó un secado a temperatura ambiente y se realizó un secado continuo en un horno, que fue seguido posteriormente por un prensado en frío y corte de placa, por último, se obtuvo la placa de electrodo negativo.

(3) Preparación de un electrolito

[0043] Se mezclaron entre sí carbonato de etileno (EC), metil carbonato de etilo (EMC) y carbonato de dietilo (DEC) de acuerdo con una relación volumétrica de 1:1:1 para obtener un disolvente orgánico, a continuación se disolvió LiPF_6 (sal de litio) suficientemente seca en el disolvente orgánico mezclado para obtener un electrolito y una concentración del electrolito fue de 1 mol/L.

(4) Preparación de un separador

[0044] El separador era una membrana de polietileno.

(5) Preparación de una batería de iones de litio

[0045] La placa de electrodo positivo, el separador y la placa de electrodo negativo se laminaron en orden, el separador se colocó entre la placa de electrodo positivo y la placa de electrodo negativo de manera que separara la placa de electrodo positivo de la placa de electrodo negativo, a continuación, la placa de electrodo positivo, el separador y la placa de electrodo negativo se enrollaron conjuntamente para formar un conjunto de electrodos, posteriormente, el conjunto de electrodos se colocó en una funda, seguido de un horneado, inyección de electrolito, envasado al vacío, reposo, conformado, moldeado y similares, por último, se obtuvo una batería de iones de litio.

[0046] En lo sucesivo, se describen los procesos de ensayo de las baterías de iones de litio.

(1) Ensayo del rendimiento dinámico:

[0047] A 25 °C, las baterías de iones de litio preparadas en los ejemplos de la invención, los ejemplos de referencia y los ejemplos comparativos se cargaron completamente a una corriente constante de 4 C y se descargaron completamente a una corriente constante de 1 C durante 10 ciclos, después las baterías de iones de litio se cargaron completamente a una corriente constante de 4 C, después las placas de electrodos negativos se desmontaron de las baterías de iones de litio, y se observó la precipitación de litio en la superficie de cada placa de electrodos negativa. El área de precipitación de litio de menos de un 5 % se consideró una precipitación de litio escasa, el área de precipitación de litio de un 5 % a un 40 % se consideró una precipitación de litio moderada y el área de precipitación de litio de más de un 40 % se consideró una precipitación de litio importante.

(2) Ensayo del rendimiento del ciclo:

[0048] A 25 °C, las baterías de iones de litio preparadas en los ejemplos de la invención, los ejemplos de referencia y los ejemplos comparativos se cargaron con una corriente constante de 3 C y se descargaron con una corriente constante de 1 C, se repitió el proceso del ciclo completo de carga/descarga hasta que la capacidad de la batería de iones de litio disminuyó hasta un 80 % de la capacidad inicial, y se registró el número de ciclos de la batería de iones de litio.

(3) Ensayo de la densidad de energía medida:

[0049] A 25 °C, las baterías de iones de litio preparadas en los ejemplos de la invención, los ejemplos de referencia y los ejemplos comparativos se cargaron completamente con una corriente constante de 1 C y se descargaron completamente con una corriente constante de 1 C, se registró la capacidad de descarga medida en este momento; a 25 °C, las baterías de iones de litio se pesaron mediante una balanza electrónica. Y la densidad de energía medida de la batería de iones de litio se obtuvo como una relación de la capacidad de descarga medida de la batería de iones de litio descargada a 1 C frente al peso de la batería de iones de litio. Cuando la densidad de energía medida fue inferior a un 80 % de la densidad de energía objetivo, la densidad de energía medida de la

- 5 batería se consideró muy baja; cuando la densidad de energía medida fue superior o igual a un 80 % de la densidad de energía objetivo e inferior a un 95 % de la densidad de energía objetivo, se consideró que la densidad de energía medida de la batería era baja; cuando la densidad de energía medida fue superior o igual a un 95 % de la densidad de energía objetivo e inferior a un 105 % de la densidad de energía objetivo, se consideró que la densidad de energía medida de la batería era moderada; cuando la densidad de energía medida fue superior o igual a un 105 % de la densidad de energía objetivo e inferior a un 120 % de la densidad de energía objetivo, se consideró que la densidad de energía medida de la batería era alta; cuando la densidad de energía medida fue superior o igual a un 120 % de la densidad de energía objetivo, se consideró que la densidad de energía medida de la batería era muy alta.

