

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 930 297**

51 Int. Cl.:

H01M 4/66	(2006.01) H01M 4/02	(2006.01)
H01M 4/583	(2010.01)	
H01M 4/48	(2010.01)	
H01M 4/134	(2010.01)	
H01M 4/36	(2006.01)	
H01M 4/38	(2006.01)	
H01M 4/587	(2010.01)	
H01M 10/0525	(2010.01)	
H01M 10/054	(2010.01)	
H01M 50/133	(2011.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.02.2020 PCT/CN2020/077138**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.09.2020 WO20177624**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2020 E 20766158 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2022 EP 3916860**

54 Título: **Placa de electrodo negativo, batería secundaria y dispositivo con la misma**

30 Prioridad:

01.03.2019 CN 201910155560

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.12.2022

73 Titular/es:

CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED (100.0%)
2, Xingang Road Zhangwan Town, Jiaocheng District
Ningde, Fujian 352100, CN

72 Inventor/es:

ZENG, YUQUN;
LIANG, CHENGDU;
YAN, CHUANMIAO y
LIU, JINHUA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 930 297 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

Placa de electrodo negativo, batería secundaria y dispositivo con la misma

Campo técnico

5 La presente solicitud se refiere al campo de las baterías y, en particular, a una placa de electrodo negativo, una batería secundaria y a un aparato de la misma.

Antecedentes

En los últimos años, el campo de los vehículos de nuevas energías se ha desarrollado rápidamente y las baterías eléctricas han atraído la atención y la posición a favor de los principales fabricantes de automóviles de todo el mundo. Dado que las empresas de automóviles tienen requisitos cada vez más elevados relacionados con la energía específica de las baterías de alimentación, es imprescindible desarrollar materiales activos para electrodos con una energía específica más alta. Los materiales activos negativos comunes son principalmente grafito, pero su capacidad específica teórica es de solo 372 mAh/g. Además, las capacidades específicas reales del grafito artificial comercial actual y el grafito natural están cerca de sus capacidades específicas teóricas, las cuales no pueden mejorarse más, lo que limita la mejora de la energía específica de las baterías de alimentación. Por lo tanto, se requiere desarrollar nuevos materiales activos negativos con mayor capacidad específica.

Los materiales con base de silicio han atraído la atención de los investigadores debido a sus altas capacidades específicas teóricas (generalmente superiores a 4200 mAh/g) y sus abundantes recursos. Sin embargo, los materiales con base de silicio tienen una gran expansión de volumen durante un proceso de carga. Al mismo tiempo, los materiales con base de silicio también tienen el problema de una baja eficiencia de primera carga y descarga, lo que da como resultado una baja eficiencia de primera carga y descarga también de las baterías de alimentación.

Por lo tanto, cómo hacer que las baterías de energía que contienen materiales con base de silicio también cumplan con los requisitos de utilización es un problema común al que se enfrenta la industria en la actualidad.

El documento D1 (CN104885262A) describe un electrodo multicapa que comprende una capa conductora, una primera capa de electrodo compuesto y una segunda capa de electrodo compuesto, en donde un componente principal (primer componente activo principal) del material activo de la primera capa de electrodo compuesto y un componente principal del material activo que forma la segunda capa de electrodos compuestos (segundos componentes activos principales) están hechos de diferentes materiales.

Compendio

30 En vista de los problemas expuestos en el apartado Antecedentes, un propósito de la presente solicitud es proporcionar una placa de electrodo negativo, una batería secundaria y un aparato de la misma. La batería secundaria puede tener características de alta energía específica, alta eficiencia de primera carga y de descarga, buen rendimiento de ciclo y buen rendimiento de seguridad.

Para lograr el propósito anterior, en un primer aspecto de la presente solicitud, la presente solicitud está provista de una placa de electrodo negativo, que incluye un colector de corriente de electrodo negativo y una membrana negativa dispuesta en el colector de corriente de electrodo negativo, y la membrana negativa incluye una primera capa de revestimiento y una segunda capa de revestimiento. La primera capa de revestimiento está ubicada en una capa más externa de la membrana negativa e incluye un primer material activo negativo, el primer material activo negativo incluye un material con base de silicio y un material de carbono, y en la primera capa de revestimiento, un porcentaje en masa del material con base de silicio es de 0,5 % a 5 %. La segunda capa de revestimiento está dispuesta entre la primera capa de revestimiento y el colector de corriente de electrodo negativo e incluye un segundo material activo negativo, el segundo material activo negativo incluye un material con base de silicio y un material de carbono, y en la segunda capa de revestimiento, un porcentaje en masa del material con base de silicio es del 10 % al 50 %.

En un segundo aspecto de la presente solicitud, la presente solicitud está provista de una batería secundaria, que incluye la placa de electrodo negativo del primer aspecto de la presente solicitud.

