

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 934 127**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2019** **PCT/CN2019/122741**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.06.2021** **WO21108995**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2019** **E 19954946 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2022** **EP 3913721**

54 Título: **Batería secundaria, electrolito y dispositivo que contiene dicha batería secundaria**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.02.2023

73 Titular/es:
CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED (100.0%)
No. 2 Xingang Road Zhangwan Town Jiaocheng District
Ningde City, Fujian PCR 352100, CN

72 Inventor/es:
JIANG, BIN;
HAN, CHANGLONG;
FU, CHENGHUA;
SHEN, RUI y
LI, YUANYUAN

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 934 127 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, electrolito y dispositivo que contiene dicha batería secundaria

Campo técnico

- 5 La presente solicitud se refiere al campo del almacenamiento de energía, en particular a una batería secundaria, un electrolito y un dispositivo que comprende la batería secundaria.

Antecedentes

Debido a las ventajas de alta densidad de energía, ciclo de vida largo, seguridad y fiabilidad, y al hecho de no tener efecto memoria, las baterías secundarias se han utilizado ampliamente en diversos productos digitales, dispositivos portátiles, vehículos eléctricos, fuentes de alimentación de almacenamiento de energía, etc.

- 10 Con el uso generalizado de baterías secundarias en los últimos años, se han impuesto mayores requisitos a dichas baterías secundarias. A medida que disminuye la temperatura del entorno de funcionamiento, el rendimiento de carga y descarga de la batería secundaria disminuirá drásticamente. Además, con el ciclo de carga y descarga de la batería, aumenta el hinchamiento de la batería, lo que a su vez afecta al rendimiento del ciclo y a la vida útil de la batería.

- 15 El documento de la patente EP1978587A1 da a conocer una batería secundaria de litio con un cátodo y un ánodo, ambos capaces de almacenar/liberar iones de litio, un separador que separa estos electrodos entre sí, y una disolución de electrolito que contiene un carbonato cíclico y un carbonato lineal como disolventes y un compuesto tal como VC en proporciones de composición de 18,0 a 30,0 %, 74,0 a 81,9 % y 0,1 a 1,0 %, respectivamente, respecto del total de los disolventes, siendo todos los porcentajes en volumen.

- 20 El documento de la patente CN105489857B describe una batería de iones de litio para carga rápida, que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador, un electrolito, una lengüeta de electrodo positivo, una lengüeta de electrodo negativo y una carcasa de embalaje. El electrodo negativo se fabrica revistiendo ambos lados de una lámina de cobre con una pasta negativa que contiene un material activo negativo.

- 25 El documento de la patente KR20150022660A describe un electrolito y una batería secundaria de litio que incluye el mismo. El electrolito incluye un compuesto de hidrocarburo aromático que incluye un grupo isocianato o un grupo isotiocianato como aditivo electrolítico.

- 30 El documento de la patente CN110247119A describe un electrolito y una batería secundaria de litio que incluye el mismo. El electrolito incluye disolvente orgánico, sal de litio conductora, de 0,1 % a 3,0 % de aditivo A, de 0,1 % a 1,0 % de difluorofosfato de litio, de 0,1 % a 1,0 % de N-fenil bis-(trifluorometanosulfonimida) y de 0,1 % a 1,0 % de isocianurato de trialilo, respecto del peso total del electrolito. El aditivo A es al menos uno de los compuestos tetravinilsilano y fosfato de trivinilo.

- 35 El documento de la patente EP1675209A1 describe una mezcla de disolventes para el electrolito de una batería de litio, mezcla de disolventes que comprende con respecto al volumen de dicha mezcla, del 50 al 95 % en volumen de un éster lineal de un ácido saturado C2 a C8, y del 5 al 50 % en volumen de un carbonato cíclico saturado de C3 a C6 y un carbonato lineal saturado de C3 a C6, estando sustituido sólo uno de los dos carbonatos por al menos un átomo de halógeno.

- El documento de la patente EP3442068A1 describe una batería secundaria de litio y, en particular, una batería secundaria de litio que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador y un electrolito interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, en el que se incluye un electrolito de polímero de gel entre el electrodo negativo y el separador, y se incluye un electrolito líquido entre el electrodo positivo y el separador.

- 40 El documento de la patente CN110323487A describe una batería de iones de litio y un dispositivo eléctrico que incluye la misma. La batería de iones de litio incluye un conjunto de electrodos; y una disolución electrolítica para infiltrar el conjunto de electrodos, de forma que el conjunto de electrodos incluye un cuerpo de electrodos, una lengüeta de electrodo positivo y una lengüeta de electrodo negativo.

- 45 El documento de la patente CN100365863C describe un electrolito preparado por un método que comprende los pasos de: mezclar un disolvente de éter carbónico cíclico y un disolvente de éster carbónico lineal dentro del intervalo de proporciones de peso de 1:1.5 a 1:3, seguido de las etapas de purificación, eliminación de impurezas y deshidratación; bajo condiciones de temperatura ambiente, disolviendo una sal de litio conductora en el disolvente según una concentración de 0,8 a 1,5 mol/l y agitando uniformemente para preparar el electrolito; y añadiendo sultona en el electrolito en una cantidad de sultona de 0,1 a 1,5 % del peso del electrolito.

- 50 El documento de la patente CN103413970A describe un electrolito de carbonato del tipo de baja temperatura para baterías de litio. El electrolito se compone principalmente de los siguientes componentes: carbonato de etileno, carbonato de dimetilo, carbonato de etilmetilo y carbonato de propileno como disolventes, hexafluorofosfato de litio y un aditivo de baja temperatura. Los cuatro disolventes de carbonato están en la relación en peso EC: DMC: EMC: PC = 2:3:5:1.

El documento de la patente CN105047996A describe un electrolito de baja temperatura y una batería de iones de litio. El electrolito de baja temperatura comprende 5-20 % en peso de hexafluorofosfato de litio, 0,1-3 % en peso de fluoruro de litio, 0,2-5 % en peso de tetrafluoroborato de litio, 48-94,7 % en peso de un disolvente electrolítico, 2-5 % en peso % de carbonato de vinileno, 2-10 % en peso de propionato de etilo y 1-5 % en peso de acetato de etilo.

- 5 El documento de la patente CN104409771A describe un electrolito que contiene nitrilo etil hidrofluoroéter y una batería secundaria de litio. El electrolito incluye una sal de litio como electrolito, nitrilo etil hidrofluoroéter, un disolvente orgánico no acuoso y aditivos.

- 10 El documento de la patente CN103560270A describe un electrolito para una batería de iones de litio. El electrolito comprende un disolvente orgánico, una sal de litio y un aditivo; la cantidad del aditivo representa del 0,1 % -3 % del peso total del electrolito; la concentración de la sal de litio en el electrolito es de 0,1-1,8 mol/l; el disolvente orgánico comprende un disolvente de tipo carbonato y un disolvente de tipo fluorosilano.

El documento de la patente CN106450458A describe un electrolito que comprende una sal de litio, un disolvente orgánico, un aditivo formador de películas y un aditivo estabilizante. El aditivo estabilizante comprende al menos una sustancia escogida entre una sal de litio con un grupo sulfónico y fenantrolina.

- 15 El documento de la patente CN107154510A describe un electrolito y una batería de iones de litio. El electrolito incluye un disolvente y sales de litio. El disolvente incluye carbonato de etileno, 2-butanona y diclorometano en una proporción de masa de 1-2: 1-7: 1-7.

El documento de la patente JPH0210666A describe un electrolito no acuoso para baterías secundarias, que contiene carbonato de propileno, carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo.

- 20 El documento de la patente CN109286020A describe una placa de electrodo negativo y una batería secundaria. La placa de electrodo negativo comprende un colector de corriente de electrodo negativo y una película de electrodo negativo que recubre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo y contiene el material activo negativo; dicha placa de electrodo negativo satisface la expresión $0,6 \leq 0,7 \times P \times (D90-D10)/D50+B/3 \leq 8,0$, donde P se refiere a la porosidad de la película del electrodo negativo; B se refiere al área superficial específica activa de la película del electrodo negativo.
- 25

Resumen

Un primer aspecto de la presente solicitud se refiere a una batería secundaria de acuerdo con la reivindicación 1.

Un segundo aspecto de la presente solicitud se refiere a un dispositivo que incluye la batería secundaria del primer aspecto de la presente solicitud.

- 30 Los inventores de la presente solicitud encontraron que controlando específicamente la proporción de carbonato cíclico a carbonato lineal en el electrolito y al mismo tiempo controlando específicamente el contenido de carbonato de dimetilo (también abreviado como "DMC" en este documento, por sus siglas en inglés) en el carbonato lineal, la batería secundaria puede tener tanto una excelente potencia a baja temperatura como un rendimiento excelente de ciclo a 45°C. Además, los inventores descubrieron que cuando el electrolito cumple las condiciones anteriores, es necesario controlar estrictamente la cantidad de éster de ácido carboxílico. Cuando el contenido del éster de ácido carboxílico no está dentro del intervalo indicado en la presente solicitud, el rendimiento del ciclo de la batería se ve seriamente afectado. Se puede ver que, en la presente solicitud, cuando se controla simultáneamente la proporción de carbonato cíclico a carbonato lineal, el contenido de carbonato de dimetilo en el carbonato lineal y la cantidad de éster de ácido carboxílico, la batería secundaria muestra unos excelentes potencia a baja temperatura y rendimiento de ciclo. El
- 35
- 40 dispositivo de la presente solicitud incluye la batería secundaria proporcionada por la presente solicitud y, por lo tanto, tiene al menos las mismas ventajas que la batería secundaria.

