

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 907 814**

51 Int. Cl.:

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2019** **E 19170796 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.02.2022** **EP 3567659**

54 Título: **Batería secundaria**

30 Prioridad:

10.05.2018 CN 201810442762

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

26.04.2022

73 Titular/es:

CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED (100.0%)

**No. 2, Xin'gang Road, Zhangwan Town,
Jiaocheng District
Ningde City, Fujian 352100, CN**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 907 814 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

Solicitudes relacionadas

5 La presente solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de patente china nº CN201810442762.5, presentada el 10 de mayo de 2018.

Campo de la presente invención

La presente invención se refiere al campo de las baterías y, en particular, se refiere a una batería secundaria.

Antecedentes de la presente invención

10 Las baterías recargables son muy utilizadas en automóviles de nueva energía debido a sus importantes características de peso ligero, alta densidad de energía, ausencia de contaminación, ausencia de efecto memoria, larga vida útil y similares. Un proceso de carga/descarga de la batería recargable se realiza mediante la intercalación y la desintercalación de los iones activos (tales como iones de litio y similares) entre el material activo positivo y el material activo negativo; por lo tanto, el diseño del material activo positivo, el diseño del material activo negativo, el diseño de la placa de electrodo positivo y el diseño de la placa de electrodo negativo influirán directamente en el rendimiento de la batería. Específicamente, el diseño razonable del material activo positivo, el material activo negativo, la placa de electrodo positivo y la placa de electrodo negativo influirán en la velocidad de carga, la densidad de energía, el rendimiento del ciclo y el rendimiento de almacenamiento de la batería.

15 En la actualidad, el problema común que existe en el campo del diseño de la placa de electrodo consiste en que solo se trata de un parámetro determinado de la placa de electrodo (es decir, la placa de electrodo positivo o la placa de electrodo negativo), como el peso del revestimiento por unidad de área, la densidad de prensado y similares; sin embargo, la mejora en el rendimiento de la batería no es obvia cuando solo se mejora un parámetro determinado de la placa de electrodo.

20 Las características del preámbulo de la reivindicación independiente se conocen por los documentos JP2013004307A y WO2017104145A1. Por el documento JP2011138680A se conocen tecnologías relacionadas.

25 Compendio de la presente invención

En vista del problema de fondo existente, un objeto de la presente invención consiste en proporcionar una batería secundaria, la batería tal como se define en la reivindicación independiente tiene las características de un excelente rendimiento dinámico y al mismo tiempo una larga duración de la vida útil por ciclo.

30 Para lograr el objeto arriba indicado, la presente invención proporciona una batería secundaria que comprende una placa de electrodo positivo, una placa de electrodo negativo, un separador y un electrolito, la placa de electrodo positivo comprende un colector de corriente positiva y una película positiva, la película positiva está prevista sobre al menos una superficie del colector de corriente positiva y comprende un material activo positivo, la placa de electrodo negativo comprende un colector de corriente negativa y una película negativa, la película negativa está prevista sobre al menos una superficie del colector de corriente negativa y comprende un material activo negativo. El material activo negativo comprende grafito, y un diámetro medio de partícula del material activo positivo representado por D_{50} y un espesor de la película negativa representado por H_n satisfacen una relación: $6 \leq 0,06 H_n \times (4 - 1 / D_{50}) \leq 31$. Una unidad del diámetro medio de partícula del material activo positivo representado por D_{50} es μm y una unidad del espesor de la película negativa representado por H_n es μm .

35 En comparación con las tecnologías existentes, la presente invención incluye al menos los siguientes efectos beneficiosos: en la presente invención, al adaptar razonablemente la relación entre los parámetros del material activo positivo, los parámetros del material activo negativo, los parámetros de la placa de electrodo negativo y los parámetros del electrodo negativo, se adaptan razonablemente la velocidad de los iones activos que se desintercalan del material activo positivo y la velocidad de los iones activos que se intercalan en el material activo negativo y, por lo tanto, se puede obtener la batería que tiene las características de un excelente rendimiento dinámico y al mismo tiempo una larga duración de la vida útil por ciclo.

Descripción detallada

A continuación se describe en detalle una batería secundaria según la presente invención.

40 La batería secundaria de la presente invención comprende una placa de electrodo positivo, una placa de electrodo negativo, un separador y un electrolito, la placa de electrodo positivo comprende un colector de corriente positiva y una película positiva, la película positiva está prevista sobre al menos una superficie de la colector de corriente positiva y comprende un material activo positivo, la placa de electrodo negativo comprende un colector de corriente negativa y una película negativa, la película negativa está prevista sobre al menos una superficie del colector de corriente

negativa y comprende un material activo negativo. El material activo negativo comprende grafito, y un diámetro medio de partícula del material activo positivo representado por D50 y un espesor de la película negativa representado por H_n satisfacen una relación: $6 \leq 0,06 H_n \times (4 - 1 / D50) \leq 31$. Una unidad del diámetro medio de partícula del material activo positivo representado por D50 en distribución de tamaños de partícula en volumen es μm y una unidad del espesor de la película negativa representado por H_n es μm . Una densidad de prensado de la película negativa representada por PD y un valor OI de la película negativa representado por VOI satisfacen una relación: $0,2 \leq (PD + 0,13 \times VOI) / 9,2 \leq 1,3$, y una unidad de la densidad de prensado de la película negativa representada por PD es g/cm^3 .