Tabla 1: Parámetros y resultados de los ensayos de los ejemplos 3-6, 12-13, los ejemplos de referencia 1-2, 7-11, 14-18 y los ejemplos comparativos 1-2

	Material activo negativo	Grado de grafitización (G)	Porosidad (P)	Vol	D50 (µm)	CB	$P \times 1.1/G + 2/Vol$	D50/CB	Densidad energía medida	de Rendimiento dinámico	Numero de ciclos
Ejemplo referencia 1	de grafito	99 %	30 %	130	8	1,2	0,35	6,7	alta	precipitación de litio escasa	2548
Ejemplo referencia 2	de grafito	97 %	29 %	120	8	1,2	0,35	6,7	alta	precipitación de litio escasa	2589
Ejemplo de la invención 3	de la grafito	94 %	30 %	20	8	1,2	0,45	6,7	moderada	sin precipitación de litio	3221
Ejemplo de la invención 4	de la grafito	89 %	40 %	45	8	1,2	0,54	6,7	moderada	sin precipitación de litio	3300
Ejemplo de la invención 5	de la grafito	89 %	40 %	12	8	1,2	0,66	6,7	moderada	sin precipitación de litio	3331
Ejemplo de la invención 6	de la grafito	82 %	40 %	10	8	1,2	0,74	6,7	moderada	sin precipitación de litio	3128
Ejemplo referencia 7	de grafito	82 %	50 %	12	8	1,2	0,84	6,7	baja	sin precipitación de litio	2978
Ejemplo referencia 8	de grafito	72 %	50 %	4	8	1,2	1,26	6,7	baja	sin precipitación de litio	2787
Ejemplo referencia 9	de grafito	94 %	40 %	15	3	1,6	0,80	1,9	baja	sin precipitación de litio	2678
Ejemplo referencia 10	de grafito	94 %	40 %	15	4	1,7	0,80	2,4	baja	sin precipitación de litio	2760
Ejemplo referencia 11	de grafito	94 %	40 %	15	8	1,5	0,60	5,3	moderada	sin precipitación de litio	2869
Ejemplo de la invención 12	de la grafito	94 %	40 %	15	10	1,2	0,60	8,3	moderada	sin precipitación de litio	3212
Ejemplo de la invención 13	de la grafito	94 %	40 %	15	14	1,1	0,60	12,7	moderada	sin precipitación de litio	3001
Ejemplo referencia 14	de grafito	94 %	40 %	15	17	1,04	0,60	16,3	moderada	precipitación de litio escasa	2701
Ejemplo referencia 15	de grafito	94 %	40 %	15	20	1,04	0,60	19,2	moderada	precipitación de litio escasa	2638

	Material negativo	activo	Grado grafitización (G)	Porosidad (P)	Vol	D50 (µm)	CB	P x 1 1/3* 2/V ₀₁	D50/CB	Densidad energía medida	de rendimiento dinámico	Número de ciclos
Ejemplo referencia 16	de grafito + blando (7:3)	carbono	75 %	40 %	15	8	1,2	0,72	6,7	baja	sin precipitación de litio	2587
Ejemplo referencia 17	de grafito + duro (7:3)	carbono	73 %	40 %	18	8	1,2	0,71	6,7	baja	sin precipitación de litio	2427
Ejemplo referencia 18	de grafito + silicio (7:3)		94 %	40 %	25	8	1,2	0,55	6,7	alta	precipitación de litio moderada	2287
Ejemplo comparativo 1	grafito		99 %	21 %	151	8	1,2	0,25	6,7	alta	precipitación de litio importante	821
Ejemplo comparativo 2	grafito		71 %	62 %	4,8	8	1,2	1,38	6,7	muy baja	sin precipitación de litio	860

[0050] Las baterías de los ejemplos de la invención 3-6 y 12-13, y los ejemplos de referencia 1-2, 7-11 y 14-18 pueden tener las características de vida útil de ciclo prolongada, alta densidad de energía y rendimiento dinámico excelente al mismo tiempo mediante un ajuste razonable de la relación entre el grado de grafitización del material activo negativo representado por G, la porosidad de la película negativa representada por P y el valor de OI de la película negativa representado por V_{OI} y haciendo que el valor de $P \times 1.1/G + 2/V_{OI}$ esté entre 0.27 y 1.3.