Descripción de los dibujos

- 45 Para explicar más claramente las soluciones técnicas de las realizaciones de la presente solicitud, a continuación, se presentarán brevemente los dibujos que deben usarse en las realizaciones de la presente solicitud. Obviamente, los dibujos que se describen a continuación son solo algunas realizaciones de la presente solicitud. Una persona con conocimientos normales de la técnica puede obtener otros dibujos basándose en los dibujos presentados sin trabajo creativo.

La figura 1 es un diagrama esquemático de una batería secundaria proporcionada por una realización de la presente solicitud.

- 50 La figura 2 es un diagrama esquemático de un módulo de batería proporcionado por una realización de la presente solicitud.

La figura 3 es un diagrama esquemático de un paquete de baterías proporcionado por una realización de la presente solicitud.

La figura 4 es una vista en detalle del paquete de baterías que se muestra en la figura 3.

La figura 5 es un diagrama esquemático de un dispositivo proporcionado por una realización de la presente solicitud.

Entre otros, los números de referencia se explican a continuación:

1. Paquete de baterías.
- 5 2. Cuerpo de caja superior.
3. Cuerpo de caja inferior.
4. Módulo de batería.
5. Batería secundaria.

Descripción detallada

10 Con el fin de que se entiendan claramente el objeto, la solución técnica y los efectos técnicos de la presente solicitud, a continuación se describe adicionalmente la presente solicitud en detalle haciendo referencia a las realizaciones. Debe entenderse que las realizaciones descritas en la presente descripción son solo para explicar la presente aplicación y no pretenden limitar la aplicación.

15 A lo largo de la presente solicitud, donde se describe que las composiciones tienen, incluyen o comprenden componentes o fracciones específicos, o donde se describen procesos que tienen, incluyen o comprenden pasos de proceso específicos, se contempla que las composiciones o procesos descritos en este documento pueden además comprender otros componentes o fracciones o pasos, se mencionen o no específicamente en esta divulgación, siempre que dichos componentes o pasos no afecten a las características básicas y novedosas de la invención, pero también se contempla que las composiciones o procesos puedan consistir esencialmente en, o consistir en los

20 componentes o pasos enumerados.

En aras de la brevedad, solo ciertos intervalos numéricos se describen explícitamente en este documento. Sin embargo, cualquier límite inferior puede combinarse con cualquier límite superior para formar un intervalo que no se describe explícitamente; y cualquier límite inferior puede combinarse con otros límites inferiores para formar un intervalo no especificado, y cualquier límite superior puede combinarse con cualquier otro límite superior para formar

25 un intervalo no especificado. Además, aunque no se especifique explícitamente, cada punto o valor único entre los extremos del intervalo se incluye en el intervalo. Por lo tanto, cada punto o valor individual puede combinarse con cualquier otro punto o valor individual o combinarse con otros límites inferiores o superiores para formar un intervalo que no se especifica explícitamente.

30 En la presente descripción, debe señalarse que, a menos que se indique lo contrario, la indicación junto a intervalos numéricos de las expresiones "no menos que" y "no más que" significa que se incluyen todos los números dentro de ese intervalo, incluidos los puntos o valores finales. Tal como se usan en este documento, los términos "un", "uno", "el", "al menos uno" y "uno o más" se usan indistintamente, a menos que se indique lo contrario y la indicación de "más" en la frase "uno o más" incluye dos o más.

35 Los términos "preferido" y "preferiblemente" se refieren a realizaciones de la divulgación que pueden brindar ciertos beneficios, bajo ciertas circunstancias. Sin embargo, también se pueden preferir otras realizaciones, bajo las mismas u otras circunstancias. Además, la enumeración de una o más realizaciones preferidas no implica que otras realizaciones no sean útiles, y no pretende excluir otras realizaciones del alcance de la presente solicitud.

40 El resumen anterior de la presente solicitud no pretende describir cada realización divulgada o cada implementación en esta solicitud. La siguiente descripción ilustra realizaciones de ejemplo más específicamente. En muchos puntos a lo largo de la aplicación, se brinda orientación a través de una serie de ejemplos, que se pueden usar en varias combinaciones. En cada caso, la enumeración es solo un grupo representativo y no debe interpretarse como exhaustiva.

[Batería secundaria]

45 La batería secundaria proporcionada por el primer aspecto de la presente solicitud comprende un electrolito, caracterizado porque comprende un disolvente orgánico y el disolvente orgánico comprende un carbonato cíclico y un carbonato lineal; la relación de masas del carbonato cíclico al carbonato lineal es de 25:75 a 32:68; el carbonato lineal comprende carbonato de dimetilo; el porcentaje en masa del carbonato de dimetilo en el carbonato lineal es superior o igual al 9% en peso e inferior al 50% en peso; el porcentaje en masa del éster de ácido carboxílico en el disolvente orgánico es inferior al 5% en peso, respecto de la masa total del disolvente orgánico.

50 Tal como se usa aquí, el término "disolvente orgánico" puede tener el significado comúnmente entendido en el campo de las baterías. En términos generales, el término "disolvente orgánico" se refiere a un disolvente aprótico no acuoso que puede usarse como portador de iones activos en una batería. Por ejemplo, el disolvente orgánico comprende un carbonato cíclico, un carbonato lineal, un éster de ácido carboxílico y similares.

En algunas realizaciones, el carbonato cíclico comprende uno o más de los siguientes compuestos: carbonato de etileno (también abreviado como "EC" en este documento, por sus siglas en inglés), carbonato de propileno (también abreviado como "PC" en este documento) y carbonato de butileno (también abreviado como "BC" en este documento); preferiblemente, el carbonato cíclico comprende carbonato de etileno.

- 5 En algunas realizaciones, el carbonato lineal comprende además uno o más de los siguientes compuestos: carbonato de dietilo (también abreviado como "DEC" en este documento) y carbonato de etilo y metilo (también abreviado como "EMC" en este documento); preferiblemente, el carbonato lineal comprende además carbonato de etilo y metilo.

Los inventores de la presente solicitud encontraron que el contenido relativo de carbonato cíclico y carbonato lineal debe limitarse a un intervalo específico. Sin querer estar limitados por la teoría, por un lado, el exceso de carbonato cíclico no solo hace que la viscosidad del electrolito aumente a bajas temperaturas, sino que también afecta la conductividad a baja temperatura del electrolito y reduce la energía de carga y descarga a baja temperatura de la batería. Además, el exceso de carbonato cíclico puede sufrir una reacción de oxidación en el electrodo positivo, lo que hace que aumente la producción de gas de la batería, lo que a su vez afecta la interfaz de carga, deteriora la capacidad de carga y entonces afecta el rendimiento del ciclo a 45 °C. Por otro lado, cuando se da la condición de que la proporción de carbonato cíclico es demasiado pequeña, la capacidad del electrolito para disociar la sal del electrolito disminuirá, lo que afectará a la conductividad a alta temperatura del electrolito, lo que resultará en una mayor polarización durante el ciclo de la batería a 45°C, y la fuerza de expansión conducirá al deterioro del rendimiento del ciclo. Los inventores han descubierto con muchos experimentos e investigaciones que la proporción de masa de carbonato cíclico a carbonato lineal debe controlarse en el intervalo de 25:75-32:68, lo que puede equilibrar favorablemente la conductividad a alta y baja temperatura del electrolito, para que la batería pueda obtener excelentes rendimiento de ciclo a 45°C y rendimiento energético a baja temperatura.

En algunas realizaciones preferidas, el porcentaje en masa de carbonato de etileno en el carbonato cíclico es superior al 90 %, preferiblemente del 92 % al 100 %. Los inventores descubrieron que el carbonato de etileno tiene un efecto protector de formación de películas sobre el material activo negativo, y controlar su contenido dentro de un intervalo determinado puede mejorar aún más el rendimiento del ciclo de la batería. De manera particularmente preferida, el porcentaje en masa de carbonato de etileno en el carbonato cíclico es superior o igual al 94 %, e incluso más preferiblemente superior o igual al 98 %. Por ejemplo, en algunas realizaciones preferidas, el porcentaje en masa de carbonato de etileno en el carbonato cíclico alcanza incluso el 100%.

En algunas realizaciones preferidas, el porcentaje en masa de carbonato de dimetilo en el carbonato lineal es del 10 % en peso al 48 % en peso, preferiblemente del 15 % en peso al 45 % en peso, más preferiblemente del 25 % en peso al 43 % en peso. En una realización de ejemplo, el porcentaje en masa de carbonato de dimetilo en el carbonato lineal puede ser de aproximadamente 14 % en peso, 18 % en peso, 20 % en peso, 25 % en peso, 30 % en peso, 35 % en peso o 40 % en peso. Los inventores encontraron que usando la cantidad de carbonato de dimetilo definida en el presente documento, se puede obtener una buena conductividad a baja temperatura y un buen rendimiento del ciclo a 45°C. La adición de un contenido específico de carbonato de dimetilo en el electrolito alivia eficazmente el deterioro de la capacidad de carga causado por el aumento de la fuerza de expansión de la batería durante el ciclo, lo que es beneficioso para inhibir el aumento de la fuerza de expansión en la batería. y por lo tanto es beneficioso para mejorar el rendimiento del ciclo de la batería. Sin embargo, el exceso de carbonato de dimetilo hace que la conductividad a baja temperatura y la potencia a baja temperatura del electrolito disminuyan significativamente. Además, la descomposición de un exceso de carbonato de dimetilo en la interfaz del electrodo positivo aumenta la producción de gas, lo que da como resultado una fuerte producción de gases en la batería, deteriorando de forma especialmente grave el rendimiento del ciclo a 45 °C de la batería.