El proceso de carga/descarga de la batería en realidad es un proceso de transferencia de los iones activos (como los iones de litio, los iones de sodio y similares) transferidos entre el material activo positivo y el material activo negativo, tanto la ejecución de los rendimientos respectivos de la placa de electrodo positivo y la placa de electrodo negativo como la adaptación razonable entre la placa de electrodo positivo y la placa de electrodo negativo son partes importantes en el diseño de la batería. El diámetro medio de partícula del material activo positivo está relacionado con la velocidad de desintercalación de los iones activos y el rendimiento dinámico de la placa de electrodo positivo; por regla general, cuanto más pequeño es el diámetro medio de partícula del material activo positivo, mayor es la velocidad de desintercalación de los iones activos, y mejor es el rendimiento dinámico de la placa de electrodo positivo. El espesor de la película negativa está relacionado con la velocidad de intercalación de los iones activos y el grado de polarización de la placa de electrodo negativo; por lo tanto, el espesor de la película negativa influirá en el rendimiento dinámico y el rendimiento del ciclo de la placa de electrodo negativo. Los iones activos se desintercalan del material activo positivo y luego se intercalan en el material activo negativo durante el proceso de carga de la batería, la adaptación entre la velocidad de los iones activos que se desintercalan del material activo positivo y la velocidad de los iones activos que se intercalan en el material activo negativo es muy importante durante el proceso de carga de la batería. Si los iones activos se desintercalan del material activo positivo a una gran velocidad, pero el material activo negativo no tiene la capacidad de aceptar oportunamente todos los iones activos, el rendimiento dinámico y el rendimiento del ciclo de la batería serán peores.

En el diseño de la batería de la presente invención, al considerar exhaustivamente la relación entre el diámetro medio de partícula del material activo positivo representado por D50 y el espesor de la película negativa representado por H_n y al hacer que éstos satisfagan una relación $6 \leq 0,06 H_n \times (4 - 1 / D50) \leq 31$ se puede lograr que la batería tenga las características de un excelente rendimiento dinámico y al mismo tiempo una larga duración de la vida útil por ciclo.

Cuando el diámetro medio de partícula del material activo positivo representado por D50 es más pequeño o el espesor de la película negativa representado por H_n es más pequeño de modo que un valor límite inferior de $0,06 H_n \times (4 - 1 / D50)$ es inferior a 6, el proceso de procesamiento y el proceso de preparación de la batería se vuelven difíciles y la densidad de energía de la batería es muy baja. Cuando el diámetro medio de partícula del material activo positivo representado por D50 es más grande o el espesor de la película negativa representado por H_n es más grande de modo que un valor límite superior de $0,06 H_n \times (4 - 1 / D50)$ es superior a 31, la película negativa más gruesa influye en la intercalación de los iones activos, por lo tanto, los iones activos se reducen y precipitan fácilmente sobre la placa de electrodo negativo influyendo en el rendimiento dinámico y el rendimiento del ciclo de la batería.

El diámetro medio de partícula del material activo positivo representado por D50 y el espesor de la película negativa representado por H_n satisfacen una relación: $8 \leq 0,06 H_n \times (4 - 1 / D50) \leq 20$.

Además, la morfología de la estructura porosa de la película negativa también influirá en el rendimiento dinámico de la placa de electrodo negativo, cuanto más desarrollada esté la estructura porosa de la película negativa, mayor será la capacidad de retención de la placa porosa de electrodo negativo sobre el electrolito, es decir, más suficiente será el electrolito en la estructura porosa de la película negativa. A medida que continúa el proceso de carga/descarga de la batería, el material activo negativo se expande y contrae repetidamente, y esto va acompañado durante este proceso por el reflujo continuo y la extrusión del electrolito en la placa porosa de electrodo negativo; y cuanto más suficiente sea el electrolito en la estructura porosa de la película negativa, más fácil será el reflujo y la extrusión del electrolito, menor será la polarización durante el proceso de carga/descarga de la batería, y más beneficioso será para mejorar la velocidad de carga de la batería. La morfología de la estructura porosa de la película negativa puede estar caracterizada por la densidad de prensado de la película negativa, cuanto mayor sea la densidad de prensado de la película negativa, más densa será la estructura porosa de la película negativa, más difícil será la infiltración del electrolito, mayor será la resistencia a la conducción de la fase líquida de los iones activos dentro de la estructura porosa de la película negativa, y peor será el rendimiento dinámico de la placa de electrodo negativo.

