

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **3 014 690**

(51) Int. Cl.:

**H01M 4/131** (2010.01)  
**H01M 4/133** (2010.01)  
**H01M 4/525** (2010.01)  
**H01M 4/583** (2010.01)  
**H01M 10/0525** (2010.01)  
**H01M 10/0568** (2010.01)  
**H01M 10/0569** (2010.01)  
**H01M 4/02** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.06.2019 E 19178036 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2024 EP 3591747**

---

(54) Título: **Batería secundaria de iones de litio**

(30) Prioridad:

**04.07.2018 CN 201810724329**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.04.2025**

(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:

**WANG, QIAOGE;  
WANG, SHENGWEI;  
YAN, CHUANMIAO;  
LUO, FUPING;  
TAN, YANYUN y  
ZHANG, MANFANG**

(74) Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 3 014 690 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 de iones de litio

5    **CAMPO DE LA PRESENTE INVENCIÓN**

La presente invención hace referencia al campo de las baterías y, en particular, hace referencia a una batería secundaria de iones de litio.

10    **ANTECEDENTES DE LA PRESENTE INVENCIÓN**

Con el desarrollo de los productos electrónicos portátiles y de automóviles de nueva energía, las personas tienen mayores requisitos sobre la velocidad de carga y la vida útil de los productos electrónicos portátiles y los automóviles de nueva energía, por lo tanto una batería utilizada en estos es necesario que tenga un mejor rendimiento de tasa y una vida útil de ciclo más prolongada sin comprometer la capacidad de la batería.

15    No obstante, durante un proceso de carga y descarga de la batería con una tasa elevada se daña por lo general una capa de pasivación (conocida como membrana de interfaz de electrolito sólido, membrana SEI) que recubre una superficie de un material activo negativo y, posteriormente, un proceso de reparación de la membrana SEI disminuirá de manera continua la masa del electrolito dentro de la batería, lo que afecta gravemente a la vida útil de ciclo de la batería. Además, los parámetros intrínsecos del electrolito también afectan el rendimiento de tasa de la batería.

20    Las tecnologías relacionadas se conocen a partir de los documentos US 2006/269844 A1, US 2009/258296 A1, US 2014/227588 A1, US 2008/182170 A1 y JP 6 208 560 B2.

25    **COMPENDIO DE LA PRESENTE INVENCIÓN**

30    Habida cuenta del problema existente en los antecedentes, un objeto de la presente invención es proporcionar una batería secundaria de iones de litio que pueda hacer que la batería secundaria de iones de litio tenga al mismo tiempo un buen rendimiento dinámico y una vida útil de ciclo más prolongada.

35    Con el fin de lograr el objeto anterior, la presente invención proporciona una batería secundaria de iones de litio que comprende una placa de electrodo positivo, una placa de electrodo negativo, un separador y un electrolito, el electrolito comprende una sal de litio y un disolvente orgánico.

40    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 material activo positivo comprende uno o más seleccionados de un grupo que está compuesto por  $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$  y un compuesto modificado de dopaje y/o recubrimiento de estos, M es uno o dos seleccionados de un grupo que está compuesto por Mn y Al,  $0.95 \leq x \leq 1.2$ ,  $0 < a < 1$ ,  $0 < b < 1$ ,  $0 < c < 1$ . La batería secundaria de iones de litio satisface una relación:  $2.13 \leq (m \times C) / (p \times Cap) \leq 3.0$ , en donde m representa una masa total del electrolito dentro de la batería formada con una unidad de g, p representa una densidad del electrolito con una unidad de  $\text{g/cm}^3$ , C representa una concentración de la sal de litio en el electrolito con una unidad de mol/L, Cap representa una capacidad nominal de la batería con una unidad de Ah, de acuerdo con la reivindicación independiente 1. Más preferentemente, la batería secundaria de iones de litio satisface una relación:  $2.13 \leq (m \times C) / (p \times Cap) \leq 2.63$ .

45    Preferentemente,  $a+b+c=1$ .

50    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 comprende al menos grafito.

55    La densidad del electrolito representada por p es de  $1.0 \text{ g/cm}^3 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$ . Preferentemente, la densidad del electrolito representada por p es de  $1.1 \text{ g/cm}^3 \sim 1.25 \text{ g/cm}^3$ .

60    La concentración de la sal de litio en el electrolito representada por C es de  $0.6 \text{ mol/L} \sim 1.2 \text{ mol/L}$ . Preferentemente, la concentración de la sal de litio en el electrolito representada por C es de  $0.8 \text{ mol/L} \sim 1.17 \text{ mol/L}$ .

65    m/Cap es  $2 \text{ g/Ah} \sim 6 \text{ g/Ah}$ . Preferentemente, m/Cap es  $2 \text{ g/Ah} \sim 3.0 \text{ g/Ah}$ .

Una densidad de prensado de la película positiva es de  $3.3 \text{ g/cm}^3 \sim 3.55 \text{ g/cm}^3$ . Preferentemente, la densidad de prensado de la película positiva es de  $3.35 \text{ g/cm}^3 \sim 3.5 \text{ g/cm}^3$ .

Un peso del recubrimiento por unidad de área sobre una superficie de la película negativa representado por CW es de  $0.006 \text{ g/cm}^2 \sim 0.012 \text{ g/cm}^2$ . Preferentemente, el peso del recubrimiento por unidad de área sobre una superficie de la película negativa representado por CW es de  $0.007 \text{ g/cm}^2 \sim 0.009 \text{ g/cm}^2$ .