En algunas realizaciones, el éster de ácido carboxílico puede comprender uno o más de los compuestos siguientes: acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, propionato de metilo, propionato de etilo y propionato de propilo. Específicamente, el éster de ácido carboxílico puede comprender uno o más entre acetato de etilo y propionato de etilo. En términos generales, en comparación con los carbonatos lineales o de cadena, los ésteres de ácido carboxílico tienen las ventajas de una baja viscosidad y una alta constante dieléctrica, y su conductividad a temperatura ambiente y a baja temperatura suele ser mayor que la de los disolventes de carbonato. Sin embargo, los inventores encontraron que la adición de un éster de ácido carboxílico al electrolito de la presente solicitud que tiene una composición específica destruiría la estabilidad estructural de la película SEI en la superficie del electrodo negativo de grafito, lo que resultaría en un deterioro del rendimiento del ciclo. Los inventores descubrieron mediante experimentos que, tomando como base la masa total del disolvente orgánico, cuando el porcentaje en masa del éster de ácido carboxílico en el disolvente orgánico es inferior al 5 % en peso, no se produce el deterioro del rendimiento de la batería por el éster de ácido carboxílico. En algunas realizaciones preferidas, respecto de la masa total del disolvente orgánico, el electrolito comprende 3 % en peso o menos de un éster de ácido carboxílico. Aún más preferiblemente, respecto de la masa total del disolvente orgánico, el disolvente orgánico no comprende un éster de ácido carboxílico (es decir, el porcentaje en masa del éster de ácido carboxílico en el disolvente orgánico es 0 % en peso).

En algunas realizaciones preferidas, el electrolito tiene una conductividad a -20°C superior o igual a 2,5 mS/cm. Más preferiblemente, el electrolito tiene una conductividad a -20°C de 2,6 mS/cm a 3,5 mS/cm. Por ejemplo, la conductividad a -20°C del electrolito puede ser de aproximadamente 2,6 mS/cm, 2,8 mS/cm, 3,0 mS/cm, 3,2 mS/cm o 3,4 mS/cm.

En algunas realizaciones preferidas, el electrolito puede comprender además un aditivo. El aditivo comprende, entre otros, uno o más de los siguientes compuestos: carbonato de fluoroetileno (FEC), carbonato de vinileno (VC), sulfato de etileno (es decir, 1,3,2-dioxatolano-2,2-dióxido, abreviado como DTD), fosfato de tris(trimetilsililo) (TMSP), difluoro(oxalato)borato de litio (LiDFOB) y bis(fluorosulfonil)imida de litio (LiFSI). El aditivo anterior puede mejorar aún más la estabilidad química del electrolito, mejorar la estabilidad de la formación de película de las interfaces del electrodo positivo y el electrodo negativo, y modificar la ruta de transmisión de iones de litio de la película de la interfaz para tener una impedancia de interfaz más baja y reparar las interfaces positiva y negativa durante el ciclo de vida de la batería. Además, los inventores descubrieron que de cara al rendimiento de la batería, es posible mejorar de manera integral la potencia de la batería a temperatura ambiente/baja temperatura, el rendimiento del ciclo a temperatura ambiente/alta temperatura, la vida útil de almacenamiento a temperatura ambiente/alta temperatura, la producción de gas de almacenamiento a alta temperatura y las capacidades de carga rápida a temperatura ambiente/baja temperatura.

En algunas realizaciones preferidas, la cantidad total de aditivos no supera el 10 % en peso de la masa total del electrolito. Respecto de la masa total del electrolito, la cantidad de cada componente aditivo puede ser 0,05-5 % en peso, preferiblemente 0,1-3 % en peso. Por ejemplo, en función de la masa total del electrolito, la cantidad de cada componente aditivo puede ser 0,1 % en peso, 0,3 % en peso, 0,5 % en peso, 1 % en peso, 1,5 % en peso, 2 % en peso o 2,5 % en peso. Una cantidad indebidamente pequeña de aditivo conducirá a una formación de película incompleta en la interfaz del electrodo y una estructura inestable; una cantidad excesivamente grande de aditivos aumentará la resistencia a la formación de la película o la descomposición redox del aditivo residual provocará la acumulación de gases en la batería.

El electrolito descrito en la presente solicitud comprende además una sal de electrolito como soluto. Como ejemplo, la sal electrolítica puede ser una o más seleccionadas entre las siguientes: LiPF₆ (hexafluorofosfato de litio), LiBF₄ (tetrafluoroborato de litio), LiClO₄ (perclorato de litio), LiAsF₆ (hexafluoroarseniato de litio), Li(CF₃SO₂)₂N, LiFSI (bis(fluorosulfonil)imida de litio), LiTFSI (bistrifluorometanosulfonimida de litio), LiTFS (trifluorometanosulfonato de litio), LiDFOB (difluoro(oxalato)borato de litio), LiBOB (dioxalato borato de litio), LiPO₂F₂ (difluorofosfato de litio), LiDPOP (difluoro(oxalato)fosfato de litio) y LiTFOP (tetrafluoro(oxalato)fosfato de litio). En algunas realizaciones preferidas, se pueden utilizar como sal electrolítica, uno o más de los compuestos LiPF₆, LiFSI, LiPO₂F₂, LiDFOB y LiDPOP. En algunas realizaciones específicas, se puede usar LiPF₆ como sal electrolítica. Preferiblemente, respecto de la masa total del electrolito, el porcentaje en masa de la sal del electrolito es como máximo el 20%. Más preferiblemente, respecto de la masa total del electrolito, el porcentaje en masa de la sal del electrolito es del 10 % al 15 %.

En la batería secundaria de la presente solicitud, la batería secundaria comprende además una placa de electrodo negativo. La placa de electrodo negativo comprende un material activo negativo, y el material activo negativo se puede seleccionar entre materiales conocidos en la técnica que se pueden usar como material activo negativo. Preferiblemente, el material activo negativo comprende un grafito artificial. Cuando el material activo negativo comprende un grafito artificial, el efecto de mejora del electrolito mencionado anteriormente es más significativo.

Cuando el material activo negativo comprende un grafito artificial, el rendimiento de la batería se puede mejorar aún más con la condición de que el grafito artificial satisfaga además uno o más de los siguientes parámetros.

En algunas realizaciones preferidas, la superficie del grafito artificial no tiene una capa de recubrimiento de carbono amorfo; cuando la superficie del grafito artificial no tiene una capa de recubrimiento de carbono amorfo, la reacción secundaria entre el grafito artificial y el electrolito durante el ciclo de la batería se puede disminuir aún más, y se reduce el aumento en el espesor de la película SEI, reduciendo así la expansión cíclica de la batería.

En algunas realizaciones preferidas, el grafito artificial tiene una capacidad por gramo de 350 mAh/g a 358 mAh/g.

El I_D/I_G del grafito artificial es menor o igual a 0,25. Por ejemplo, el I_D/I_G de grafito artificial puede ser 0,23, 0,2, 0,18, 0,16, 0,15, 0,12, 0,1 o 0,08. Preferiblemente, el I_D/I_G del grafito artificial es de 0,1 a 0,2. Los inventores encontraron que el uso de grafito artificial que tiene un I_D/I_G en el intervalo preferido mencionado anteriormente puede reducir aún más el aumento de volumen de la batería durante el ciclo. Sin pretender estar limitados por la teoría, el grafito artificial que tiene un cociente I_D/I_G adecuado es favorable para mejorar la estabilidad de su superficie y disminuir las reacciones secundarias del electrolito en su superficie, lo que reduce aún más el aumento del volumen o expansión de la batería durante el ciclo. El cociente I_D/I_G representa la relación entre la intensidad máxima (I_D) del pico D del grafito artificial y la intensidad de pico (I_G) del pico G.

Los picos D y G son picos característicos Raman de los materiales de grafito. El pico D y el pico G del grafito artificial se pueden medir mediante espectroscopia láser Raman, tal como utilizando un espectrómetro Raman Advantage 785TM. En el espectro Raman del grafito artificial según la presente solicitud medido por un espectrómetro Raman, el pico D está en la posición de 1300 cm⁻¹ a 1400 cm⁻¹, y el pico G está en la posición de 1580 cm⁻¹ a 1620 cm⁻¹.

En algunas realizaciones preferidas, el grafito artificial satisface además la condición de que el tamaño de partícula promedio en número D_{n10} es de 1 μm a 3 μm, preferiblemente de 1 μm a 2 μm. Cuando se usa el grafito artificial que tiene un tamaño de partícula promedio en número D_{n10} en el intervalo anterior, la capacidad por gramo del grafito artificial se puede aumentar aún más; y en la placa de electrodo negativo preparada a partir de grafito artificial, el grafito artificial y los aditivos como el aglutinante se pueden dispersar uniformemente, la fuerza de unión general de la

placa de electrodo es relativamente alta, lo que puede reducir aún más la expansión cíclica de la batería.

En algunas realizaciones preferidas, el grafito artificial satisface además la condición de que el tamaño de partícula promedio en volumen D_{v50} es de 15 μm a 20 μm , preferiblemente de 15 μm a 18 μm .