La orientación de la película negativa también influirá en el rendimiento dinámico de la placa de electrodo negativo; en general, cuando los iones activos pasan a través de la membrana SEI sobre la superficie de la película negativa y entran en la película negativa, esto estará influido por la orientación de los canales de intercalación de iones activos dentro de la película negativa, y cuanto mejor sea la isotropía de la película negativa, mayor será la cantidad de canales de intercalación de iones activos dentro de la película negativa, más fácil será el proceso de intercalación del ion activo, y mejor será el rendimiento dinámico de la placa de electrodo negativo y el rendimiento dinámico de la batería. La orientación de todos los canales de intercalación de iones activos dentro de la película negativa puede estar caracterizada por el valor OI de la película negativa, por regla general, el valor OI de la película negativa es mayor, las partículas de material activo en la película negativa tienden a distribuirse en paralelo al colector de corriente negativa; por lo tanto, la cantidad de canales de intercalación de iones activos dentro de la película negativa es menor,

y tanto el rendimiento dinámico de la placa de electrodo negativo como el rendimiento dinámico de la batería son peores.

En el diseño de la batería de la presente invención, al considerar exhaustivamente la relación entre la densidad de prensado de la película negativa representada por PD y el valor OI de la película negativa representado por V_{OI} y al hacer que éstos satisfagan una relación $0,2 \leq (PD + 0,13 \times V_{OI}) / 9,2 \leq 1,3$, el rendimiento dinámico y el rendimiento del ciclo de la batería se pueden mejorar aún más, y la batería puede soportar una mayor velocidad de carga. La densidad de prensado de la película negativa representada por PD tiene una unidad de g/cm^3 .

Cuando la densidad de prensado de la película negativa representada por PD es más grande o el valor OI de la película negativa representado por V_{OI} es más grande de modo que un valor límite superior de $(PD + 0,13 \times V_{OI}) / 9,2$ es superior a 1,3, la cantidad de canales de intercalación de iones activos dentro de la película negativa es menor, las partículas de material activo en la película negativa tienden a distribuirse paralelamente al colector de corriente negativa y, por lo tanto, el rendimiento dinámico de la batería es peor; y, además, la mayor densidad de prensado de la película negativa hace que la estructura porosa de la película negativa sea más densa, la infiltración del electrolito es más difícil, la resistencia a la conducción en fase líquida de los iones activos en la estructura porosa de la película negativa es mayor y, por lo tanto, esto influye en la mejora en el rendimiento dinámico y el rendimiento del ciclo de la batería.

Cuando la densidad de prensado de la película negativa representada por PD es más pequeña o el valor OI de la película negativa representado por V_{OI} es más pequeño de modo que un valor límite inferior de $(PD + 0,13 \times V_{OI}) / 9,2$ es inferior a 0,2, las partículas de material activo en la película negativa tienden a distribuirse aleatoriamente, la cantidad de canales de intercalación de iones activos dentro de la película negativa es mayor, la estructura porosa de la película negativa está muy desarrollada, y el rendimiento dinámico de la placa de electrodo negativo es mejor; sin embargo, la conductividad electrónica de la placa de electrodo negativo resulta afectada, la velocidad de intercambio de carga entre los iones activos y los electrones es más lenta, la placa de electrodo negativo también tiene un riesgo de exfoliación de la película negativa y formación de arrugas y, por lo tanto, también resulta afectada la mejora en el rendimiento dinámico y el rendimiento del ciclo de la batería.

Preferiblemente, la densidad de prensado de la película negativa representada por PD y el valor OI de la película negativa representado por V_{OI} satisfacen una relación: $0,3 \leq (PD + 0,13 \times V_{OI}) / 9,2 \leq 0,8$.

Preferiblemente, en la batería secundaria de la presente invención, el diámetro medio de partícula del material activo positivo representado por D50 es de $0,5 \mu m \sim 15 \mu m$; más preferiblemente, el diámetro medio de partícula del material activo positivo representado por D50 es de $3 \mu m \sim 9 \mu m$.

En la batería secundaria de la presente invención, la película negativa está prevista en una de las superficies del colector de corriente negativa o la película negativa está prevista en ambas superficies del colector de corriente negativa. Preferiblemente, el espesor de la película negativa representado por H_n es de $25 \mu m \sim 150 \mu m$; más preferiblemente, el espesor de la película negativa representado por H_n es de $35 \mu m \sim 125 \mu m$. El espesor de la película negativa representado por H_n en la presente invención se refiere al espesor de la película negativa sobre una superficie del colector de corriente negativa.

Preferiblemente, en la batería secundaria de la presente invención, la densidad de prensado de la película negativa representada por PD es de $0,8 g/cm^3 \sim 2,0 g/cm^3$; más preferiblemente, la densidad de prensado de la película negativa representada por PD es de $1,0 g/cm^3 \sim 1,6 g/cm^3$.

Preferiblemente, en la batería secundaria de la presente invención, el valor OI de la película negativa representado por V_{OI} es de $1 \sim 150$; más preferiblemente, el valor OI de la película negativa representado por V_{OI} es de $8 \sim 70$.

Cabe señalar que un valor OI de un polvo del material activo negativo influirá hasta cierto punto en el valor OI de la película negativa representado por V_{OI} , por lo tanto, el valor OI deseado de la película negativa representado por V_{OI} se puede obtener cambiando el valor OI del polvo del material activo negativo; el valor OI de la película negativa representado por V_{OI} también se puede cambiar utilizando una técnica de inducción de campo magnético durante el proceso de revestimiento de la suspensión negativa para inducir artificialmente la disposición de los materiales activos negativos en la placa de electrodo negativo; el valor OI de la película negativa representado por V_{OI} también se puede cambiar ajustando la densidad de prensado de la película negativa durante el proceso de prensado en frío para cambiar la disposición de los materiales activos negativos en la placa de electrodo negativo.