Un valor de OI de la película negativa representado por Voi es de 11-30. Preferentemente, el valor de OI de la película negativa representado por Voi es de 14~30. Más preferentemente, el valor de OI de la película negativa representado por Voi es de 16-30.

- 5 Una densidad de prensado de la película negativa es de  $1.0 \text{ g/cm}^3 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ . Preferentemente, la densidad de prensado de la película negativa es de  $1.4 \text{ g/cm}^3 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ .
- 10 Un diámetro de partícula promedio del material activo negativo representado por D50 es de  $4 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ . Preferentemente, el diámetro de partícula promedio del material activo negativo representado por D50 es de  $6 \mu\text{m} \sim 12 \mu\text{m}$ .
- 15 Una porosidad de la película positiva es de un 20 %~40 %. Preferentemente, la porosidad de la película positiva es de un 30 %~40 %.
- 20 En comparación con las tecnologías existentes, la presente invención incluye al menos los siguientes efectos beneficiosos: en la presente invención, considerando de manera exhaustiva la capacidad nominal de la batería, la masa del electrolito y los parámetros intrínsecos del electrolito y cuantificando razonablemente su relación, la batería secundaria de iones de litio puede tener al mismo tiempo un buen rendimiento dinámico y una vida útil de ciclo más prolongada.

#### **DESCRIPCIÓN DETALLADA**

- 25 En lo sucesivo en la presente, se describe con detalle una batería secundaria de iones de litio de acuerdo con la presente invención.
- 30 La batería secundaria de iones de litio de la presente invención comprende una placa de electrodo positivo, una placa de electrodo negativo, un separador y un electrolito, el electrolito comprende una sal de litio y un disolvente orgánico. La batería secundaria de iones de litio satisface una relación:  $2.13 \leq (m \times C) / (p \times Cap) \leq 3.0$ , m representa una masa total del electrolito dentro de la batería formada con una unidad de g, p representa una densidad del electrolito con una unidad de  $\text{g/cm}^3$ , C representa una concentración de la sal de litio en el electrolito con una unidad de mol/L, Cap representa una capacidad nominal de la batería con una unidad de Ah.
- 35 Cabe destacar que, cuando se descarga una batería totalmente cargada hasta una tensión de corte de la descarga a temperatura ambiente y con una corriente de  $1 I_1 (\text{A})$ , la capacidad de descarga obtenida es la capacidad nominal de la batería representada por Cap, e  $I_1$  representa una corriente de descarga con una tasa de una hora. El método de ensayo específico puede hacer referencia al documento GB/T 31484-2015 de requisitos de vida útil de ciclo y métodos de ensayo para la batería de tracción de vehículos eléctricos.
- 40 Los iones de litio se desintercalan del material activo positivo y posteriormente se intercalan en el material activo negativo durante el proceso de carga de la batería, y el material activo negativo se expande con facilidad durante el proceso de carga para dar como resultado un daño a la membrana SEI en la superficie del material activo negativo, y el daño a la membrana SEI se acelera especialmente cuando la batería se carga sometida a una tasa elevada y una velocidad rápida. Con el fin de hacer que la batería tenga una vida útil de ciclo más prolongada, es necesario acelerar la reparación de la membrana SEI, lo que requiere que todavía haya suficiente electrolito en la batería preparada final. No obstante, la cantidad de electrolito dentro de la batería preparada final no es cuanto más mejor, y cuanto mayor sea la cantidad de electrolito, menor es el volumen libre dentro de la batería, mayor es la presión interna de la batería cuando se genera la misma cantidad de gas en la batería, el orificio de ventilación o el punto débil en el caso de la batería tiende en mayor medida a romperse de manera prematura durante el proceso de ciclo de la batería, lo que da como resultado un fallo de la batería. Asimismo, el electrolito excesivo dentro de la batería provocará que la producción de gas de la batería sea demasiado grande, tienden a formarse una gran cantidad de puntos oscuros con burbujas en la superficie de la placa de electrodo negativo, lo que deteriora así el rendimiento de ciclo y el rendimiento dinámico de la batería.
- 45 50
- 55 La sal de litio en el electrolito es la unidad de transmisión de los iones de litio, el valor de la concentración de la sal de litio en el electrolito afecta directamente a la velocidad de transmisión de los iones de litio y la velocidad de transmisión de los iones de litio a su vez afecta al potencial de la placa de electrodo negativo. Cuando la batería se carga sometida a una velocidad rápida, la velocidad de transmisión de los iones de litio debe ser lo más alta posible de manera que se impida la formación de la dendrita de litio debido a una disminución demasiado rápida del potencial de la placa de electrodo negativo y, a su vez, cree un riesgo de seguridad en la batería, y también se impida que la capacidad de la batería decaiga demasiado rápido durante el proceso de ciclo.
- 60 65
- Cuando la densidad del electrolito es demasiado pequeña, la concentración de la sal de litio en el electrolito puede ser demasiado baja o la densidad del disolvente orgánico puede ser demasiado baja. Si la concentración de la sal de litio en el electrolito es demasiado pequeña, no hay suficientes unidades de transmisión de los iones de litio dentro de la batería, el potencial de la placa de electrodo negativo disminuye demasiado rápido cuando la batería se carga sometida