- 5 En algunas realizaciones preferidas, el tamaño de partícula promedio en volumen D_{v10} del grafito artificial es mayor de o igual a 6 μm , preferiblemente de 6,5 μm a 10,5 μm . Por ejemplo, la D_{v10} del grafito artificial puede ser de 6 μm o más, 6,5 μm o más, 7 μm o más, o 7,5 μm o más.

El grafito artificial que tiene una D_{v50} y/o D_{v10} en el intervalo anterior tiene un mayor rendimiento de transporte activo de iones y electrones, lo que disminuye las reacciones secundarias del electrolito en el electrodo negativo; al mismo tiempo, también es beneficioso para mejorar su propia densidad de compactación de polvo.

- 10 En algunas realizaciones preferidas, el grafito artificial satisface además la condición de una distribución de tamaño de partícula tal que $(D_{v90}-D_{v10})/D_{v50}$ varía de 1,1 a 1,8, preferentemente de 1,2 a 1,5. Cuando el grafito artificial satisface adicionalmente la condición de una distribución del tamaño de partículas con los valores dentro del intervalo dado, se puede mejorar la cohesión entre las partículas, reduciendo así la tasa de expansión de la placa de electrodos de la batería durante el ciclo. Además, la distribución adecuada del tamaño de las partículas también conduce a un
- 15 área de superficie específica (SSA, por sus siglas en inglés) adecuada del grafito artificial, lo que le permite tener una mayor actividad de reacción electroquímica y una mayor estabilidad superficial, lo que mejora adicionalmente el rendimiento del ciclo.

- 20 En la presente solicitud, los parámetros D_{n10} , D_{v10} , D_{v50} y D_{v90} del grafito artificial se puede medir con un analizador de tamaño de partículas láser (tal como un equipo Malvern Master Size 3000) con referencia al estándar GB/T 19077.1-2016. En este contexto, las definiciones físicas de D_{n10} , D_{v10} , D_{v50} , y D_{v90} son como sigue:

D_{n10} : el tamaño de partícula promedio en número para el cual el 10 % acumulado de las partículas de la distribución tienen un tamaño mayor

D_{v10} : el tamaño de partícula promedio en volumen para el cual el 10 % acumulado de las partículas de la distribución tienen un tamaño mayor.

- 25 D_{v50} : el tamaño de partícula promedio en número para el cual el 50 % acumulado de las partículas de la distribución tienen un tamaño mayor.

D_{v90} : el tamaño de partícula promedio en número para el cual el 90 % acumulado de las partículas de la distribución tienen un tamaño mayor.

- 30 En algunas realizaciones preferidas de la presente solicitud, el área superficial específica (SSA) del grafito artificial es de 1,0 m^2/g a 1,5 m^2/g . Sin querer estar limitados por la teoría, el grafito artificial que tiene un área de superficie específica apropiada, puede tener una mayor actividad de reacción electroquímica en baterías secundarias, cumplir con los requisitos cinéticos de las baterías secundarias y, al mismo tiempo, puede reducir las reacciones secundarias del electrolito en el superficie del material y reducir la producción de gas, lo que puede reducir la expansión o aumento del volumen de la batería durante el ciclo. El grafito artificial con un área de superficie específica adecuada también
- 35 tiene una intensa fuerza de unión con el aglutinante, lo que puede mejorar la cohesión y la fuerza de unión de la placa de electrodos, lo que reduce aún más la expansión cíclica de la batería.

- El área superficial específica del grafito artificial se puede medir utilizando un método conocido en la técnica. Por ejemplo, de acuerdo con el estándar GB/T 19587-2017 (Determinación del área de superficie específica de sólidos por adsorción de gas usando el método BET), se puede usar el análisis del área de superficie específica por adsorción de nitrógeno, y se puede calcular el área superficial específica mediante el método BET (Brunauer, Emmett y Teller), en el que se puede realizar el análisis del área superficial específica por la adsorción de nitrógeno mediante un analizador de distribución de tamaño de poro y superficie específica (tipo: Tri Star II 3020) de la empresa Micromeritics, EE. UU.
- 40

- En algunas realizaciones preferidas, el grado de grafitización G del grafito artificial puede ser del 90 % al 95 %, preferiblemente del 92 % al 94 %. Un grado de grafitización G adecuado puede hacer que el grafito artificial tenga al mismo tiempo una mayor capacidad por gramo y una mayor estabilidad estructural de fase.
- 45

- El grado de grafitización del grafito artificial puede medirse con un método bien conocido en la técnica. Por ejemplo, el grado de grafitización del grafito artificial se puede medir utilizando un difractómetro de rayos X (Bruker D8 Discover). La prueba se puede realizar según el estándar JIS K 0131-1996, JB/T 4220-2011: medir el tamaño de d_{002} , y luego calcular el grado de grafitización de acuerdo con la fórmula $G = (0,344 - d_{002}) / (0,344 - 0,3354) \times 100 \%$, en la cual d_{002} es el espacio entre capas en la estructura cristalina de grafito artificial, en nanómetros (nm).
- 50

En algunas realizaciones preferidas, el grafito artificial tiene una densidad de compactación de polvo bajo una presión de 2000 kg de 1,65 g/cm^3 a 1,85 g/cm^3 , preferentemente de 1,68 g/cm^3 a 1,83 g/cm^3 . El grafito artificial tiene una densidad de compactación de polvo más alta bajo una presión de 2000 kg, por lo que la placa de electrodo negativo que usa dicho grafito artificial tiene una densidad de compactación más alta, lo que hace que la batería tenga una

densidad de energía más alta.

La densidad de compactación del polvo del grafito artificial se puede determinar por ensayos mediante un método conocido en la técnica. Por ejemplo, tomando como referencia el estándar GB/T 24533-2009 y usando una máquina de prueba de presión electrónica (como UTM7305) para el ensayo.

- 5 En algunas realizaciones preferidas, la película de electrodo negativo tiene una densidad de compactación de 1,55 g/cm³ a 1,75 g/cm³; más preferiblemente de 1,6 g/cm³ a 1,7 g/cm³. De esta manera, la película de electrodo negativo puede tener una alta densidad de compactación y al mismo tiempo tener una porosidad adecuada para la infiltración total del electrolito. Por lo tanto, la capacidad de la batería se puede usar de manera más efectiva y la batería puede obtener un mejor rendimiento cinético.
- 10 En algunas realizaciones preferidas, cuando la película del electrodo negativo tiene una densidad de compactación en el intervalo dado anteriormente, el valor de orientación OI de la placa del electrodo negativo es de 8 a 15, más preferiblemente de 8 a 12. Cuando el valor OI de la placa del electrodo está dentro del intervalo dado, puede tener un alto grado de isotropía, de modo que la expansión del grafito artificial en la placa del electrodo inducida por la intercalación de litio se distribuye en todas las direcciones, lo que reduce aún más la expansión del volumen de la placa del electrodo y la batería durante el ciclo.
- 15

El valor de orientación OI de la placa del electrodo negativo es la relación del área de pico C₀₀₄ del pico de difracción 004 del material activo negativo al área de pico C₁₁₀ del pico de difracción 110 en el patrón de difracción de rayos X de la placa del electrodo negativo. Por lo tanto, el valor de orientación OI de la placa del electrodo negativo = C₀₀₄/C₁₁₀. Para el ensayo, el análisis de difracción de rayos X puede referirse al estándar JISK 0131-1996 y usar un difractómetro de rayos X (como el difractómetro de rayos X Bruker D8 Discover), en el que se usan como fuente de radiación los rayos CuKα, la longitud de onda del rayo es λ=1,5406Å, el intervalo del ángulo de exploración para 2θ es de 20° a 80° y la velocidad de exploración es de 4°/min.

- 25 En algunas realizaciones preferidas, la densidad superficial de la película de electrodo negativo de la presente solicitud es de 7,5 mg/cm² a 14,0 mg/cm²; preferentemente de 9,5 mg/cm² a 12,0 mg/cm². La densidad de área de la película del electrodo negativo puede representar el peso de la película de recubrimiento por unidad de área sobre el electrodo después del prensado en frío. La medida se puede realizar según el método descrito en la realización, o se puede realizar según otros métodos bien conocidos en la técnica. En algunas realizaciones de ejemplo, la masa de la película del electrodo negativo en un área específica se pesa con una balanza estándar y luego se calcula la masa de la película del electrodo negativo por unidad de área, es decir, la densidad del área. Cabe señalar que todos los parámetros de la película de electrodo negativo (por ejemplo, la densidad de compactación y la densidad de área de la película de electrodo negativo) proporcionados en la presente solicitud se refieren al intervalo de parámetros de la película de una sola cara. Cuando las películas de electrodos negativos están dispuestas en ambas superficies del colector de corriente, siempre que los parámetros de la película en cualquiera de las superficies cumplan con los requisitos de la presente solicitud, se considera que caen dentro del alcance de protección de la presente solicitud.
- 30
- 35 Además, los intervalos de densidad de compactación, densidad de área y similares en la presente invención se refieren todos al intervalo de parámetros después del prensado en frío y compactado para ensamblar una batería.

En algunas realizaciones de ejemplo, el grafito artificial de la presente solicitud mencionado anteriormente se puede preparar mediante el siguiente método:

- (1) triturar materiales de coque verde y clasificarlos;
- 40 (2) dar forma al producto obtenido en el paso (1);
- (3) granular el producto obtenido en el paso (2), de forma que la cantidad de aglomerante añadido durante el proceso de granulación no supere el 5% del peso total de los materiales de coque verde;
- (4) someter el producto obtenido en el paso (3) a un tratamiento de grafitización a una temperatura de 2800°C ~ 3200°C para obtener el grafito artificial.
- 45 En el método de preparación anterior, preferiblemente los materiales de coque verde se pueden seleccionar entre uno o más de los siguientes: coque de petróleo verde y coque de brea verde, y más preferiblemente comprenden coque de petróleo verde.