Preferiblemente, el valor OI del polvo del material activo negativo representado por G_{OI} es de $0,5 \sim 7$; más preferiblemente, el valor OI del polvo del material activo negativo representado por G_{OI} es de $2 \sim 4,5$.

En la batería secundaria de la presente invención, el grafito puede ser uno o más seleccionados entre un grupo que consiste en grafito artificial y grafito natural.

En la batería secundaria de la presente invención, el material activo negativo puede comprender además uno o más seleccionados entre un grupo que consiste en carbono blando, carbono duro, fibra de carbono, microesferas de mesocarbono, material a base de silicio, material a base de estaño y titanato de litio, además del grafito.

Preferiblemente, el material a base de silicio puede ser silicio elemental, óxido de silicio, material compuesto de carbono y silicio y aleación de silicio; el material a base de estaño puede ser estaño elemental, compuesto de óxido de estaño y aleación de estaño.

En la batería secundaria de la presente invención, el diámetro medio de partícula del material activo positivo representado por D50 se puede obtener mediante un analizador de tamaño de partícula por difracción láser (Mastersizer 3000), se obtiene una distribución de tamaño de partícula en volumen de acuerdo con el análisis de tamaño de partícula - método de difracción láser (con referencia específicamente a GB/T 19077-2016), y el diámetro medio de partícula está representado por el valor mediano D50 en la distribución de tamaño de partícula en volumen.

El espesor de la película negativa representado por H_n se puede obtener con un micrómetro 1/10. Cabe señalar que el espesor de la película negativa en la presente invención se refiere al espesor de la película negativa de la placa de electrodo negativo después de haber sido prensada en frío y utilizada para montar la batería.

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

La densidad de prensado de la película negativa se obtiene de acuerdo con una ecuación $PD = \text{masa de la película negativa por unidad de área (g/cm}^2\text{)} / \text{espesor de la película negativa (cm)}$. La masa de la película negativa por unidad de área se puede obtener con una balanza estándar, y el espesor de la película negativa se puede obtener con un micrómetro 1/10.

En la batería secundaria de la presente invención, la película negativa comprende además un agente conductor y un aglutinante; los tipos y contenidos del agente conductor y el aglutinante no están específicamente limitados y se pueden seleccionar en función de las demandas reales. El tipo de colector de corriente negativa no está limitado específicamente y se puede seleccionar en función de las demandas reales y, preferiblemente, el colector de corriente negativa consiste en una lámina de cobre.

En la batería secundaria de la presente invención, la película positiva comprende además un agente conductor y un aglutinante; los tipos y contenidos del agente conductor y el aglutinante no están específicamente limitados y se pueden seleccionar en función de las demandas reales. El tipo de colector de corriente positiva no está limitado específicamente y se puede seleccionar en función de las demandas reales y, preferiblemente, el colector de corriente positiva consiste en una lámina de aluminio.

Cabe señalar que la batería secundaria de la presente invención puede ser una batería de iones de litio o una batería de iones de sodio.

En concreto, cuando la batería secundaria es la batería de iones de litio, el material activo positivo se puede seleccionar entre óxido de litio y cobalto, óxido de litio y níquel, óxido de litio y manganeso, óxido de litio, níquel y manganeso, óxido de litio, níquel, cobalto y manganeso, óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio, y fosfato que contiene litio de tipo olivino, pero la presente invención no se limita a estos materiales, también se pueden usar otros materiales conocidos convencionalmente que pueden ser utilizados como el material activo positivo de la batería de iones de litio. Estos materiales activos positivos se pueden usar solos o se pueden usar dos o más de ellos en combinación. Preferiblemente, el material activo positivo puede ser uno o más seleccionados entre un grupo que consiste en LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM333), $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523), $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622), $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811), $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, LiFePO_4 y LiMnPO_4 .

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

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

A continuación, la presente invención se describirá en detalle en combinación con ejemplos. Cabe señalar que los ejemplos descritos en la presente invención solo se utilizan para explicar la presente invención y no pretenden limitar la presente invención.

5 Todas las baterías de los ejemplos 1-41 y los ejemplos comparativos 1-6 se prepararon de acuerdo con el siguiente método de preparación. El ejemplo 18 no forma parte de la invención como se reivindica.

(1) Preparación de una placa de electrodo positivo

10 NCM523 (material activo positivo), negro de acetileno (agente conductor) y PVDF (aglutinante) según una relación de masa de 96:2:2 se mezclaron uniformemente con NMP (disolvente), que luego se volvió homogéneo bajo agitación a través de un mezclador al vacío, se obtuvo una suspensión positiva; luego, la suspensión positiva se revistió uniformemente sobre ambas superficies de lámina de aluminio (colector de corriente positiva), luego se llevó a cabo un secado a temperatura ambiente y se realizó un secado continuo en un horno, que fue seguido después por prensado en frío y corte de placa, finalmente se obtuvo la placa de electrodo positivo.