a una tasa elevada, por lo tanto, la dendrita de litio se forma con facilidad en la superficie de la placa de electrodo negativo para consumir el litio activo reversible; y, además, la dendrita de litio con el crecimiento continuo también puede perforar el separador para hacer que se cortocircuite la placa de electrodo positivo y la placa de electrodo negativo y crear un riesgo de seguridad en la batería. La sal de litio con una concentración demasiado baja también provocará que no sea estable la membrana SEI en la placa de electrodo negativo, por lo tanto, la membrana SEI se descompone con facilidad y posteriormente se repara para transformarse en una membrana SEI secundaria, y la descomposición de la membrana SEI secundaria es más grave a una temperatura alta; y, además, se genera una gran cantidad de calor durante el proceso de descomposición y el proceso de reparación de la membrana SEI, que deteriora la superficie de la placa de electrodo negativo y deteriora además el rendimiento de ciclo de la batería. Cuando la densidad del disolvente orgánico es demasiado pequeña, una constante dieléctrica del electrolito es menor, lo que puede aumentar la resistencia a la transmisión de los iones de litio.

Cuando la densidad del electrolito es demasiado grande, la concentración de la sal de litio en el electrolito puede ser demasiado grande o la densidad del disolvente orgánico puede ser demasiado grande, debido a que la sal de litio se descompone con facilidad para generar calor a alta temperatura, la sal de litio con una concentración mayor agravará la generación de calor dentro de la batería y se produce con facilidad el fallo de la batería. Cuando la densidad del electrolito es demasiado grande, la viscosidad del electrolito tiende a ser demasiado grande, la resistencia a la transmisión de los iones de litio aumenta, lo que afecta así al rendimiento dinámico de la batería; y, además, cuando la densidad del electrolito es demasiado grande, la polarización de la batería tiende a aumentar, lo que deteriora así el rendimiento de ciclo de la batería.

Cuando se diseña la batería secundaria de iones de litio, el solicitante ha considerado de manera exhaustiva todos los factores anteriores y ha realizado un gran número de estudios, en última instancia el solicitante ha descubierto que cuando la batería secundaria de iones de litio satisface una relación de  $2.13 \leq (m \times C) / (\rho \times Cap) \leq 3.0$ , la batería secundaria de iones de litio puede tener al mismo tiempo un buen rendimiento dinámico y una vida útil de ciclo más prolongada.

Cuando el valor de  $(m \times C) / (\rho \times Cap)$  es inferior a 2.13, la masa total del electrolito dentro de la batería formada representada por m es demasiado pequeña o la concentración de la sal de litio en el electrolito representada por C es demasiado pequeña, tanto el rendimiento del ciclo a largo plazo como el rendimiento dinámico de la batería se ven afectados considerablemente. Cuando la masa total del electrolito dentro de la batería formada representada por m es demasiado pequeña, no habrá suficiente electrolito para ser consumido durante el proceso de ciclo a largo plazo, la estabilidad y la compacidad de la membrana SEI en la superficie del material activo negativo son deficientes, disminuye el rendimiento dinámico de la batería y también se deteriora el rendimiento de ciclo de la batería. Cuando la concentración de la sal de litio en el electrolito representada por C es demasiado pequeña, no hay suficientes unidades de transmisión de los iones de litio dentro de la batería, el potencial de la placa de electrodo negativo disminuye demasiado rápido cuando la batería se carga sometida a una tasa elevada, por lo tanto, la dendrita de litio se forma con facilidad en la superficie de la placa de electrodo negativo para consumir el litio activo reversible; y, además, la dendrita de litio con el crecimiento continuo también puede perforar el separador para hacer que se cortocircuite la placa de electrodo positivo y la placa de electrodo negativo y crear un riesgo de seguridad en la batería. La sal de litio con una concentración C demasiado baja también provocará que no sea estable la membrana SEI en la placa de electrodo negativo, por lo tanto, la membrana SEI se descompone con facilidad y posteriormente se repara para transformarse en una membrana SEI secundaria, y la descomposición de la membrana SEI secundaria es más grave a una temperatura alta; y, además, se genera una gran cantidad de calor durante el proceso de descomposición y el proceso de reparación de la membrana SEI, que deteriora la superficie de la placa de electrodo negativo y deteriora además el rendimiento de ciclo de la batería.

Cuando el valor de  $(m \times C) / (\rho \times Cap)$  es superior a 3.0, la masa total del electrolito dentro de la batería formada representada por m es demasiado grande o la concentración de la sal de litio en el electrolito representada por C es demasiado grande, también se ve afectado el rendimiento del ciclo de la batería. Cuanto mayor sea la masa total del electrolito dentro de la batería formada representada por m, menor es el volumen libre dentro de la batería, mayor es la presión interna de la batería cuando se genera la misma cantidad de gas en la batería, el orificio de ventilación o el punto débil en el caso de la batería tiende en mayor medida a romperse de manera prematura durante el proceso de ciclo de la batería, lo que da como resultado un fallo de la batería; y, por otra parte, el exceso de electrolito dentro de la batería formada provocará que la producción de gas de la batería sea demasiado grande, tienden a formarse una gran cantidad de puntos oscuros con burbujas en la superficie de la placa de electrodo negativo, lo que deteriora así el rendimiento de ciclo y el rendimiento dinámico de la batería. Cuando la concentración de la sal de litio representada por C es demasiado grande, la sal de litio se descompone con facilidad para generar calor sometida a alta temperatura, lo que agrava la generación de calor dentro de la batería y en consecuencia da como resultado un fallo de la batería.