En el método de preparación anterior, preferiblemente, el material de coque verde no es coque de aguja.

- 50 En el método de preparación anterior, preferiblemente, el contenido volátil del material de coque verde es del 7 % al 10 %. El contenido volátil del coque verde es apropiado, lo que puede hacer que el grafito artificial tenga una mayor resistencia estructural.

En el método de preparación anterior, preferiblemente, el contenido de azufre del material de coque verde puede ser del 2 % o menos. El coque verde tiene un bajo contenido de azufre, lo que puede mejorar la estabilidad superficial del grafito artificial.

En el método de preparación anterior, preferiblemente, el método comprende además eliminar el polvo fino después de darle forma en el paso (2). El valor de D_{n10} se puede ajustar para que esté en un intervalo apropiado mediante dicho paso.

5 En el método de preparación anterior, preferiblemente, el producto obtenido en el paso (2) se puede granular sin agregar un aglutinante, lo que puede aumentar aún más la capacidad por gramo y la resistencia estructural del grafito artificial.

En el método de preparación anterior, preferiblemente, el producto obtenido en el paso (3) se grafitiza a una temperatura de 2900°C a 3100°C.

10 La batería secundaria de la presente solicitud comprende además una placa de electrodo positivo que comprende un material activo positivo, y el material activo positivo puede seleccionarse entre materiales conocidos en la técnica que pueden usarse como material activo positivo. Preferiblemente, el material activo positivo comprende uno o más óxidos de metal de transición y de litio y materiales modificados de los mismos, y el material modificado puede ser óxido de metal de transición de litio sujeto a modificación de dopaje y/o modificación de revestimiento. Preferiblemente, el óxido de metal de transición de litio comprende uno o más seleccionados entre óxido de litio, níquel y manganeso y óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio. Cuando el material activo positivo comprende el óxido de metal de transición de litio mencionado anteriormente y el compuesto modificado del mismo, el efecto de mejora del electrolito es más evidente.

15 En la batería secundaria de la presente solicitud, la placa del electrodo positivo y la placa del electrodo negativo pueden comprender además opcionalmente un aglutinante. Los tipos de aglutinante no están específicamente limitados, y los expertos en la técnica pueden realizar selecciones de acuerdo con las necesidades reales. Por ejemplo, el aglutinante utilizado para la placa del electrodo positivo puede comprender uno o más de los compuestos fluoruro de polivinilideno (PVDF) y politetrafluoroetileno (PTFE).

20 En la batería secundaria de la presente solicitud, la placa del electrodo positivo y la placa del electrodo negativo pueden comprender además opcionalmente un agente conductor. Los tipos de agentes conductores no están limitados específicamente, y los expertos en la técnica pueden realizar selecciones según las necesidades reales. Por ejemplo, el agente conductor usado para la placa de electrodo positivo puede comprender una o más de las siguientes sustancias: grafito artificial, carbono superconductor, negro de acetileno, negro de carbono, negro de Ketjen, puntos de carbón, nanotubos de carbono, grafito artificial y nanofibras de carbono.

25 La batería secundaria de la presente solicitud comprende además un separador. El separador está ubicado entre la placa del electrodo positivo y la placa del electrodo negativo para desempeñar un papel de aislamiento. El tipo de separador no está particularmente limitado, y puede escogerse cualquier separador de estructura porosa bien conocido que tenga estabilidad electroquímica y estabilidad mecánica. En algunas realizaciones, el separador puede ser uno o más de las siguientes sustancias: fibra de vidrio, tela no tejida, polietileno, polipropileno y fluoruro de polivinilideno. El separador puede ser una película de una sola capa o una película de varias capas. Cuando el separador es una película multicapa, los materiales de cada capa pueden ser iguales o diferentes.

30 La batería secundaria de la presente solicitud se puede preparar según un método convencional de la técnica. Por ejemplo, el material activo negativo y el agente conductor y el aglutinante opcionales se dispersan en un disolvente (como agua) para formar una suspensión o pasta de electrodo negativo uniforme, y el colector de corriente del electrodo negativo se recubre con la suspensión de electrodo negativo; después del secado, prensado en frío, etc., se obtiene la placa del electrodo negativo. El material activo positivo y el agente conductor y el aglutinante opcionales se dispersan en un disolvente (por ejemplo, N-metilpirrolidona, abreviado como NMP) para formar una suspensión o pasta de electrodo positivo uniforme, y el colector de corriente del electrodo positivo se recubre con la suspensión de electrodo positivo, y la pieza de electrodo positivo se obtiene después de secado y prensado en frío, y similares. La placa del electrodo positivo, el separador y la placa del electrodo negativo se enrollan o laminan en orden, de modo que el separador esté ubicado entre la placa del electrodo positivo y la placa del electrodo negativo para desempeñar un papel de aislamiento, a fin de obtener un núcleo de batería; el núcleo de la batería se coloca en un embalaje exterior, en el cual luego se inyecta electrolito y se sella para obtener una batería secundaria.

35 En algunas realizaciones, la batería secundaria puede incluir un embalaje exterior y un núcleo de batería y un electrolito empaquetados en el embalaje exterior. El número de núcleos de batería en la batería secundaria puede ser uno o más, que se pueden ajustar según los requisitos.

40 En algunas realizaciones, el embalaje exterior de la batería secundaria puede ser una bolsa blanda, como una bolsa blanda tipo bolsa. El material de la bolsa blanda puede ser plástico, tal como uno o más entre polipropileno (PP), tereftalato de polibutileno (PBT) y succinato de polibutileno (PBS). El embalaje exterior de la batería secundaria también puede ser una caja rígida, tal como una caja de aluminio o similar.

La presente solicitud no limita particularmente la forma de la batería secundaria, que puede ser cilíndrica, cuadrada o de otras formas arbitrarias. La figura 1 muestra como ejemplo una batería secundaria 5 con una estructura cuadrada.

55 En algunas realizaciones, la batería secundaria se puede montar en un módulo de batería y el número de baterías secundarias contenidas en el módulo de batería puede ser múltiple y el número específico se puede ajustar según la aplicación y la capacidad del módulo de batería.

La figura 2 muestra un módulo de batería 4 como ejemplo. Con referencia a la figura 2, en el módulo de batería 4, una pluralidad de baterías secundarias 5 pueden disponerse secuencialmente en la dirección longitudinal del módulo de batería 4. Por supuesto, las baterías secundarias 5 también pueden disponerse de cualquier otra manera. Además, la pluralidad de baterías secundarias 5 puede fijarse mediante elementos de sujeción.

- 5 Opcionalmente, el módulo de batería 4 puede comprender además una carcasa con un espacio de recepción, y la pluralidad de baterías secundarias 5 se aloja en el espacio de recepción.

En algunas realizaciones, el módulo de batería mencionado anteriormente también se puede ensamblar en un paquete de baterías, y el número de módulos de batería contenidos en el paquete de baterías se puede ajustar de acuerdo con la aplicación y la capacidad del paquete de baterías.

- 10 Las figuras 3 y 4 muestran un paquete de baterías 1 como ejemplo. Haciendo referencia a las figuras 3 y 4, el paquete de baterías 1 puede comprender una carcasa de baterías y una pluralidad de módulos de baterías 4 dispuestos en la carcasa de baterías. La carcasa de la batería comprende un cuerpo de carcasa superior 2 y un cuerpo de carcasa inferior 3. El cuerpo de carcasa superior 2 puede cubrir el cuerpo de carcasa inferior 3 para formar un espacio cerrado para alojar los módulos de baterías 4. Se puede disponer una pluralidad de módulos de baterías 4 en la carcasa de batería de cualquier manera.

Electrolito

- La presente solicitud también proporciona un electrolito que comprende un disolvente orgánico. El disolvente orgánico comprende un carbonato cíclico y un carbonato lineal; la relación de masa del carbonato cíclico al carbonato lineal es de 25:75 a 32:68; el carbonato lineal comprende carbonato de dimetilo; el porcentaje en masa del carbonato de dimetilo en el carbonato lineal es superior o igual al 9 % en peso e inferior al 50 % en peso;

de modo que, respecto de la masa total del disolvente orgánico, el porcentaje en masa de éster de ácido carboxílico en el disolvente orgánico es inferior al 5 %.

- Las realizaciones preferidas de los componentes, las cantidades de los mismos, etc. del electrolito son como se ha comentado anteriormente, y son igualmente aplicables al electrolito aquí, y constituyen realizaciones específicas del electrolito. En aras de la brevedad de la descripción, no se repetirán aquí.

- El electrolito se puede preparar según un método convencional de la técnica. El disolvente orgánico y la sal electrolítica y los aditivos opcionales pueden mezclarse uniformemente para obtener el electrolito. El orden de adición de cada material no está particularmente limitado. Por ejemplo, la sal electrolítica y los aditivos opcionales se añaden al disolvente orgánico y se mezclan uniformemente para obtener el electrolito. La sal de electrolito se puede agregar primero al disolvente orgánico y luego los aditivos opcionales se pueden agregar al disolvente orgánico por separado o al mismo tiempo.