(2) Preparación de una placa de electrodo negativo

15 Grafito o un mezclador de grafito y otros materiales activos con una determinada relación de masas (material activo negativo), negro de acetileno (agente conductor), CMC (agente espesante) y SBR (aglutinante) según una relación de masas de 96,4:1:1,2:1.4 se mezclaron uniformemente con agua desionizada (disolvente), que luego se volvió homogénea con agitación a través de un mezclador de vacío, se obtuvo una suspensión negativa; después, la suspensión negativa se revistió uniformemente sobre ambas superficies de lámina de cobre (colector de corriente negativa), luego se realizó el secado a temperatura ambiente y se llevó a cabo un secado continuo en un horno, que después fue seguido por prensado en frío y corte de placa, finalmente se obtuvo la placa de electrodo negativo.

(3) Preparación de un electrolito

Se mezclaron carbonato de etileno (EC), carbonato de metilo y etilo (EMC) y carbonato de dietilo (DEC) según una relación de volumen de 1:1:1 para obtener un disolvente orgánico, luego se disolvió LiPF_6 (sal de litio) suficientemente secado en el disolvente orgánico mixto para obtener un electrolito, y la concentración del electrolito fue de 1 mol/l.

25 (4) Preparación de un separador

El separador consistía en una membrana de polietileno.

(5) Preparación de una batería de iones de litio

30 La placa de electrodo positivo, el separador y la placa de electrodo negativo se laminaron en orden, el separador se colocó entre la placa de electrodo positivo y la placa de electrodo negativo para separar la placa de electrodo positivo de la placa de electrodo negativo, luego la placa de electrodo positivo, el separador y la placa de electrodo negativo se enrollaron juntos para formar un conjunto de electrodos, después el conjunto de electrodos se colocó en una caja, a lo que siguió el horneado, la inyección de electrolito, el envasado al vacío, la espera, la formación, la conformación y similares, finalmente se obtuvo una batería de iones de litio.

A continuación se describen procesos de prueba de las baterías de iones de litio.

35 (1) Prueba del rendimiento dinámico:

40 A 25 °C, las baterías 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 de iones de litio se cargaron completamente a una corriente constante de 4 C, luego se desmontaron las placas de electrodo negativo de las baterías de iones de litio y se observó la precipitación de litio sobre la superficie de cada placa de electrodo negativo. El área de precipitación de litio de menos del 5% se consideró como una ligera precipitación de litio, el área de precipitación de litio del 5% al 40% se consideró como una precipitación moderada de litio y el área de precipitación de litio de más del 40% se consideró como una precipitación grave de litio.

(2) Prueba del rendimiento del ciclo:

45 A 25 °C, las baterías de iones de litio preparadas en los ejemplos y los ejemplos comparativos se cargaron a una corriente constante de 3 C y se descargaron a una corriente constante de 1 C, el proceso del ciclo de carga/descarga completo se repitió hasta que la capacidad de la batería de iones de litio decayó al 80% de la capacidad inicial, y se registró el número de ciclos de la batería de iones de litio.

Tabla 1: Parámetros y resultados de prueba de los ejemplos 1-41 y los ejemplos comparativos 1-6

ES 2 907 814 T3

	D50 de material activo positivo (µm)	Película negativa				$0,06H_n \times (4-1/D50)$	$(DP+0,13 \times V_{OI})/9,2$	Precipitación de litio negativa	Número de ciclos
		Material activo	H_n (µm)	PD (g/cm³)	V_{OI}				
Ejemplo 1	7,2	grafito	26	1,40	20,0	6,0	0,43	ligera precipitación de litio	2865
Ejemplo 2	7,2	grafito	35	1,40	20,0	8,1	0,43	sin precipitación de litio	3458
Ejemplo 3	7,2	grafito	42	1,40	20,0	9,7	0,43	sin precipitación de litio	3963
Ejemplo 4	7,2	grafito	54	1,40	20,0	12,5	0,43	sin precipitación de litio	3543
Ejemplo 5	7,2	grafito	62	1,40	20,0	14,4	0,43	sin precipitación de litio	2988
Ejemplo 6	7,2	grafito	84	1,40	20,0	19,5	0,43	sin precipitación de litio	2875
Ejemplo 7	7,2	grafito	112	1,40	20,0	25,9	0,43	ligera precipitación de litio	1765
Ejemplo 8	7,2	grafito	132	1,40	20,0	30,6	0,43	ligera precipitación de litio	1431
Ejemplo 9	4,7	grafito	39	1,03	4,0	8,9	0,17	ligera precipitación de litio	1856
Ejemplo 10	4,7	grafito	39	1,05	8,0	8,9	0,23	ligera precipitación de litio	2311
Ejemplo 11	4,7	grafito	39	1,17	12,0	8,9	0,30	sin precipitación de litio	2452
Ejemplo 12	4,7	grafito	39	1,25	22,0	8,9	0,45	sin precipitación de litio	3100
Ejemplo 13	4,7	grafito	39	1,40	31,0	8,9	0,59	sin precipitación de litio	3121
Ejemplo 14	4,7	grafito	39	1,52	42,0	8,9	0,76	sin precipitación de litio	2976
Ejemplo 15	4,7	grafito	39	1,60	54,0	8,9	0,94	sin precipitación de litio	2851
Ejemplo 16	4,7	grafito	39	1,58	68,0	8,9	1,13	ligera precipitación de litio	2198

