

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 INVENCION**

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 INVENCION**

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.

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.

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 INVENCION**

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.

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.

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: $2.13 \leq (m \times C) / (p \times \text{Cap}) \leq 3.0$, 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 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: $2.13 \leq (m \times C) / (p \times \text{Cap}) \leq 2.63$.

Preferentemente, $a+b+c=1$.

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.

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 $1.1 \text{ g/cm}^3 \sim 1.25 \text{ g/cm}^3$.

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 $0.8 \text{ mol/L} \sim 1.17 \text{ mol/L}$.

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.

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 $1.4 \text{ g/cm}^3 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$.

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 $6 \mu\text{m} \sim 12 \mu\text{m}$.

Una porosidad de la película positiva es de un 20 %~40 %. Preferentemente, la porosidad de la película positiva es de un 30 %~40 %.

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

En lo sucesivo en la presente, se describe con detalle una batería secundaria de iones de litio de acuerdo con la presente invención.

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: $2.13 \leq (m \times C) / (\rho \times \text{Cap}) \leq 3.0$, m representa una masa total del electrolito dentro de la batería formada con una unidad de g, ρ representa una densidad del electrolito con una unidad de 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.

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 $1 I_1$ (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.

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.

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.

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 cortocircuiten 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 $2.13 \leq (m \times C) / (\rho \times \text{Cap}) \leq 3.0$, 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 $(m \times C) / (\rho \times \text{Cap})$ 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 cortocircuiten 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 $(m \times C) / (\rho \times \text{Cap})$ 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 ρ es de $1.0 \text{ g/cm}^3 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$. Más preferentemente, la densidad del electrolito representada por ρ 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.

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.

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.

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

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 Li_2ZrO_3 , LiNbO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Li_2TiO_3 , Li_3VO_4 , LiSnO_3 , Li_2SiO_3 y LiAlO_2 ; el polímero conductor puede ser polipirrol (PPy), poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) o poliamida (PI). Preferentemente, una masa de la capa de recubrimiento no es superior a un 20 %.

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 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$.

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.

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.

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 ; Voi representa un valor de Oi de la película negativa.

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.

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).

Preferentemente, el peso del recubrimiento por unidad de área sobre una superficie de la película negativa representado por CW es de $0.003 \text{ g}/\text{cm}^2 \sim 0.015 \text{ g}/\text{cm}^2$. Más preferentemente, el peso del recubrimiento por unidad de área sobre una superficie de la película negativa representado por CW es de $0.006 \text{ g}/\text{cm}^2 \sim 0.012 \text{ g}/\text{cm}^2$.

Preferentemente, el valor de Oi de la película negativa representado por Voi es de 3~40. Más preferentemente, el valor de Oi de la película negativa representado por Voi es de 5~30.

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. Cuando menor sea el valor de Oi de la película negativa representado por Voi, 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 Voi 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.

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.

Preferentemente, el valor de Oi del polvo del material activo negativo representado por Goi es de 2~15. Más preferentemente, el valor de Oi del polvo del material activo negativo representado por Goi 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.

Preferentemente, el diámetro de partícula promedio del material activo negativo representado por D50 es de $1 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$. Más preferentemente, el diámetro de partícula promedio del material activo negativo representado por D50 es de $4 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$. Aún más preferentemente, el diámetro de partícula promedio del material activo negativo representado por D50 es de $6 \mu\text{m} \sim 12 \mu\text{m}$. 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.

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

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.

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.

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.

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.

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.

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

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, sulfona de propano, carbonato de fluoroetileno y similares.

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 $0.1 \text{ g/Ah} \sim 0.3 \text{ g/Ah}$.

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

Ejemplo 1

(1) Preparación de un conjunto de electrodos

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

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 másica 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 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 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), con un peso del recubrimiento por unidad de área en una superficie de 0.011 g/cm², 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 LiPF₆ 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 g/cm³.