[Dispositivo]

- El segundo aspecto de la presente solicitud proporciona un dispositivo que comprende la batería secundaria según el primer aspecto de la presente solicitud, y la batería secundaria proporciona energía al dispositivo. El dispositivo puede ser, entre otros, un dispositivo móvil (p. ej., un teléfono móvil, un ordenador portátil, etc.), un vehículo eléctrico (p. ej., un vehículo eléctrico puro, un vehículo eléctrico híbrido, un vehículo híbrido enchufable eléctrico, una bicicleta eléctrica, un patinete eléctrico, un vehículo de golf eléctrico, un camión eléctrico), un tren eléctrico, un barco, un satélite, un sistema de almacenamiento de energía, etc.

- El dispositivo puede comprender la batería secundaria, el módulo de batería o el paquete de baterías seleccionado según sus requisitos de uso.

La figura 5 muestra un dispositivo como ejemplo. El dispositivo es un vehículo eléctrico puro, un vehículo eléctrico híbrido o un vehículo eléctrico híbrido enchufable. Para cumplir los requisitos del dispositivo de alta potencia y alta densidad de energía de las baterías secundarias, se puede utilizar el paquete de baterías o el módulo de baterías.

- Como otro ejemplo, el dispositivo puede ser un teléfono móvil, una tableta, una computadora portátil, etc. Generalmente se requiere que el dispositivo sea delgado y liviano, y la batería secundaria se puede usar como fuente de alimentación.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos describen más específicamente el contenido divulgado en la presente solicitud, y estos ejemplos solo se usan para una descripción explicativa.

- 50 A menos que se indique lo contrario, todas las partes, porcentajes y proporciones que se indican en los siguientes ejemplos se basan en el peso, y todos los reactivos usados en los ejemplos están disponibles comercialmente o se sintetizan según métodos convencionales y se pueden usar directamente sin tratamiento adicional. A menos que se indique lo contrario, los instrumentos usados en los ejemplos están todos disponibles comercialmente.

El material activo negativo utilizado en los ejemplos de la presente solicitud comprende:

(1) Grafito artificial A: se puede obtener comercialmente, o se puede preparar de la siguiente manera: se usó como materia prima coque de petróleo acicular calcinado y se sometió a un tratamiento de tritución; se utilizó asfalto como aglomerante para la granulación (el asfalto se añadió en una cantidad del 8 %, respecto del peso total de la materia prima de coque de petróleo acicular calcinado); luego los materiales se sometieron a un tratamiento de grafitización a una temperatura de 2800°C a 3000°C, luego se mezclaron con asfalto y se sometieron a un tratamiento térmico a una temperatura de 950°C a 1200°C para obtener grafito A artificial recubierto con carbono amorfo. El grafito artificial A tenía las siguientes características: una capacidad por gramo de aproximadamente 354 mAh/g, un tamaño de partícula promedio en volumen D_{v50} de alrededor de 12,8 μm , un tamaño de partícula promedio en volumen D_{v10} de alrededor de 6,9 μm , y una distribución de tamaño de partículas $(D_{v90} - D_{v10})/D_{v50}$ de 1,26, un tamaño medio de partícula D_{n10} de unos 4,3 μm , un cociente I_D/I_G de alrededor de 0,32 y un valor de SSA de alrededor de 0,95 m^2/g .

(2) Grafito artificial B: puede prepararse por el método previamente mencionado en la presente solicitud:

Se usó coque de petróleo verde no de aguja como materia prima (contenido volátil de aproximadamente 9,5%, contenido de azufre de aproximadamente 0,6%), y se trituró; se granuló sin aglutinante, luego se grafitó a una temperatura de 3000 °C a 3100 °C para obtener grafito artificial B. El grafito artificial B tenía las siguientes características: una capacidad por gramo de aproximadamente 354 mAh/g, un tamaño de partícula promedio en volumen D_{v50} de aproximadamente 16,2 μm , un tamaño de partícula promedio en volumen D_{v10} de alrededor de 7,2 μm , y una distribución de tamaño de partículas $(D_{v90} - D_{v10})/D_{v50}$ de alrededor de 1,37, un tamaño de partícula promedio D_{n10} de alrededor de 1,5 μm , un cociente I_D/I_G de alrededor de 0,18, y un valor de SSA de alrededor de 1,25 m^2/g .

Ejemplo 1 (no según la invención)

(1) Preparación de la placa del electrodo positivo

El material activo positivo $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, el agente conductor (Super P) y el aglutinante fluoruro de polivinilideno (PVDF) se agitaron y se mezclaron uniformemente a fondo en una proporción de masas de 94:3:3 en N-metilpirrolidona (NMP) para preparar la suspensión o pasta del electrodo positivo. Luego, la pasta del electrodo positivo se aplicó uniformemente sobre la hoja de aluminio del colector de corriente, recubriéndola, se secó y se prensó en frío para obtener la placa del electrodo positivo.

(2) Preparación de la placa del electrodo negativo

El material activo negativo grafito artificial A, el agente conductor (Super P), el aglutinante de caucho de estireno-butadieno (SBR, por sus siglas en inglés), el espesante carboximetilcelulosa sódica (CMC-Na) se agitaron y se mezclaron uniformemente a fondo en una proporción de masas de 95:2:2:1 en agua desionizada para formar la pasta uniforme del electrodo negativo. Luego, la pasta de electrodo negativo se aplicó sobre la superficie de una lámina de cobre como colector de corriente del electrodo negativo, recubriéndola, se secó y se prensó en frío para obtener la placa del electrodo negativo. La placa del electrodo negativo tenía una densidad de compactación de 1,65 g/cm^3 , una densidad de área de 10,7 mg/cm^2 y un valor de orientación OI de 22.

(3) Separador

Se usó una película de polímero poroso de polietileno (PE) como separador.

(4) Preparación del electrolito

En una caja de guantes llena de gas argón, se mezclaron los componentes en las siguientes proporciones de dosificación que se muestran en las tabla 1 y 2 para obtener una mezcla de disolvente orgánico. Luego, se añadió la sal electrolítica LiPF_6 a la mezcla de disolventes orgánicos, en la que la cantidad de la sal electrolítica fue del 13 % respecto de la masa total del electrolito. Posteriormente, se agregaron y mezclaron uniformemente aditivos funcionales (0,3 % en peso de VC, 1 % en peso de DTD, 1 % en peso de TMSP, 0,5 % en peso de LiDFOB y 1 % en peso de LiFSI).

(5) Montaje de la batería secundaria

La placa del electrodo positivo, el separador y la placa del electrodo negativo mencionados anteriormente se apilaron en orden, de modo que el separador se ubicara entre la placa del electrodo positivo y la placa del electrodo negativo para desempeñar un papel de aislamiento. Después de enrollar los elementos, se obtuvo un núcleo de batería desnudo y se soldó la pestaña. El núcleo de batería desnudo se colocó en el embalaje exterior, al que luego se inyectó el electrolito preparado anteriormente. Después de ensamblar, reposar y conformar, se cargó la batería a 3,3 V a una corriente constante de 0,02 C, luego se cargó a 3,6 V a una corriente constante de 0,1 C, se le dio forma y se sometió a una prueba de capacidad para completar la preparación de la batería.

Ejemplos 2-8 y ejemplos de comparación 1-8 (no según la invención)

Los pasos de preparación de los ejemplos 2-8 y de los ejemplos de comparación 1-8 fueron similares a los del ejemplo 1, excepto por la composición y proporción del disolvente orgánico. Los parámetros y resultados experimentales específicos se muestran en la tabla 1.

5 Ejemplos 9-16

En los ejemplos 9-16, se usaron los mismos pasos de preparación que en los ejemplos 1-8 respectivamente, excepto por el hecho de que el grafito A artificial se reemplazó por grafito B artificial durante el proceso de preparación de la placa del electrodo negativo. Los parámetros y resultados experimentales específicos se muestran en la tabla 2. Cabe señalar que durante el proceso de preparación de la placa del electrodo negativo, cuando se usó el grafito B artificial, el valor de orientación OI de la placa del electrodo negativo obtenida fue 10,5.

Método de ensayos**(1) Conductividad (mS/cm)**

Se usó un medidor de conductividad para medir la conductividad del electrolito a -20°C. (medidor de conductividad Leici DDS-307A de INESA, Shanghai)

15 (2) Rendimiento del ciclo a 45°C

Se tomaron cinco baterías de iones de litio de cada ejemplo y ejemplo de comparación, y las baterías de iones de litio se cargaron y descargaron repetidamente a través de los siguientes pasos, y se calcularon la tasa de retención de la capacidad de descarga y el número de ciclos de las baterías.

La batería se montó en una abrazadera de placa de acero para realizar una carga y descarga cíclica, y se controló la fuerza de expansión de la batería durante el proceso.

En un medio ambiente de 45°C, se realizó la primera carga y descarga. Se realizó una carga a corriente constante y voltaje constante a una corriente de carga de 1C (es decir, el valor real de la capacidad teórica completamente descargada en 1 h) hasta que el voltaje límite superior fue de 4,3 V. Luego, se realizó una descarga a corriente constante a una corriente de descarga de 1C hasta que el voltaje final fue de 2,8 V y se registró el primer valor de capacidad de descarga. Posteriormente, se realizó un ciclo continuo de carga y descarga, se registró el valor de la capacidad de descarga durante el ciclo y se calculó la tasa de retención de la capacidad del ciclo.

La tasa de retención de capacidad del enésimo ciclo (ciclo N) es igual a (capacidad de descarga del ciclo N / capacidad de descarga del primer ciclo) × 100 %. Se registró el número de ciclos de la batería cuando la tasa de retención de la capacidad del ciclo cayó al 80%.