ES 2 907 814 T3

Ejemplo 17	4,7	grafito	39	1,59	75,0	8,9	1,23	ligera precipitación de litio	2410
Ejemplo 18	4,7	grafito	39	1,60	82,0	8,9	1,33	precipitación moderada de litio	1345
Ejemplo 19	3,4	grafito	65	1,05	9,6	14,5	0,25	sin precipitación de litio	2340
Ejemplo 20	4,5	grafito	67	1,09	13,6	15,2	0,31	sin precipitación de litio	3654
Ejemplo 21	5,3	grafito	71	1,17	20,7	16,2	0,42	sin precipitación de litio	2280
Ejemplo 22	7,2	grafito	73	1,21	26,8	16,9	0,51	sin precipitación de litio	3455
Ejemplo 23	4,3	grafito	76	1,22	31,7	17,2	0,58	sin precipitación de litio	3057
Ejemplo 24	4,7	grafito	77	1,25	35,0	17,5	0,63	sin precipitación de litio	4028
Ejemplo 25	5,2	grafito	80	1,32	37,3	18,3	0,67	sin precipitación de litio	2877
Ejemplo 26	5,7	grafito	82	1,38	42,5	18,8	0,75	sin precipitación de litio	3219
Ejemplo 27	7,2	grafito	84	1,40	47,3	19,5	0,82	sin precipitación de litio	2122
Ejemplo 28	6,4	grafito	89	1,52	54,1	20,5	0,93	ligera precipitación de litio	1879
Ejemplo 29	8,5	grafito	92	1,55	60,3	21,4	1,02	ligera precipitación de litio	2003
Ejemplo 30	6,5	grafito	99	1,56	68,0	22,8	1,13	ligera precipitación de litio	1786
Ejemplo 31	7,3	grafito	102	1,58	76,3	23,6	1,25	ligera precipitación de litio	1567
Ejemplo 32	1,1	grafito	82	1,42	10,6	15,2	0,30	sin precipitación de litio	2314
Ejemplo 33	2,3	grafito	91	1,38	14,5	19,5	0,35	sin precipitación de litio	2534
Ejemplo 34	11,2	grafito	67	1,65	24,3	15,7	0,52	sin precipitación de litio	2134

Ejemplo 35	13,4	grafito	82	1,56	15,8	19,3	0,39	sin precipitación de litio	2011
Ejemplo 36	14,2	grafito	74	1,32	16,4	17,4	0,38	sin precipitación de litio	2876
Ejemplo 37	20,2	grafito	68	1,65	32,1	16,1	0,63	sin precipitación de litio	2098
Ejemplo 38	0,5	grafito	161	1,65	32,1	19,3	0,63	sin precipitación de litio	2309
Ejemplo 39	4,3	grafito + carbono blando (7:3)	77	1,23	16,7	17,4	0,37	sin precipitación de litio	2407
Ejemplo 40	7,6	grafito + carbono duro (7:3)	67	1,15	16,0	15,6	0,35	sin precipitación de litio	2497
Ejemplo 41	5,3	grafito + titanato de litio (7:3)	74	1,78	7,2	16,9	0,30	sin precipitación de litio	2309
Ejemplo comparativo 1	0,4	grafito	61	1,40	20,0	5,5	0,43	precipitación moderada de litio	598
Ejemplo comparativo 2	25	grafito	135	1,40	20,0	32,1	0,43	ligera precipitación de litio	906
Ejemplo comparativo 3	4,1	grafito	160	1,40	20,0	36,1	0,43	precipitación moderada de litio	756
Ejemplo comparativo 4	13,2	grafito	20	1,40	20,0	4,7	0,43	precipitación grave de litio	453
Ejemplo comparativo 5	9	grafito	135	1,40	20,0	31,5	0,43	precipitación grave de litio	234
Ejemplo comparativo 6	1,1	grafito	30	1,40	20,0	5,6	0,43	precipitación grave de litio	397

A partir de los resultados de la prueba de la Tabla 1 se pudo ver que las baterías de los ejemplos 1-41 tenían las características de un excelente rendimiento dinámico y una larga vida útil, lo que se debía a que el material activo positivo, el material activo negativo, la placa de electrodo positivo y la placa de electrodo negativo tenían una buena relación de adaptación, la velocidad de los iones de litio que se desintercalaban del material activo positivo y la velocidad de los iones de litio que se intercalaban en el material activo negativo estaban razonablemente adaptadas, las demandas de la batería a una tasa alta y una gran velocidad podían satisfacerse, por lo tanto, la batería podía tener un excelente rendimiento dinámico y la batería también podía tener una larga duración de la vida útil por ciclo cargándose a una tasa alta y una gran velocidad.