45 En un tercer aspecto de la presente solicitud, la presente solicitud está provista de un aparato que incluye la batería secundaria del segundo aspecto de la presente solicitud.

La presente solicitud incluye al menos los siguientes efectos beneficiosos: la placa de electrodo negativo de la presente solicitud incluye una membrana negativa que tiene una estructura multicapa, en donde el porcentaje en masa del material con base de silicio en la estructura de la capa externa de la membrana negativa es pequeño, y el porcentaje en masa del material con base de silicio en la estructura de la capa interna es grande, por lo que la probabilidad de rotura de la película SEI en la superficie de la membrana negativa durante el proceso de carga y descarga se reduce considerablemente, como resultado, el grado de irreversibilidad de los iones también se reduce, además, la eficiencia de la primera carga y descarga y el rendimiento del ciclo de la batería secundaria también se pueden mejorar más, y el alto contenido del material con base de silicio en la estructura de la capa interna puede garantizar que la batería

secundaria tiene una energía específica alta. El aparato de la presente solicitud incluye la batería secundaria del segundo aspecto de la presente solicitud y, por lo tanto, tiene al menos las mismas ventajas que la batería secundaria.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama esquemático de una realización de una batería secundaria de la presente solicitud;

5 La Figura 2 es un diagrama esquemático de una realización de un módulo de batería de la presente solicitud;

La Figura 3 es un diagrama esquemático de una realización de un paquete de batería de la presente solicitud;

La Figura 4 es un diagrama despiezado de la Fig. 3; y

La Figura 5 es un diagrama esquemático de una realización de un aparato que utiliza la batería secundaria de la presente solicitud como fuente de energía.

10 Donde:

1-Paquete de batería; 2-Caja superior;

3-Caja inferior;

4-Módulo de batería; y

5-Batería secundaria

Descripción de las realizaciones

A continuación, se describe en detalle una placa de electrodo negativo, una batería secundaria y un aparato de la misma según la presente solicitud.

En primer lugar, se describe la placa de electrodo negativo según el primer aspecto de la presente solicitud.

15 La placa de electrodo negativo según el primer aspecto de la presente solicitud incluye un colector de corriente de electrodo negativo y una membrana negativa dispuesta sobre el colector de corriente de electrodo negativo. La membrana negativa incluye una primera capa de revestimiento y una segunda capa de revestimiento, en donde la primera capa de revestimiento está situada en una capa más exterior de la membrana negativa e incluye un primer material activo negativo. El primer material activo negativo incluye un material con base de silicio y un material de carbono, y en la primera capa de revestimiento, un porcentaje en masa del material con base de silicio es de 0,5 % a 20 10 %. La segunda capa de revestimiento está dispuesta entre la primera capa de revestimiento y el colector de corriente de electrodo negativo, e incluye un segundo material activo negativo. El segundo material activo negativo incluye un material con base de silicio y un material de carbono, y en la segunda capa de revestimiento, un porcentaje en masa del material con base de silicio es del 5 % al 50 %.

25 La energía específica de la batería secundaria está estrechamente relacionada con la capacidad específica del material activo negativo. Generalmente, cuanto mayor es la capacidad específica del material activo negativo, más beneficioso es aumentar la energía específica de la batería secundaria. El material con base de silicio tiene una capacidad específica teórica relativamente alta, por lo que cuando se utiliza como material activo negativo de la batería secundaria, el material activo negativo puede lograr el propósito de aumentar la energía específica de la batería secundaria. Sin embargo, el material con base de silicio se expande mucho en volumen durante el proceso de carga, y una gran tensión de expansión generada dentro del material con base de silicio dañará la estructura del material con base de silicio. El daño estructural del material con base de silicio no solo destruirá el contacto eléctrico entre los materiales con base de silicio, sino que también puede hacer que la membrana negativa se desprenda del colector de corriente del electrodo negativo, haciendo que el proceso de extracción e inserción de iones no pueda continuar sin problemas. Además, aumentará el grado de irreversibilidad de los iones durante el proceso de extracción e inserción, lo que no solo reduce la eficiencia de la primera carga y de la descarga de la batería secundaria, sino que también afecta el rendimiento del ciclo y al rendimiento de seguridad de la batería secundaria. A su vez, debido a la expansión de volumen relativamente grande del material con base de silicio durante el proceso de carga y descarga, la película SEI en la superficie de la membrana negativa continuará rompiéndose y reparándose, consumiendo una gran cantidad de iones, lo que dará lugar a un incremento en el grado de irreversibilidad de los iones, que también afectará el rendimiento del ciclo de la batería secundaria.