[0051] El intervalo preferido del grado de grafitización del material activo negativo representado por G fue de un 70 %~99.9 %, el intervalo preferido de la porosidad de la película negativa representada por P fue de un 20 %-60 %, el intervalo preferido del valor de OI de la película negativa representado por V_{OI} fue de 1~100. Y lo que el solicitante necesitó explicar fue que cuando uno o más del grado de grafitización del material activo negativo representado por G, la porosidad de la película negativa representada por P y el valor de OI de la película negativa representado por V_{OI} no se encontraban dentro de los intervalos preferidos anteriores, sino que el valor de $P \times 1.1/G + 2/V_{OI}$ estaba entre 0.27 y 1.3, la batería aún podía tener las características de vida útil de ciclo prolongada, alta densidad de energía y rendimiento dinámico excelente al mismo tiempo.

[0052] Por ejemplo, en el ejemplo de referencia 1 y el ejemplo de referencia 2, el valor de OI de la película negativa representado por V_{OI} no se encontraba dentro del intervalo preferido anterior, sino que el valor de $P \times 1.1/G + 2/V_{OI}$ estaba entre 0.27 y 1.3 mediante el ajuste razonable del grado de grafitización del material activo negativo representado por G y la porosidad de la película negativa representada por P, y la batería aún puede tener las características de vida útil de ciclo prolongada, alta densidad de energía y rendimiento dinámico excelente al mismo tiempo.

[0053] En el ejemplo comparativo 1, la porosidad de la película negativa fue menor, la infiltración del electrolito fue peor, la resistencia a la conducción en fase líquida de los iones de litio fue mayor; y además, el valor de OI de la película negativa fue mayor, el grado de isotropía de la película negativa fue mayor, las caras finales capaces de intercalar los iones de litio en la película negativa fueron menores, la velocidad de intercambio de carga entre los iones de litio y los electrones en la superficie del material activo negativo fue más lenta; y el mayor grado de grafitización del material activo negativo también incrementó la resistencia a la conducción en fase sólida de los iones de litio dentro del material activo negativo. Por lo tanto, el grado de grafitización del material activo negativo, la porosidad de la película negativa y el valor de OI de la película negativa en la placa de electrodo negativo del ejemplo comparativo 1 se diseñaron de manera indebida, el rendimiento dinámico de la batería fue mucho peor y se produjo una precipitación de litio importante cuando la batería se cargó a una velocidad grande, y la vida útil de ciclo de la batería también se vio muy afectada.

[0054] En el ejemplo comparativo 2, el grado de grafitización del material activo negativo fue menor, la capacidad por gramo del material activo negativo fue menor, la porosidad de la película negativa fue mayor, el contenido del material activo negativo por unidad de área de la película negativa fue menor, teniendo todos ellos efectos negativos sobre la densidad de energía de la batería. Y además, el valor de OI de la película negativa fue más pequeño, la tolerancia del material activo negativo al electrolito fue peor, se produjeron con facilidad diversos grados de exfoliación en los materiales activos negativos sometidos a la función del electrolito, por lo tanto, la pérdida de eficiencia coulombica inicial y la pérdida de capacidad irreversible de la batería aumentaron significativamente, la vida útil de ciclo de la batería se vio seriamente afectada y la densidad de energía de la batería se redujo aún más. Por lo tanto, el grado de grafitización del material activo negativo, la porosidad de la película negativa y el valor de OI de la película negativa en la placa de electrodo negativo del ejemplo comparativo 2 se diseñaron de manera indebida, la densidad de energía y la vida útil de ciclo de la batería se vieron seriamente afectadas.

[0055] Los ejemplos de la invención 12-13 y los ejemplos de referencia 9-11 y 14-15 ajustaron adicionalmente la relación entre el diámetro de partícula promedio del material activo negativo representado por D50 y la relación de exceso de capacidad de la batería representada por CB, y cuando satisfacían una relación de $2.2 \leq D50/CB \leq 18$, la vida útil de ciclo, la densidad de energía y el rendimiento dinámico de la batería se podían mejorar adicionalmente.