Los ejemplos 1-8 ilustraron los resultados de las pruebas en las que el diámetro medio de partícula del material activo positivo representado por D50 era constante en 7,2 μm , cuando el espesor de la película negativa representado por

H_n estaba ajustado para que el valor de $0,06 H_n \times (4 - 1 / D50)$ fuera entre 6 y 31, la batería podía tener las características de un excelente rendimiento dinámico y al mismo tiempo una larga duración de la vida útil por ciclo. Preferiblemente, el valor $0,06 H_n \times (4 - 1 / D50)$ estaba entre 8 y 20.

Cuando el diámetro medio de partícula del material activo positivo representado por D50 era más pequeño o el espesor de la película negativa representado por H_n era más pequeño de modo que el valor límite inferior de $0,06 H_n \times (4 - 1 / D50)$ era inferior a 6, el rendimiento de la capacidad de la batería mientras se cargaba a una tasa alta y una gran velocidad era peor, el rendimiento dinámico de la batería era peor y la densidad de energía de la batería también era muy baja. Cuando el diámetro medio de partícula del material activo positivo representado por D50 era más grande o el espesor de la película negativa representado por H_n era más grande de modo que el valor límite superior de $0,06 H_n \times (4 - 1 / D50)$ era superior a 31, la película negativa más gruesa influía en la intercalación de los iones de litio, por lo tanto, los iones de litio se reducían y precipitaban fácilmente sobre la placa de electrodo negativo, lo que también influía en el rendimiento dinámico y el rendimiento del ciclo de la batería.

El intervalo preferido del diámetro medio de partícula del material activo positivo representado por D50 era de $0,5 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$, el intervalo preferido del espesor de la película negativa representado por H_n era de $25 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$. Y lo que el solicitante necesitaba explicar era que, cuando el diámetro medio de partícula del material activo positivo representado por D50 y/o el espesor de la película negativa representado por H_n no entraban dentro de los rangos preferidos arriba indicados, pero el valor de $0,06 H_n \times (4 - 1 / D50)$ estaba entre 6 y 31, la batería todavía podía tener las características de un excelente rendimiento dinámico y al mismo tiempo una larga duración de la vida útil por ciclo. Por ejemplo, en el ejemplo 37 y el ejemplo 38, ni el diámetro medio de partícula del material activo positivo representado por D50 ni el espesor de la película negativa representado por H_n entraban dentro de los intervalos preferidos arriba indicados, pero al ajustar razonablemente la relación entre el diámetro medio de partícula del material activo positivo representado por D50 y el espesor de la película negativa representada por H_n y al hacer que el valor de $0,06 H_n \times (4 - 1 / D50)$ esté entre 6 y 31, la velocidad de los iones de litio que se desintercalan del material activo positivo y la velocidad de los iones de litio que se intercalan en el material activo negativo se pueden adaptar razonablemente, y la batería todavía puede tener las características de un excelente rendimiento dinámico y al mismo tiempo una larga duración de la vida útil por ciclo. Cuando tanto el diámetro medio de partícula del material activo positivo representado por D50 como el espesor de la película negativa representado por H_n entraban dentro de los intervalos preferidos arriba indicados, pero el valor de $0,06 H_n \times (4 - 1 / D50)$ no estaba entre 6 y 31, el rendimiento dinámico y el rendimiento del ciclo de la batería eran peores. El espesor de la película negativa representado por H_n era excesivamente más grande en comparación con el diámetro medio de partícula del material activo positivo representado por D50 en el ejemplo comparativo 5, la intercalación de los iones de litio resultaba gravemente afectada, se producía una precipitación grave de litio en la placa de electrodo negativo y el rendimiento dinámico y el rendimiento del ciclo de la batería eran peores. Tanto el espesor de la película negativa representado por H_n como el diámetro medio de partícula del material activo positivo representado por D50 en el ejemplo comparativo 6 eran muy pequeños, los iones de litio se podían desintercalar del material activo positivo a una gran velocidad; sin embargo, la película negativa más delgada no tenía la capacidad de aceptar oportunamente todos los iones de litio que se desintercalaban del material activo positivo, parte de los iones de litio se reducían y precipitaban sobre la superficie de la placa de electrodo negativo, se producía una precipitación grave de litio sobre la placa de electrodo negativo, y tanto el rendimiento dinámico como el rendimiento del ciclo de la batería eran peores.

En los ejemplos 9-18 se ajustó adicionalmente la relación entre la densidad de prensado de la película negativa representada por PD y el valor OI de la película negativa representado por V_{OI} , y cuando satisfacían una relación $0,2 \leq (PD + 0,13 \times V_{OI}) / 9,2 \leq 1,3$, el rendimiento dinámico y el rendimiento del ciclo de la batería se podían mejorar aún más.