30 (3) Potencia de descarga a -20°C

Se tomaron cinco baterías de iones de litio de cada ejemplo y de cada ejemplo de comparación, y las baterías de iones de litio se cargaron y descargaron mediante los siguientes pasos, y se calculó la potencia de descarga.

Primero, la batería se colocó en un ambiente a una temperatura constante de 25 °C durante 120 minutos para mantener la temperatura dentro y fuera de la batería a 25 °C. Luego, la batería se cargó a una tasa de corriente constante de 1C hasta 4,3 V, y luego se cargó a una tensión constante de 4,3 V a una corriente $\leq 0,05C$. Luego, la batería se descargó a una tasa de 1C durante 48 min a 25 °C, de modo que la batería se mantuvo al 20 % de su capacidad SOC.

En segundo lugar, la batería se colocó en un ambiente a -20 °C durante 120 minutos para mantener constante la temperatura dentro y fuera de la batería a -20 °C, luego se descargó con una potencia de 400 W durante 10 segundos y se midió el voltaje final de descarga V. Cuando el voltaje terminal V estaba dentro de $2,1 \pm 0,05$ V, la potencia real era el valor de potencia de la batería, expresado en W. Si el voltaje terminal V era superior a $2,1 \pm 0,05$ V, la batería se reajustaba al 20 % de la capacidad SOC a temperatura ambiente, y se descargaba a mayor potencia a baja temperatura. Si el voltaje terminal V era inferior a $2,1 \pm 0,05$ V, la batería se reajustaba al 20 % de la capacidad SOC a temperatura ambiente y se descargaba con menor potencia a baja temperatura.

45 (4) Ensayo de fuerza de expansión o hinchamiento de la batería

La batería se colocó en la abrazadera de placa de acero, de modo que la parte inferior y los cuatro lados de la batería se apoyaran sobre ella. Al ajustar la placa de acero con una fuerza de preapriete de 2000N, se dispuso un sensor de presión entre la abrazadera de la placa de acero y la batería, se conectó al ordenador y después de someter la batería a 1000 ciclos se midió el valor de la fuerza de hinchamiento, en unidades de N.

Los parámetros experimentales específicos y los resultados de rendimiento de los ejemplos 1-16 y de los ejemplos de comparación 1-8 se muestran en las tablas 1 y 2 a continuación.

NB: los ejemplos 1-8 no forman parte de la invención, se dan solo como referencia.

Tabla 1. El efecto de la composición del electrolito en el rendimiento de la batería

Nº.	Disolvente orgánico		Conductividad a -20°C (mS/cm)	Rendimiento del ciclo a 45°C (Número de ciclos)	Potencia de descarga del núcleo de la batería a -20 °C (W)	Fuerza de hinchamiento después de 1000 ciclos (N)
	Composición	Porcentajes de masa				
Ejemplo 1	CE/CEM/DMC	30/60/10	2,65	1898	217	6610
Ejemplo 2	CE/CEM/DMC	30/55/15	2,98	1900	229	6390
Ejemplo 3	CE/CEM/DMC	25/55/20	3,07	1860	234	6230
Ejemplo 4	CE/CEM/DMC	30/50/20	3,32	1967	245	6010
Ejemplo 5	CE/CEM/DMC	30/45/25	3,40	2087	271	5800
Ejemplo 6	CE/CEM/DMC	30/40/30	3,35	1987	257	5910
Ejemplo 7	CE/PC/CEM/DMC	30/2/48/20	3,37	1613	250	9830
Ejemplo 8	CE/CEM/DMC/EA	30/40/27/3	3,5	1814	275	7390
Ejemplo de comparación 1	CE/CEM	30/70	2,21	1430	181	11370
Ejemplo de comparación 2	CE/CEM/DMC	30/30/40	2,20	1086	171	14510
Ejemplo de comparación 3	CE/CEM/DMC	30/20/50	1,29	763	167	19100
Ejemplo de comparación 4	CE/CEM/DMC	20/60/20	2,82	1383	223	12410
Ejemplo de comparación 5	CE/CEM/DMC	35/45/20	2,42	1319	189	9910
Ejemplo de comparación 6	CE/CEM/DMC/EA	30/40/20/10	4,4	350	313	17830
Ejemplo de comparación 7	CE/CEM/DMC/EP	30/40/20/10	4,2	720	308	18910
Ejemplo de comparación 8	CE/PC/CEM/DMC	30/5/45/20	3,43	1224	268	12130

Comparando los ejemplos 1-2 y los ejemplos 4-6 con el ejemplo de comparación 1, se puede ver que añadir DMC al electrolito fue beneficioso para aliviar el deterioro de la capacidad de carga causado por el aumento de la fuerza de expansión, inhibiendo así el aumento adicional de la fuerza de expansión hasta cierto punto. Por lo tanto, se mejoró el rendimiento del ciclo a 45°C. Sin embargo, puede verse a partir de los ejemplos de comparación 2-3 que con el aumento del contenido de DMC, aumentó la viscosidad a baja temperatura del electrolito, lo que resultó en una disminución significativa de la conductividad a baja temperatura y de la potencia a baja temperatura. Además, la descomposición del DMC en la interfaz del electrodo positivo aumentó la producción de gas, lo que provocó un aumento grave de los gases en la batería, lo que afectó la capacidad de carga en la interfaz de la batería y deterioró gravemente el rendimiento del ciclo a 45 °C.

Se puede ver que cuando el porcentaje de masa de DMC en el carbonato lineal se controló para que fuera al menos 9 % en peso e inferior al 50 % en peso, se obtuvieron una buena conductividad a baja temperatura y un buen rendimiento del ciclo a 45 °C. Además, se controló la cantidad de DMC en el carbonato lineal se controló aún más para que fuera del 15 % en peso al 45 % en peso, más preferiblemente del 25 % en peso al 43 % en peso, y se obtuvieron al mismo tiempo una mejor potencia a baja temperatura y un mejor rendimiento del ciclo a 45 °C.

Comparando los ejemplos 3-4 con los ejemplos de comparación 4-5, el rendimiento del ciclo de la batería a 45°C mejoró significativamente con el aumento de la cantidad de carbonato cíclico EC (por ejemplo, hasta el 30%),. Sin embargo, si se aumenta adicionalmente la cantidad de carbonato cíclico en el disolvente orgánico (por ejemplo, más

del 32%), la viscosidad a baja temperatura del electrolito se hace mayor, lo que da como resultado una disminución en la conductividad a baja temperatura del electrolito y en la potencia de la batería a baja temperatura. Al mismo tiempo, el EC aumentó la producción de gas de oxidación en la interfaz del electrodo positivo, lo que resultó en un aumento de la producción de gas de ciclo a 45 °C, lo que a su vez deterioró el rendimiento del ciclo a 45 °C. Se puede observar que cuando el EC representó del 25 % al 32 % en peso de los disolventes orgánicos, se obtuvieron una mejor potencia a baja temperatura y un mejor rendimiento del ciclo a 45 °C.

Comparando el ejemplo 4 y el ejemplo 7 con el ejemplo de comparación 8, se puede ver que añadir una pequeña cantidad de PC al carbonato cíclico puede aumentar la conductividad a baja temperatura, mejorando así la potencia a baja temperatura. Sin embargo, cuando el contenido de PC aumentó aún más, el PC hizo que el grafito se despegara, lo que dio como resultado que la fuerza de expansión de la batería aumentara y el rendimiento del ciclo se deteriorara..

A partir de los ejemplos 6, 8 y los ejemplos de comparación 6-7, se puede ver que con la adición de una pequeña cantidad de éster de ácido carboxílico al disolvente orgánico, la conductividad de la batería tanto a temperatura normal como a temperatura baja aumentó, mientras que la fuerza de expansión o hinchamiento de la batería se hizo mayor y el rendimiento del ciclo a 45°C se deterioró significativamente. La adición de éster de ácido carboxílico destruyó la estabilidad estructural de la película SEI, lo que resultó en un deterioro del rendimiento del ciclo de la batería. Además, se puede ver que adicionalmente el EA afecta la estabilidad estructural de la película SEI más significativamente que el EP y reduce en gran medida el rendimiento del ciclo de la batería.

Tabla 2. El impacto en el rendimiento de la batería al mejorar el grafito artificial y la composición del electrolito

Nº.	Material activo negativo	Disolvente orgánico		Rendimiento del ciclo a 45°C (número de ciclos)	Potencia de descarga a -20 °C del núcleo de la batería (W)	Fuerza de hinchamiento después de 1000 ciclos (N)
		Composición	Porcentajes masa			
Ejemplo 9	Grafito artificial B	CE/CEM/D MC	30/60/10	2598	185	4870
Ejemplo 10	Grafito artificial B	CE/CEM/D MC	30/55/15	2600	196	4430
Ejemplo 11	Grafito artificial B	CE/CEM/D MC	25/55/20	2534	195	4290
Ejemplo 12	Grafito artificial B	CE/CEM/D MC	30/50/20	2667	218	4130
Ejemplo 13	Grafito artificial B	CE/CEM/D MC	30/45/25	2687	246	4050
Ejemplo 14	Grafito artificial B	CE/CEM/D MC	30/40/30	2674	227	4360
Ejemplo 15	Grafito artificial B	CE/PC/EM C/DMC	30/2/48/20	2655	224	5210
Ejemplo 16	Grafito artificial B	CE/CEM/D MC/EA	30/40/27/3	2530	242	3970

Además de la influencia de la composición del electrolito y de la relación de dosificación en el rendimiento de la batería discutida anteriormente, los inventores también encontraron de manera sorprendente que cuando usaban grafito B artificial, el grafito tenía menos defectos en la superficie y disminuyeron la ruptura y reparación de la película SEI del electrolito en la superficie de grafito. Al mismo tiempo, la combinación de la composición y las cantidades de electrolitos discutida anteriormente mejoró aún más el rendimiento del ciclo a 45 °C y el rendimiento energético a baja temperatura de la batería. Las descripciones mencionadas anteriormente solo muestran realizaciones particulares de la presente solicitud pero no pretenden limitar el alcance de la protección de la presente solicitud.