Preferentemente, en la batería secundaria de iones de litio de la presente invención, la densidad del electrolito representada por  $\rho$  es de  $1.0 \text{ g/cm}^3 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$ . Más preferentemente, la densidad del electrolito representada por  $\rho$  es de  $1.1 \text{ g/cm}^3 \sim 1.25 \text{ g/cm}^3$ .

Preferentemente, en la batería secundaria de iones de litio de la presente invención, la concentración de la sal de litio en el electrolito representada por C es de 0.6 mol/L~1.2 mol/L. Más preferentemente, la concentración de la sal de litio en el electrolito representada por C es de 0.8 mol/L~1.17 mol/L.

5 Preferentemente, en la batería secundaria de iones de litio de la presente invención, m/Cap es de 2 g/Ah~6 g/Ah. Más preferentemente, m/Cap es de 2.3 g/Ah~5.8 g/Ah.

10 En la batería secundaria de iones de litio 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, un agente conductor y un aglutinante. Los tipos y el contenido del agente conductor y el aglutinante no se limitan específicamente y se pueden seleccionar basándose en las necesidades reales. El tipo del colector de corriente positiva no se limita específicamente y se puede seleccionar basándose en las demandas reales, por ejemplo, el colector de corriente positiva puede ser una lámina de aluminio, una lámina de níquel o una película conductora de polímero y, preferentemente, el colector de corriente positiva es la lámina de aluminio.

15 De acuerdo con la invención, el material activo positivo es  $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$  (M es uno o dos seleccionados de un grupo que está compuesto por Mn y Al,  $0.95 \leq x \leq 1.2$ ,  $0 < a < 1$ ,  $0 < b < 1$ ,  $0 < c < 1$  y  $a+b+c=1$ ), o un compuesto modificado de dopaje y/o recubrimiento de este.

20 20 El elemento de dopaje puede ser un catión, un anión o iones complejos de un anión y un catión, la finalidad de la modificación de dopaje es dopar algunos cationes, aniones o iones complejos en la red cristalina del material activo positivo, esto es beneficioso para reducir la capacidad irreversible de los primeros ciclos, haciendo que la integridad de la estructura cristalina del material activo positivo sea más completa, aumentando la estabilidad de la estructura cristalina del material activo positivo y disminuyendo la probabilidad de rotura de partículas y la probabilidad de daño de la estructura cristalina, a su vez, esto es beneficioso para mejorar el rendimiento de ciclo y la estabilidad térmica de la batería. El método específico de la modificación por dopaje no está limitado, por ejemplo, se puede utilizar un dopaje por vía húmeda en la etapa de coprecipitación del precursor, o se puede utilizar un dopaje seco en la etapa de sinterización. Preferentemente, el elemento utilizado en el dopaje catiónico puede ser uno o más seleccionados de un grupo que está compuesto por Al, Zr, Ti, B, Mg, V, Cr, Zn e Y; el elemento utilizado en el dopaje aniónico puede ser uno o más seleccionados de un grupo que está compuesto por F, P y S, se prefiere más el F. El F no solo puede favorecer la sinterización del material activo positivo de manera que haga que la estructura cristalina del material activo positivo sea más estable, sino que también puede estabilizar la interfaz entre el material activo positivo y el electrolito durante el proceso de ciclo, por lo tanto, es beneficioso para mejorar el rendimiento de ciclo de la batería.

25 30 Preferentemente, una cantidad de dopaje total de los cationes y los aniones no es superior a un 20 %.

35 40 La capa de recubrimiento funciona para separar el electrolito y el material activo positivo de manera que se reduzcan en gran medida las reacciones secundarias entre el electrolito y el material activo positivo, se reduzca la disolución de los metales de transición dentro del material activo positivo y se mejore la estabilidad electroquímica del material activo positivo. La capa de recubrimiento puede ser una capa de carbono, una capa de grafeno, una capa de óxido, una capa de sal inorgánica o una capa de polímero conductor. Preferentemente, el óxido puede ser un óxido formado a partir de uno o más seleccionados de un grupo que está compuesto por Al, Ti, Mn, Zr, Mg, Zn, Ba, Mo y B; la sal inorgánica puede ser una o más seleccionadas de un grupo que está compuesto por  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ ,  $\text{LiSnO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{LiAlO}_2$ ; el polímero conductor puede ser polipirrol (PPy), poli(3,4-etilendioxitofeno) (PEDOT) o poliamida (PI). Preferentemente, una masa de la capa de recubrimiento no es superior a un 20 %.

45 50 Preferentemente,  $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$  puede ser uno o más seleccionado específicamente de un grupo que está compuesto por  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (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),  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$  y  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ .

55 60 En la batería secundaria de iones de litio de la presente invención, 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, un agente conductor y un aglutinante. Los tipos y el contenido del agente conductor y el aglutinante no se limitan específicamente y se pueden seleccionar basándose en las necesidades reales. El tipo del colector de corriente negativa no se limita específicamente y se puede seleccionar basándose en las demandas reales, por ejemplo, el colector de corriente negativa puede ser una lámina de cobre, una lámina de cobre recubierta con carbono o una película conductora de polímero y, preferentemente, el colector de corriente negativa es la lámina de cobre.