Cuando la densidad de prensado de la película negativa representada por PD y el valor OI de la película negativa representado por V_{OI} no estaban diseñados de forma razonable y el valor límite superior de $(PD + 0,13 \times V_{OI}) / 9,2$ era superior a 1,3, el mayor valor de OI de la película negativa hacía que las partículas de material activo negativo tendieran a distribuirse paralelas al colector de corriente negativa, la cantidad de canales de intercalación de iones de litio dentro de la película negativa era menor, y el rendimiento dinámico de la placa de electrodo negativo era peor; y, además, la mayor densidad de prensado de la película negativa hacía que la estructura porosa de la película negativa fuera más densa, la infiltración del electrolito era más difícil, la resistencia a la conducción en fase líquida de los iones de litio en la estructura porosa de la película negativa era mayor, el rendimiento dinámico de la placa de electrodo negativo se deterioraba aún más, por lo que resultaba afectada la mejora del rendimiento dinámico y el rendimiento del ciclo de la batería. Cuando la densidad de prensado de la película negativa representada por PD y el valor OI de la película negativa representado por V_{OI} no estaban diseñados de forma razonable y el valor límite inferior de $(PD + 0,13 \times V_{OI}) / 9,2$ era inferior a 0,2, el valor OI más pequeño de la película negativa hacía que las partículas de material activo negativo tendieran a distribuirse aleatoriamente, la cantidad de canales de intercalación de iones de litio dentro de la película negativa era mayor, la estructura porosa de la película negativa estaba muy desarrollada, el rendimiento dinámico de la placa de electrodo negativo era mejor; sin embargo, la conductividad electrónica de la placa de electrodo negativo resultaba afectada, la velocidad de intercambio de carga entre los iones de litio y los electrones era más lenta, por lo que también resultaba afectada la mejora en el rendimiento dinámico y el rendimiento del ciclo de la batería. El rendimiento dinámico y el rendimiento del ciclo de las baterías preparadas en el ejemplo 9 y el ejemplo 18 eran ligeramente peores que los de las baterías preparadas en los ejemplos 10-17.

REIVINDICACIONES

1. Una batería secundaria que comprende una placa de electrodo positivo, una placa de electrodo negativo, un separador y un electrolito, comprendiendo la placa de electrodo positivo un colector de corriente positiva y una película positiva, estando prevista la película positiva sobre al menos una superficie del colector de corriente positiva y comprendiendo la misma un material activo positivo, comprendiendo la placa de electrodo negativo un colector de corriente negativa y una película negativa, estando prevista la película negativa sobre al menos una superficie del colector de corriente negativa y comprendiendo la misma un material activo negativo;
- 5 caracterizada por que
- 10 el material activo negativo comprende grafito, y un diámetro medio de partícula del material activo positivo representado por D50 y un espesor de la película negativa representado por H_n satisfacen una relación: $6 \leq 0,06 H_n \times (4 - 1 / D50) \leq 31$;
- una unidad del diámetro medio de partícula del material activo positivo representado por D50 en volumen de distribución de tamaño de partícula es μm , una unidad del espesor de la película negativa representada por H_n es μm ;
- 15 una densidad de prensado de la película negativa representada por PD y un valor OI de la película negativa representado por V_{OI} satisfacen una relación: $0,2 \leq (PD + 0,13 \times V_{OI}) / 9,2 \leq 1,3$, y una unidad de la densidad de prensado de la película negativa representada por PD es g/cm^3 , en donde V_{OI} se determina mediante el método definido en la descripción.
2. La batería secundaria según la reivindicación 1, en la que $8 \leq 0,06 H_n \times (4 - 1 / D50) \leq 20$.
3. La batería secundaria según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en la que el diámetro medio de partícula del material activo positivo representado por D50 es de $0,5 \mu m \sim 15 \mu m$.
- 20 4. La batería secundaria según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el diámetro medio de partícula del material activo positivo representado por D50 es de $3 \mu m \sim 9 \mu m$.
5. La batería secundaria según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el espesor de la película negativa representado por H_n es de $25 \mu m \sim 150 \mu m$.
- 25 6. La batería secundaria según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que el espesor de la película negativa representado por H_n es de $35 \mu m \sim 125 \mu m$.
7. La batería secundaria según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que $0,3 \leq (PD + 0,13 \times V_{OI}) / 9,2 \leq 0,8$.
8. La batería secundaria según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que la densidad de prensado de la película negativa representada por PD es de $0,8 g/cm^3 \sim 2,0 g/cm^3$.
- 30 9. La batería secundaria según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que la densidad de prensado de la película negativa representada por PD es de $1,0 g/cm^3 \sim 1,6 g/cm^3$.
10. La batería secundaria según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en la que el valor OI de la película negativa representado por V_{OI} es de 8-70.
- 35 11. La batería secundaria según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en la que el valor OI de un polvo del material activo negativo representado por G_{OI} es de 0,5-7, en donde G_{OI} se determina mediante el método definido en la descripción.
12. La batería secundaria según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en la que el valor OI del polvo del material activo negativo representado por G_{OI} es de 2-4,5, en donde G_{OI} se determina mediante el método definido en la descripción.
- 40 13. La batería secundaria según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en la que el material activo positivo es uno o más seleccionados entre óxido de litio, níquel, cobalto y manganeso y óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio.
14. La batería secundaria según una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en la que el material activo negativo comprende además uno o más seleccionados entre un grupo que consiste en carbono blando, carbono duro, fibra de carbono, microesferas de mesocarbono, material a base de silicio, material a base de estaño y titanato de litio.
- 45