La membrana negativa de la presente solicitud dispuesta sobre el colector de corriente del electrodo negativo tiene una estructura multicapa. La primera capa de revestimiento situada en la capa más externa de la membrana negativa incluye un material con base de silicio y un material de carbono, y la segunda capa de revestimiento situada entre la primera capa de revestimiento y el colector de corriente de electrodo negativo también incluye un material con base de silicio y un material de carbono, pero la diferencia consiste en que el porcentaje en masa del material con base de silicio en la primera capa de revestimiento es menor que el porcentaje en masa del material con base de silicio en la segunda capa de revestimiento. En comparación con una placa de electrodo negativo con base de carbono de una

sola capa convencional, la batería secundaria de la presente solicitud puede tener una energía específica más alta. En comparación con una placa de electrodo negativo con base de silicio de una sola capa, la superficie de la membrana negativa con una estructura multicapa tiene un contenido relativamente bajo del material con base de silicio, por lo que durante el proceso de carga y descarga de la batería secundaria, la probabilidad de la rotura de la película SEI en la superficie de la membrana negativa se reduce considerablemente y, por lo tanto, también se reduce el grado de irreversibilidad de los iones, y el rendimiento del ciclo de la batería secundaria se puede mejorar.

En la primera capa de revestimiento, cuanto mayor sea el porcentaje en masa del material con base de silicio, más beneficioso es aumentar la energía específica de la batería secundaria. Sin embargo, debido a la expansión de volumen relativamente grande del material con base de silicio durante el proceso de carga, aumenta la probabilidad de romper la película SEI en la superficie de la membrana negativa y, como resultado, aumenta el grado de irreversibilidad de los iones. Al mismo tiempo, el porcentaje en masa del material con base de silicio no debe ser demasiado pequeño, por lo que es probable que la tensión de expansión de la primera capa de revestimiento y de la segunda capa de revestimiento difieran demasiado, y entonces la compatibilidad de interfaz entre la primera capa de revestimiento y la segunda capa de revestimiento se vuelve pobre, lo que también afectará el rendimiento de la batería secundaria.

Por lo tanto, en la primera capa de revestimiento, el porcentaje en masa del material con base de silicio es de 0,5 %-5 %.

En la segunda capa de revestimiento, cuanto mayor sea el porcentaje en masa del material con base de silicio, más beneficioso será aumentar la energía específica de la batería secundaria. Sin embargo, si el porcentaje en masa del material con base de silicio es demasiado grande, la diferencia de la tensión de expansión soportada por la primera capa de revestimiento y la segunda capa de revestimiento es demasiado grande, de modo que la compatibilidad de interfaz entre la primera capa de revestimiento y la segunda la capa de revestimiento se vuelve pobre, lo que también afectará el rendimiento de la batería secundaria.

Por lo tanto, en la segunda capa de revestimiento, el porcentaje en masa del material con base de silicio es del 10 % al 40 %.

Además, en la placa de electrodo negativo de la presente solicitud, dado que la primera capa de revestimiento y la segunda capa de revestimiento contienen el material con base de silicio y el material de carbono, la primera capa de revestimiento y la segunda capa de revestimiento pueden tener una buena compatibilidad de interfaz, aliviando así el problema de la tensión de expansión desigual de dos capas de revestimiento durante el proceso de carga. Sin embargo, si la diferencia entre el porcentaje en masa del material con base de silicio en la primera capa de revestimiento y en la segunda capa de revestimiento es demasiado pequeña, esencialmente no tendrá una diferencia significativa en comparación con la placa de electrodo negativo de una sola capa convencional, por lo que se fracasará en obtener las ventajas del diseño estructural multicapa de la membrana negativa. Si la diferencia en el porcentaje en masa del material con base de silicio en la primera capa de revestimiento y de la segunda capa de revestimiento difiere demasiado, provocará que la diferencia en la tensión de expansión entre la primera capa de revestimiento y la segunda capa de revestimiento sea demasiado grande, de modo que la primera capa de revestimiento y la segunda capa de revestimiento se puedan separar y desprender durante el proceso de carga y descarga de la batería secundaria.

Preferiblemente, la diferencia entre el porcentaje en masa del material con base de silicio en la segunda capa de revestimiento y el porcentaje en masa del material con base de silicio en la primera capa de revestimiento es de 5 %-35 %. Más preferentemente, la diferencia entre el porcentaje en masa del material con base de silicio en la segunda capa de revestimiento y el porcentaje en masa del material con base de silicio en la primera capa de revestimiento es de 10 %-30 %.