65 65 65 El material activo negativo puede ser uno o más seleccionados de un grupo que está compuesto por grafito, carbono blando, carbono duro, fibra de carbono, microperlas de mesocarbono, material a base de silicio, material a base de estaño y titanato de litio. El grafito es grafito artificial, grafito natural o una mezcla de estos; el material a base de silicio puede ser uno o más seleccionados de un grupo que está compuesto por silicio elemental, óxido de silicio, material compuesto de carbono de silicio y aleación de silicio; el material a base de estaño es uno o más seleccionados de un grupo que está compuesto por estaño elemental, compuesto de óxido de estaño y aleación de estaño.

- 5 Preferentemente, con el fin de mejorar adicionalmente la densidad de energía y el rendimiento dinámico de la batería secundaria de iones de litio, el material activo negativo comprende al menos grafito, y la batería secundaria de iones de litio satisface además una relación:  $0.01 \leq CW \times V_{OI} \leq 0.25$ . CW representa un peso del recubrimiento por unidad de área en una superficie de la película negativa con una unidad de  $g/cm^2$ ;  $V_{OI}$  representa un valor de OI de la película negativa.
- 10 El valor de OI de la película negativa se define como  $V_{OI}=C_{004}/C_{110}$ ,  $C_{004}$  representa un área del pico de difracción característica del plano cristalino (004) en un patrón de difracción de rayos X de la placa de electrodo negativo,  $C_{110}$  representa un área del pico de difracción característica del plano cristalino (110) en un patrón de difracción de rayos X de la placa de electrodo negativo.
- 15 El valor de OI de la película negativa, tal como se utiliza en la presente, se obtiene mediante un difractómetro de polvo de rayos X (X'pert PRO), se obtiene un patrón de difracción de rayos X 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, el valor de OI 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).
- 20 Preferentemente, el peso del recubrimiento por unidad de área sobre una superficie de la película negativa representado por CW es de  $0.003\text{ g}/cm^2 \sim 0.015\text{ g}/cm^2$ . Más preferentemente, el peso del recubrimiento por unidad de área sobre una superficie de la película negativa representado por CW es de  $0.006\text{ g}/cm^2 \sim 0.012\text{ g}/cm^2$ .
- 25 Preferentemente, el valor de OI de la película negativa representado por  $V_{OI}$  es de 3~40. Más preferentemente, el valor de OI de la película negativa representado por  $V_{OI}$  es de 5~30.
- 30 Cuanto menor sea el peso del recubrimiento por unidad de área en una superficie de la película negativa representada por CW, más fácil es la infiltración del electrolito en la película negativa, mejor es el rendimiento dinámico de la película negativa, y viceversa. No obstante, cuando el peso del recubrimiento por unidad de área en una superficie de la película negativa representada por CW es demasiado pequeño, la densidad de energía de la batería se ve afectada directamente y también es más difícil controlar el proceso de recubrimiento de la suspensión negativa. Cuanto menor sea el valor de OI de la película negativa representado por  $V_{OI}$ , más beneficioso es para la transmisión de los iones de litio, aunque la exfoliación de la película negativa tiende a producirse cuando el valor de OI de la película negativa representado por  $V_{OI}$  es demasiado pequeño. Por lo tanto, cuando tanto el peso del recubrimiento por unidad de área en una superficie de la película negativa como el valor de OI de la película negativa se encuentran dentro de los intervalos preferidos anteriores de estos, la batería puede tener al mismo tiempo un mejor rendimiento dinámico y una mayor densidad de energía.
- 35 Cabe destacar que, tanto un valor de OI de un polvo del material activo negativo como un diámetro de partícula del material activo negativo afectarán al valor de OI de la película negativa, por lo tanto, el valor de OI de la película negativa se puede ajustar seleccionando un material activo negativo adecuado.
- 40 Preferentemente, el valor de OI del polvo del material activo negativo representado por  $G_{OI}$  es de 2~15. Más preferentemente, el valor de OI del polvo del material activo negativo representado por  $G_{OI}$  es de 2~11. Cuando el valor de OI del polvo del material activo negativo se encuentra dentro de los intervalos preferidos anteriores de este, el material activo negativo puede tener mejor isotropía, lo cual es más beneficioso para la desintercalación y la intercalación de los iones de litio. El valor de OI del polvo del material activo negativo se puede obtener mediante un difractómetro de polvo de rayos X (X'pert PRO), se obtiene un patrón de difracción de rayos X 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 se obtiene de acuerdo con una ecuación  $G_{OI}=C_{004}/C_{110}$ ,  $C_{004}$  representa el área del pico de difracción característica del plano cristalino (004) del material activo negativo,  $C_{110}$  representa el área del pico de difracción característica del plano cristalino (110) del material activo negativo. Durante el proceso de ensayo se puede colocar directamente una determinada masa del polvo del material activo negativo en el difractómetro de polvo de rayos X.
- 45 Preferentemente, el diámetro de partícula promedio del material activo negativo representado por  $D_{50}$  es de  $1\text{ }\mu\text{m} \sim 25\text{ }\mu\text{m}$ . Más preferentemente, el diámetro de partícula promedio del material activo negativo representado por  $D_{50}$  es de  $4\text{ }\mu\text{m} \sim 15\text{ }\mu\text{m}$ . Aún más preferentemente, el diámetro de partícula promedio del material activo negativo representado por  $D_{50}$  es de  $6\text{ }\mu\text{m} \sim 12\text{ }\mu\text{m}$ . Cuando el diámetro de partícula del material activo negativo se encuentra dentro de los intervalos preferidos anteriores de este, la película negativa puede tener una mejor homogeneidad, lo que evita de ese modo que el material activo negativo con un diámetro de partícula demasiado pequeño afecte al rendimiento de la batería por la generación de más reacciones secundarias con el electrolito, y también evita que el material activo negativo con un diámetro de partícula demasiado grande afecte al rendimiento de la batería por una obstaculización de la transmisión de los iones de litio dentro del material activo negativo.
- 50 Los parámetros de prensado en frío (tales como la velocidad de prensado en frío, la temperatura de prensado en frío, la presión de prensado en frío, los tiempos de prensado en frío y similares) de la placa de electrodo negativo también
- 55
- 60
- 65