[0056] Cuando el diámetro de partícula promedio del material activo negativo representado por D50 y la relación de exceso de capacidad de la batería representada por CB se diseñaron de manera indebida y el valor del límite inferior de D50/CB fue menor de 2.2, el diámetro de partícula promedio menor del material activo negativo representado por D50 dificultó el proceso de agitación y el proceso de recubrimiento de la suspensión negativa, se redujo una tasa de producto superior de la placa de electrodo negativo; y además, la relación de exceso de capacidad de la batería representada por CB fue mayor, la cantidad de materiales activos negativos añadidos en la placa de electrodo negativo fue mayor, la disponibilidad de materiales activos negativos disminuyó, por lo tanto, la densidad de energía de la batería fue menor. Cuando el diámetro de partícula promedio del material activo negativo representado por D50 y la relación de exceso de capacidad de la batería representada por CB se diseñaron de manera indebida y el valor del límite superior de D50/CB era mayor de 18, el diámetro de partícula promedio mayor del material activo negativo representado por D50 disminuyó la velocidad de conducción en fase sólida de los iones de litio, no era beneficioso que la batería se cargara a una velocidad grande y, por lo tanto, el rendimiento dinámico y la vida útil de ciclo de la batería fueron peores. Por lo tanto, los rendimientos generales de las baterías preparadas en el ejemplo de referencia 9 y el ejemplo de referencia 15 fueron peores que los

rendimientos generales de las baterías preparadas en los ejemplos de la invención 12-13 y los ejemplos de referencia 10-11 y 14, pero aún así mejores que los rendimientos generales de las baterías preparadas en los ejemplos comparativos 1-2.

REIVINDICACIONES

1. Una batería que comprende una placa de electrodo positivo, una placa de electrodo negativo, un electrolito y un separador, donde la placa de electrodo negativo comprende un colector de corriente negativa y una película negativa, la película negativa se dispone en al menos una superficie del colector de corriente negativa y comprende un material activo negativo;
- 5 **caracterizada por que**
el material activo negativo es el grafito y la placa de electrodo negativo satisface una relación:
 $0.45 \leq P \times 1.1 / G + 2 / V_{OI} \leq 0.75$,
- 10 donde
P representa una porosidad de la película negativa con una unidad de %, tal como se determina por sustitución de gas y obtenida de acuerdo con una ecuación $P = (V_1 - V_2) / V_1 \times 100 \%$, donde V_1 representa un volumen aparente de la película negativa y V_2 representa un volumen real de la película negativa, y es de un 25 %-45 %,
- 15 G representa un grado de grafitización del material activo negativo con una unidad de %, cuando se determina por difracción de polvo de rayos X de acuerdo con la norma JIS K 0131-1996, con la determinación del parámetro de red del grafito artificial de acuerdo con la norma JB/T4220-2011, con el valor G obtenido de acuerdo con una ecuación $G = (0.344 - d_{002}) / (0.344 - 0.3354)$, y es de un 70 %-99.9 %,
- 20 V_{OI} representa un valor de OI de la película negativa, cuando se determina por difracción de polvo de rayos X de acuerdo con la norma JIS K 0131-1996, con la determinación del parámetro de red del grafito artificial de acuerdo con la norma JB/T4220-2011, con el V_{OI} obtenido a continuación de acuerdo con una ecuación $V_{OI} = C_{004} / C_{110}$, donde C_{004} representa el área del pico de difracción característica del plano cristalino (004) y C_{110} representa el área del pico de difracción característica del plano cristalino (110), y es de 10-70,
- la batería satisface una relación: $5 \leq D50 / CB \leq 13$,
- 25 donde
D50 representa el diámetro de partícula promedio del material activo negativo con una unidad de μm , y es de $3 \mu m \sim 20 \mu m$ según se mide mediante difracción láser,
CB representa una relación de exceso de capacidad de la batería y es una relación de una capacidad de la placa de electrodo negativo frente a una capacidad de la placa de electrodo positivo con la misma área, y es de 1.1~1.4.
- 30 2. La batería de acuerdo con la reivindicación 1, donde el grado de grafitización del material activo negativo representado por G es del 89%~99.9%.
3. La batería de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde el diámetro de partícula promedio del material activo negativo representado por D50 es de $5 \mu m \sim 12 \mu m$.
- 35 4. La batería de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde un valor de OI de un polvo del material activo negativo representado por G_{OI} es de 0.5-7.
5. La batería de acuerdo con la reivindicación 4, donde el valor de OI de un polvo del material activo negativo representado por G_{OI} es de 2-4.5.
- 40 6. La batería de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde una densidad de prensado de la película negativa representada por PD es de $0.8 g/cm^3 \sim 2.0 g/cm^3$.
- 45 7. La batería de acuerdo con la reivindicación 6, donde la densidad de prensado de la película negativa representada por PD es de $1.0 g/cm^3 \sim 1.6 g/cm^3$.