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

El conjunto de electrodos se colocó en una caja, lo cual fue seguido de horneado, 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			m/Cap	$\frac{m}{C} \times \frac{C}{p \times Cap}$
	Material activo positivo	Densidad de la película positiva (g/cm ³)	Porosidad de la película positiva	Material activo negativo	Peso del recubrimiento CW (g/cm ²)	Valor de la película negativa Vol		Masa total del electrolito inyectado (g)	Masa total de electrolito dentro de la batería formada m (g)	Densidad del electrolito p (g/cm ³)		
Ejemplo 1 (comparativo)	NCM 523	4	12 %	grafito	0.011	25	50	112	105	1.1	2.1	1.52
Ejemplo 2 (comparativo)	NCM 523	3.9	17 %	grafito	0.01	14	75	175	164	1.13	2.2	1.74
Ejemplo 3	NCM 523	3.7	20 %	grafito	0.095	18	66	175	165	1.14	2.5	2.13
Ejemplo 4	NCM 523	3.55	25 %	grafito	0.086	16	108	300	287	1.15	2.7	2.63
Ejemplo 5	NCM 523	3.52	25 %	grafito	0.008	11	43	135	130	1.17	3.0	2.99
Ejemplo 6 (comparativo)	NCM 523	3.5	28 %	grafito	0.009	7	125	450	431	1.25	3.5	3.31
Ejemplo 7 (comparativo)	NCM 523	3.2	30 %	grafito	0.007	13	200	740	710	1.22	3.6	3.49
Ejemplo 8 (comparativo)	NCM 523	3.5	28 %	grafito	0.009	7	125	500	481	1.25	3.9	3.70
Ejemplo 9 (comparativo)	NCM 523	3.2	30 %	grafito	0.007	13	200	740	710	1.35	3.6	3.68

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 $2.13 \leq (m \times C) / (\rho \times \text{Cap}) \leq 3.0$, 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 $(m \times C) / (\rho \times \text{Cap})$ fuese mayor, tanto el

15 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.

20 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

25 resistencia a la transmisión de los iones de litio, lo que afectó así también el rendimiento dinámico de la batería.

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;
 5 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 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ 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, $0.95 \leq x \leq 1.2$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$.
 10 **caracterizada porque**
 la batería secundaria de iones de litio satisface una relación: $2.13 \leq (m \times C) / (\rho \times \text{Cap}) \leq 3.0$; en donde m representa una masa total del electrolito dentro de la batería formada con una unidad de g; ρ representa una densidad del electrolito con una unidad de 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, que se mide tal como se describe en la descripción.
 15
2. La batería secundaria de iones de litio de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la batería secundaria de iones de litio satisface una relación: $2.13 \leq (m \times C) / (\rho \times \text{Cap}) \leq 2.63$.
- 20 3. La batería secundaria de iones de litio de acuerdo con la reivindicación 1, en donde $a+b+c=1$.
4. La batería secundaria de iones de litio de acuerdo con la reivindicación 1, en 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, el material activo negativo comprende al menos grafito.
 25
5. La batería secundaria de iones de litio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde la densidad ρ del electrolito representada por ρ es de $1.0 \text{ g/cm}^3 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$, preferentemente es de $1.1 \text{ g/cm}^3 \sim 1.25 \text{ g/cm}^3$.
- 30 6. La batería secundaria de iones de litio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde C es $0.6 \text{ mol/L} \sim 1.2 \text{ mol/L}$, preferentemente es de $0.8 \text{ mol/L} \sim 1.17 \text{ mol/L}$, en donde C representa una concentración de la sal de litio en el electrolito con una unidad de mol/L.
- 35 7. La batería secundaria de iones de litio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde m/Cap es de $2 \text{ g/Ah} \sim 6 \text{ g/Ah}$; preferentemente, m/Cap es de $2 \text{ g/Ah} \sim 3.0 \text{ g/Ah}$, en donde m representa una masa total del electrolito dentro de la batería formada con una unidad de g; y en donde Cap representa una capacidad nominal de la batería con una unidad de Ah, que se mide tal como se describe en la descripción.
 40
8. La batería secundaria de iones de litio de acuerdo con la reivindicación 1, en donde una densidad de prensado de la película positiva es de $3.3 \text{ g/cm}^3 \sim 3.55 \text{ g/cm}^3$, preferentemente es de $3.35 \text{ g/cm}^3 \sim 3.5 \text{ g/cm}^3$.
- 45 9. La batería secundaria de iones de litio de acuerdo con la reivindicación 1, en donde una porosidad de la película positiva es de un $20 \% \sim 40 \%$, preferentemente es de un $30 \% \sim 40 \%$.
10. La batería secundaria de iones de litio de acuerdo con la reivindicación 4, en donde un peso del recubrimiento por unidad de área en 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 es de $0.007 \text{ g/cm}^2 \sim 0.009 \text{ g/cm}^2$.
 50
11. La batería secundaria de iones de litio de acuerdo con la reivindicación 4, en donde un valor de OI de la película negativa representada por Voi es de $11 \sim 30$, preferentemente es de $14 \sim 30$, más preferentemente es de $16 \sim 30$, en donde Voi se define como C_{004}/C_{110} , en donde 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, y en donde 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, y en donde C_{004} y C_{110} se miden tal como se describe en la descripción.
 55
12. La batería secundaria de iones de litio de acuerdo con la reivindicación 4, en donde una densidad de prensado de la película negativa es de $1.0 \text{ g/cm}^3 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$, preferentemente es de $1.4 \text{ g/cm}^3 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$.