afectarán al grado de orientación de las partículas de material activo negativo apiladas en la película negativa y, a su vez, afectarán al valor de OI de la película negativa, por lo tanto, el valor de OI de la película negativa también se puede ajustar controlando los parámetros de prensado en frío de la placa de electrodo negativo.

5 Preferentemente, una densidad de prensado de la película negativa es de  $0.8 \text{ g/cm}^3 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ . Más preferentemente, la densidad de prensado de la película negativa es de  $1.0 \text{ g/cm}^3 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ . Aún más preferentemente, la densidad de prensado de la película negativa es de  $1.4 \text{ g/cm}^3 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ . Cuando la densidad de prensado de la película negativa se encuentra dentro de los intervalos preferidos anteriores de esta, la integridad de las partículas de material activo negativo es mayor y el contacto eléctrico entre las partículas de material activo negativo es mejor.

10 Por otra parte, el valor de OI de la película negativa también se puede ajustar utilizando la técnica de inducción de campos magnéticos durante el proceso de recubrimiento de la suspensión negativa. La dirección del campo magnético y el valor del campo magnético se pueden ajustar razonablemente de acuerdo con el valor de OI requerido de la película negativa.

15 En la batería secundaria de iones de litio de la presente invención, el tipo de separador no está limitado específicamente, y 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 no se limita a estas.

20 En la batería secundaria de iones de litio de la presente invención, los tipos específicos y los componentes específicos de la sal de litio y el disolvente orgánico no están limitados específicamente y se pueden seleccionar en función de las demandas reales.

25 Preferentemente, la sal de litio puede ser una o más seleccionadas de un grupo que está compuesto por hexafluorofosfato de litio, tetrafluoroborato de litio, perchlorato de litio, hexafluoroarsenato de litio, tetrafluoro(oxalato)fosfato de litio,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_F)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{R}_F)$ , bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio, bis(fluorosulfonil)imida de litio, bis(oxalato)borato de litio y difluoro(oxalato)borato de litio, el sustituyente  $\text{R}_F$  se caracteriza por  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ , n es un número entero de 1~10.

30 Preferentemente, el disolvente orgánico puede comprender uno o más seleccionados de un grupo que está compuesto por carbonato cíclico, carbonato de cadena y éster carboxílico. El carbonato cíclico puede ser uno o más seleccionados de un grupo que está compuesto por carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno y γ-butirolactona; el carbonato de cadena puede ser uno o más seleccionados de un grupo que está compuesto por carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etilo y metilo y carbonato de etilo y propilo; el éster carboxílico puede ser uno o más seleccionados de un grupo que está compuesto por formiato de metilo, formiato de etilo, acetato de metilo, acetato de etilo, propionato de propilo, butirato de etilo, propionato de etilo y butirato de propilo. El electrolito puede comprender además aditivos funcionales, tales como carbonato de vinileno, sulfato de etileno, sultona de propano, carbonato de fluoroetileno y similares.

35 La batería secundaria de iones de litio de la presente invención se puede preparar de acuerdo con métodos conocidos en la técnica, es necesario considerar los parámetros de la presente invención antes de preparar la batería, por ejemplo, una parte del electrolito se consume en el proceso de formación de la batería, por lo tanto, es necesario calcular la masa inicial del electrolito basándose en la experiencia con el fin de hacer que la masa total del electrolito dentro de la batería formada cumpla con los requisitos, la masa inicial del electrolito = la masa total del electrolito dentro de la batería formada + la masa del electrolito consumida en el proceso de formación. En la batería secundaria de iones de litio de la presente invención, la masa del electrolito consumida en el proceso de formación es de  $0.1 \text{ g/Ah} \sim 0.3 \text{ g/Ah}$ .

40 50 En lo sucesivo en la presente, la presente invención se describirá con detalle en combinación con ejemplos.

### Ejemplo 1

#### 55 (1) Preparación de un conjunto de electrodos

Una capacidad nominal del conjunto de electrodos representada por Cap fue de 50 Ah.

60 Se mezclaron de manera uniforme  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  (material activo positivo), negro de acetileno (agente conductor) y PVDF (aglutinante), de acuerdo con una relación molar de 96:2:2, con NMP (disolvente), la cual, posteriormente, se volvió homogénea sometido 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. Una densidad de prensado de la película positiva fue de  $4.0 \text{ g/cm}^3$ , una porosidad de la película positiva fue de un 12 %.

Se mezclaron de manera uniforme grafito (material activo negativo), negro de acetileno (agente conductor), CMC (agente espesante) y SBR (aglutinante), de acuerdo con una relación básica 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), con un peso del recubrimiento por unidad de área en una superficie de  $0.011 \text{ g/cm}^2$ , 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. Un valor de OI de la película negativa fue de 25.