Por lo tanto, el alcance de protección de la presente solicitud estará determinado por el alcance de protección de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una batería secundaria (5) que comprende un electrolito y una placa de electrodo negativo, caracterizada por que, el electrolito comprende un disolvente orgánico, y el disolvente orgánico comprende un carbonato cíclico y un carbonato lineal;
- 5 la relación en masa del carbonato cíclico al carbonato lineal es de 25:75 a 32:68;
el carbonato lineal comprende carbonato de dimetilo; el porcentaje en masa del carbonato de dimetilo en el carbonato lineal es superior o igual al 9% en peso e inferior al 50% en peso; y
respecto de la masa total del disolvente orgánico, el porcentaje en masa de éster de ácido carboxílico en el disolvente orgánico es inferior al 5% en peso; y
- 10 la placa del electrodo negativo comprende un material activo negativo; el material activo negativo comprende un grafito artificial que tiene una intensidad de pico D I_D y una intensidad de pico G I_G que cumplen la relación: $I_D/I_G \leq 0,25$, tal como se mide según el método de la descripción.
2. La batería secundaria (5) según la reivindicación 1, caracterizada por que el porcentaje en masa del carbonato de dimetilo en el carbonato lineal es del 15 % en peso al 45 % en peso, preferiblemente del 25 % en peso al 43 % en peso.
- 15 3. La batería secundaria (5) según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que el porcentaje en masa del éster de ácido carboxílico en el disolvente orgánico es inferior al 3 % en peso; preferentemente el porcentaje en masa del éster de ácido carboxílico en el disolvente orgánico es del 0 % en peso.
4. La batería secundaria (5) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el carbonato cíclico comprende uno o más de los compuestos: carbonato de etileno y carbonato de propileno.
- 20 5. La batería secundaria (5) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el porcentaje en masa del carbonato de etileno en el carbonato cíclico es superior al 90 % en peso, preferentemente del 92 % al 100 %.
6. La batería secundaria (5) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que el carbonato lineal comprende además uno o más de los compuestos: carbonato de dietilo y carbonato de etilo y metilo.
- 25 7. La batería secundaria (5) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que el éster de ácido carboxílico comprende uno o más de entre los compuestos: acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, propionato de metilo, propionato de etilo y propionato de propilo; preferiblemente, el éster de ácido carboxílico comprende uno o más entre acetato de etilo y propionato de etilo.
8. La batería secundaria (5) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que el electrolito comprende además un aditivo, y el aditivo comprende uno o más compuestos entre: carbonato de fluoroetileno, carbonato de vinileno, sulfato de etileno, fosfato de tris(trimetilsililo), borato de difluorooxalato de litio y bis(fluorosulfonil)imida de litio.
- 30 9. La batería secundaria (5) según la reivindicación 8, caracterizada por que la cantidad total del aditivo no es más del 10% en peso, respecto de la masa total del electrolito.
10. La batería secundaria (5) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que el electrolito tiene una conductividad a -20°C superior o igual a 2,5 mS/cm, preferiblemente de 2,6 mS/cm a 3,5 mS/cm.
- 35 11. La batería secundaria (5) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que el grafito artificial cumple uno o más de los siguientes requisitos (1)-(8):
 - (1) el grafito artificial tiene una capacidad por gramo de 350 mAh/g a 358 mAh/g;
 - (2) el grafito artificial tiene una intensidad de pico D I_D y una intensidad de pico G I_G que satisfacen la relación $0,1 \leq I_D/I_G \leq 0,2$, medidas con el método de la descripción;
 - (3) el material del electrodo negativo de grafito artificial tiene un tamaño de partícula promedio en número D_n10 de 1 μm a 3 μm , preferiblemente de 1 μm a 2 μm , medido con el método de la descripción;
 - (4) el material del electrodo negativo de grafito artificial tiene un tamaño de partícula promedio en volumen D_v10 mayor de o igual a 6 μm , preferiblemente de 6,5 μm a 10,5 μm , medido con el método de la descripción;
 - 45 (5) el material del electrodo negativo de grafito artificial tiene un tamaño de partícula promedio en volumen D_v50 de 15 μm a 20 μm , preferiblemente de 15 μm a 18 μm , medido con el método de la descripción;
 - (6) el material del electrodo negativo de grafito artificial tiene una distribución de tamaño de partículas (D_v90-D_v10)/ D_v50 de 1,1 a 1,8, preferiblemente de 1,2 a 1,5, medida con el método de la descripción;

(7) el grafito artificial tiene una superficie específica de 1,0 m²/g a 1,5 m²/g, medida con el método de la descripción;

(8) el grafito artificial tiene un grado de grafitización G de 90 % a 95 %, preferiblemente de 92 % a 94 %, medido con el método de la descripción.

5 12. La batería secundaria (5) según la reivindicación 11, caracterizada por que la placa del electrodo negativo tiene una densidad de compactación de 1,55 g/cm³ a 1,75 g/cm³, preferentemente de 1,6 g/cm³ a 1,7 g/cm³; y/o la placa de electrodo negativo tiene un valor OI de orientación de 8 a 15, preferiblemente de 8 a 12, medido con el método en la descripción;

10 donde el valor de orientación OI de la placa del electrodo negativo es la relación entre el área de pico del pico de difracción 004 y el área de pico del pico de difracción 110 del material activo negativo en el patrón de difracción de rayos X de la placa del electrodo negativo.

15 13. La batería secundaria (5) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada por que la batería secundaria (5) comprende además una placa de electrodo positivo, la placa de electrodo positivo comprende un material activo positivo, y el material activo positivo comprende uno o más de los compuestos: óxido de metal de transición de litio y compuestos modificados del mismo; preferiblemente, el material activo positivo comprende uno o más compuestos entre óxido de litio, níquel, cobalto y manganeso y óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio.

14. Un dispositivo, caracterizado por que comprende la batería secundaria (5) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

5

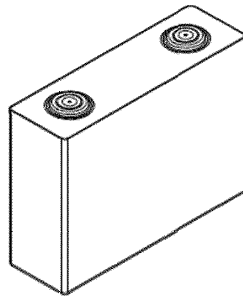


Fig.1

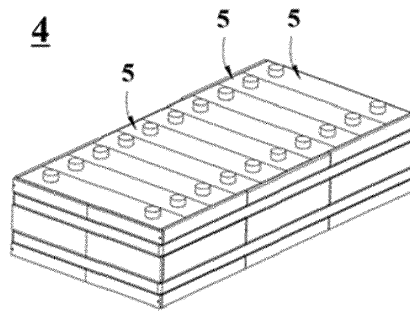


Fig.2

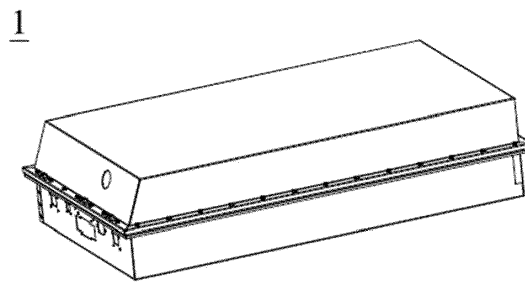


Fig.3

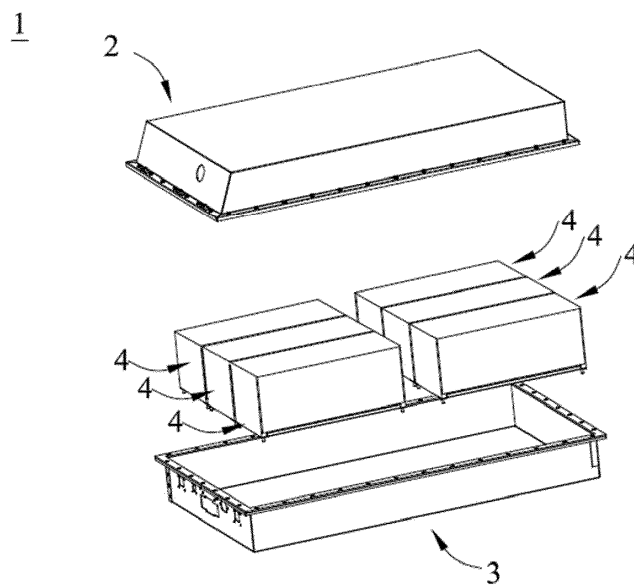


Fig.4

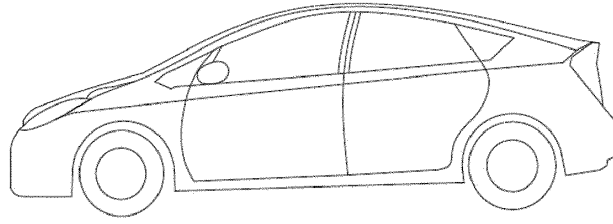


Fig.5