La placa de electrodo positivo, el separador (membrana de polietileno) y la placa de electrodo negativo se laminaron en orden, el separador se situó entre la placa de electrodo positivo y la placa de electrodo negativo para separar 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 juntos para formar un conjunto de electrodos.

### **(2) Preparación de un electrolito**

Se mezclaron entre sí carbonato de etileno, metil carbonato de etilo y carbonato de dietilo de acuerdo con una relación volumétrica de 1:1:1 para obtener un disolvente orgánico, a continuación se disolvió LiPF<sub>6</sub> suficientemente seco en el disolvente orgánico mezclado para obtener un electrolito, con una concentración del electrolito representada por C de 0.8 mol/L y una densidad del electrolito representada por ρ de  $1.1 \text{ g/cm}^3$ .

### **(3) Preparación de una batería secundaria de iones de litio**

El conjunto de electrodos se colocó en una caja, lo cual fue seguido de horneo, inyección de 112 g de electrolito, envasado al vacío, reposo, formación (la masa del electrolito consumida en el proceso de formación fue de 0.15 g/Ah), moldeado y similares, por último se obtuvo una batería secundaria de iones de litio.

La preparación de los ejemplos 2-9 fue la misma que la del ejemplo 1, y las diferencias específicas se mostraron en la Tabla 1. Y en la preparación de la placa de electrodo negativo, tras seleccionar un material activo negativo adecuado, la película negativa que tiene diferentes valores de OI se podría obtener ajustando razonablemente los parámetros de prensado en frío o utilizando adicionalmente la técnica de inducción de campos magnéticos, la dirección del campo magnético y el valor del campo magnético se podrían ajustar razonablemente de acuerdo con el valor de OI requerido.

En lo sucesivo en la presente, se describen los procesos de ensayo de las baterías secundarias de iones de litio.

#### **(1) Ensayo del rendimiento dinámico**

A 25 °C, las baterías secundarias de iones de litio preparadas en los ejemplos 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 secundarias 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 secundarias 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**

A 25 °C, las baterías secundarias de iones de litio preparadas en los ejemplos 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 de carga y descarga total hasta que la capacidad de la batería secundaria de iones de litio disminuyó hasta un 80 % de la capacidad inicial, y se registró el número de ciclos de la batería secundaria de iones de litio. La Tabla 1 ilustra los parámetros de los ejemplos 1-9. La Tabla 2 ilustra los resultados de los ensayos de los ejemplos 1-9.

Tabla 1 Parámetros de los ejemplos 1-9

Placa de electrodo positivo		Placa de electrodo negativo		Capacidad nominal de la batería Cap (Ah)	Electrolito		Densidad del electrolito dentro de la batería m (g/cm <sup>3</sup> )	Concentración de la sal de litio C (mol/L)	$\frac{m(Cap)}{(m \times C) \times Cap}$
Material activo positivo	Densidad de la película positiva (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad de la película positiva	Material activo negativo		Peso recubrimiento CW (g/cm <sup>2</sup> )	Valor de la película negativa Voi	Masa total del electrolito inyectado (g)		
Ejemplo 1 (comparativo)	NCM 523	4	12 %	grafito	0.011	25	50	112	105
Ejemplo 2 (comparativo)	NCM 523	3.9	17 %	grafito	0.01	14	75	175	164
Ejemplo 3	NCM 523	3.7	20 %	grafito	0.095	18	66	175	165
Ejemplo 4	NCM 523	3.55	25 %	grafito	0.086	16	108	300	287
Ejemplo 5	NCM 523	3.52	25 %	grafito	0.008	11	43	135	130
Ejemplo 6 (comparativo)	NCM 523	3.5	28 %	grafito	0.009	7	125	450	431
Ejemplo 7 (comparativo)	NCM 523	3.2	30 %	grafito	0.007	13	200	740	710
Ejemplo 8 (comparativo)	NCM 523	3.5	28 %	grafito	0.009	7	125	500	481
Ejemplo 9 (comparativo)	NCM 523	3.2	30 %	grafito	0.007	13	200	740	710

Tabla 2 Resultados de los ensayos de los ejemplos 1-9

	Número de ciclos	Rendimiento dinámico
Ejemplo 1 (comparativo)	1500	precipitación de litio escasa
Ejemplo 2 (comparativo)	2000	sin precipitación de litio
Ejemplo 3	2800	sin precipitación de litio
Ejemplo 4	3000	sin precipitación de litio
Ejemplo 5	2200	sin precipitación de litio
Ejemplo 6 (comparativo)	1800	precipitación de litio escasa
Ejemplo 7 (comparativo)	1500	sin precipitación de litio
Ejemplo 8 (comparativo)	400	precipitación de litio importante
Ejemplo 9 (comparativo)	700	precipitación de litio moderada

- 5 Cuando se diseñó la batería secundaria de iones de litio de la presente invención, mediante la consideración exhaustiva de la capacidad nominal de la batería, la masa del electrolito dentro de la batería formada y los parámetros intrínsecos del electrolito, la batería secundaria de iones de litio podría tener al mismo tiempo un buen rendimiento dinámico y una vida útil de ciclo más larga.
- 10 El material activo positivo utilizado en todos los ejemplos 1-9 fue NCM523, incluidos los ejemplos de la invención y comparativos. En los ejemplos de la invención 3-5, la batería secundaria de iones de litio satisfizo una relación de  $2.13 \leq (m \times C) / (\rho \times Cap) \leq 3.0$ , la batería secundaria de iones de litio tuvo al mismo tiempo un buen rendimiento dinámico y una vida útil de ciclo más prolongada. En los ejemplos 8-9, el electrolito inyectado fue demasiado o la concentración de la sal de litio en el electrolito fue mayor para hacer que el valor de  $(m \times C) / (\rho \times Cap)$  fuese mayor, tanto el rendimiento dinámico como la vida útil de ciclo de la batería secundaria de iones de litio fueron muy malos. Esto se debió a que, a mayor cantidad de electrolito inyectado, mayor era la masa total del electrolito dentro de la batería formada, menor era el volumen libre dentro de la batería, mayor era la producción de gas en la batería, mayor era la presión interna de la batería, el orificio de ventilación o el punto débil en el caso de la batería tendía a romperse de manera prematura durante el proceso de ciclo de la batería, lo que da como resultado, por tanto, un fallo de la batería. Y además, el electrolito excesivo dentro de la batería formada también provocó que aumentara la producción de gas en la batería, tendían a formarse una gran cantidad de puntos oscuros con burbujas en la superficie de la placa de electrodo negativo, lo que deteriora así también el rendimiento de ciclo y el rendimiento dinámico de la batería. Cuando la concentración de la sal de litio era mayor, la sal de litio se descomponía con más facilidad para generar calor a alta temperatura, lo que también agravó la generación de calor dentro de la batería y también dio como resultado un fallo de la batería durante el proceso de ciclo; y además, la viscosidad del electrolito también fue mayor, aumentó la resistencia a la transmisión de los iones de litio, lo que afectó así también el rendimiento dinámico de la batería.
- 15
- 20
- 25

## **REIVINDICACIONES**

1. Una batería secundaria de iones de litio que comprende una placa de electrodo positivo, una placa de electrodo negativo, un separador y un electrolito, comprendiendo el electrolito una sal de litio y un disolvente orgánico; en donde 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 material activo positivo comprende uno o más seleccionados de un grupo que está compuesto por  $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$  y un compuesto modificado de dopaje y/o recubrimiento de estos, M es uno o dos seleccionados de un grupo que está compuesto por Mn y Al,  $0.95 \leq x \leq 1.2$ ,  $0 < a < 1$ ,  $0 < b < 1$ ,  $0 < c < 1$ .

5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 10000 10005 10010 10015 10020 10025 10030 10035 10040 10045 10050 10055 10060 10065 10070 10075 10080 10085 10090 10095 10100 10105 10110 10115 10120 10125 10130 10135 10140 10145 10150 10155 10160 10165 10170 10175 10180 10185 10190 10195 10200 10205 10210 10215 10220 10225 10230 10235 10240 10245 10250 10255 10260 10265 10270 10275 10280 10285 10290 10295 10300 10305 10310 10315 10320 10325 10330 10335 10340 10345 10350 10355 10360 10365 10370 10375 10380 10385 10390 10395 10400 10405 10410 10415 10420 10425 10430 10435 10440 10445 10450 10455 10460 10465 10470 10475 10480 10485 10490 10495 10500 10505 10510 10515 10520 10525 10530 10535 10540 10545 10550 10555 10560 10565 10570 10575 10580 10585 10590 10595 10600 10605 10610 10615 10620 10625 10630 10635 10640 10645 10650 10655 10660 10665 10670 10675 10680 10685 10690 10695 10700 10705 10710 10715 10720 10725 10730 10735 10740 10745 10750 10755 10760 10765 10770 10775 10780 10785 10790 10795 10800 10805 10810 10815 10820 10825 10830 10835 10840 10845 10850 10855 10860 10865 10870 10875 10880 10885 10890 10895 10900 10905 10910 10915 10920 10925 10930 10935 10940 10945 10950 10955 10960 10965 10970 10975 10980 10985 10990 10995 11000 11005 11010 11015 11020 11025 11030 11035 11040 11045 11050 11055 11060 11065 11070 11075 11080 11085 11090 11095 11100 11105 11110 11115 11120 11125 11130 11135 11140 11145 11150 11155 11160 11165 11170 11175 11180 11185 11190 11195 11200 11205 11210 11215 11220 11225 11230 11235 11240 11245 11250 11255 11260 11265 11270 11275 11280 11285 11290 11295 11300 11305 11310 11315 11320 11325 11330 11335 11340 11345 11350 11355 11360 11365 11370 11375 11380 11385 11390 11395 11400 11405 11410 11415 11420 11425 11430 11435 11440 11445 11450 11455 11460 11465 11470 11475 11480 11485 11490 11495 11500 11505 11510 11515 11520 11525 11530 11535 11540 11545 11550 11555 11560 11565 11570 11575 11580 11585 11590 11595 11600 11605 11610 11615 11620 11625 11630 11635 11640 11645 11650 11655 11660 11665 11670 11675 11680 11685 11690 11695 11700 11705 11710 11715 11720 11725 11730 11735 11740 11745 11750 11755 11760 11765 11770 11775 11780 11785 11790 11795 11800 11805 11810 11815 11820 11825 11830 11835 11840 11845 11850 11855 11860 11865 11870 11875 11880 11885 11890 11895 11900 1