Además, la diferencia entre el porcentaje en masa del material de carbono en la primera capa de revestimiento y en la segunda capa de revestimiento también afectará el rendimiento de la batería secundaria. Si la diferencia entre el porcentaje en masa del material de carbono en la primera capa de revestimiento y en la segunda capa de revestimiento es demasiado pequeña, esencialmente no tendrá una diferencia significativa en comparación con la placa de electrodo negativo de una sola capa convencional, por lo que no reflejará las ventajas del diseño estructural multicapa de la membrana negativa. Si la diferencia en el porcentaje en masa del material de carbono en la primera capa de revestimiento y en la segunda capa de revestimiento difiere demasiado, provocará que la diferencia en la tensión de expansión entre la primera capa de revestimiento y la segunda capa de revestimiento sea demasiado grande, por lo que la primera capa de revestimiento y la segunda capa de revestimiento pueden separarse y desprenderse durante el proceso de carga y descarga de la batería secundaria.

Preferiblemente, la diferencia entre el porcentaje en masa del material de carbono en la primera capa de revestimiento y el porcentaje en masa del material de carbono en la segunda capa de revestimiento es del 10 % al 40 %. Más preferentemente, la diferencia entre el porcentaje en masa del material de carbono en la primera capa de revestimiento y el porcentaje en masa del material de carbono en la segunda capa de revestimiento es de 10 %-20 %.

En la placa de electrodo negativo según el primer aspecto de la presente solicitud, preferiblemente, el espesor de la primera capa de revestimiento es de 20 μm a 80 μm . Más preferentemente, el espesor de la primera capa de revestimiento es de 20 μm -50 μm .

En la placa de electrodo negativo según el primer aspecto de la presente solicitud, preferiblemente, el espesor de la segunda capa de revestimiento es de 40 μm a 140 μm . Más preferentemente, el espesor de la segunda capa de revestimiento es de 60 μm -100 μm .

- 5 En la placa de electrodo negativo según el primer aspecto de la presente solicitud, preferiblemente, la relación entre el espesor de la primera capa de revestimiento y el espesor de la segunda capa de revestimiento es de 0,2-5. Más preferiblemente, la relación entre el espesor de la primera capa de revestimiento y el espesor de la segunda capa de revestimiento es de 0,2-2. Más preferiblemente, la relación entre el espesor de la primera capa de revestimiento y el espesor de la segunda capa de revestimiento es de 0,5-1.

- 10 En la placa de electrodo negativo según el primer aspecto de la presente solicitud, la membrana negativa incluye además una capa de difusión miscible dispuesta entre la primera capa de revestimiento y la segunda capa de revestimiento, y la capa de difusión miscible está formada por la miscibilidad y la difusión entre la primera capa de revestimiento y la segunda capa de revestimiento. La presencia de la capa de difusión miscible puede mejorar aún más la compatibilidad de la interfaz entre la primera capa de revestimiento y la segunda capa de revestimiento, aumentar la fuerza de unión entre la primera capa de revestimiento y la segunda capa de revestimiento y evitar que la segunda capa de revestimiento se desprenda de la primera capa de revestimiento, de modo que el rendimiento de seguridad de la batería secundaria se puede mejorar aún más.

15 Preferiblemente, el espesor de la capa de difusión miscible es de 1 μm -20 μm . Más preferiblemente, el espesor de la capa de difusión miscible es de 3 μm -10 μm .

- 20 En la placa de electrodo negativo según el primer aspecto de la presente solicitud, el material con base de silicio se puede seleccionar entre uno o más de silicio amorfo, silicio cristalino, compuesto de silicio-carbono, compuesto de silicio-oxígeno y aleaciones de silicio. El material de carbono se puede seleccionar de una o más microesferas de grafito artificial, grafito natural y mesocarbono.

- 25 En la placa de electrodo negativo según el primer aspecto de la presente solicitud, preferiblemente, en la primera capa de revestimiento, la suma del porcentaje en masa del material con base de silicio y el material de carbono es del 89,5 % al 99 %.

En la placa de electrodo negativo según el primer aspecto de la presente solicitud, preferiblemente, en la segunda capa de revestimiento, la suma del porcentaje en masa del material con base de silicio y el material de carbono es del 87 % al 98 %.

- 30 En la placa de electrodo negativo de acuerdo con el primer aspecto de la presente solicitud, tanto la primera capa de revestimiento como la segunda capa de revestimiento pueden incluir además un aglutinante y un agente conductor, en donde el tipo y el contenido del aglutinante y del agente conductor no están limitados específicamente, los cuales se pueden seleccionar de acuerdo con las necesidades reales. Cabe señalar que el aglutinante de la primera capa de revestimiento y el aglutinante de la segunda capa de revestimiento pueden ser iguales o diferentes. Preferiblemente, el aglutinante de la primera capa de revestimiento y el aglutinante de la segunda capa de revestimiento son los mismos, de modo que la primera capa de revestimiento y la segunda capa de revestimiento se pueden disolver y difundirse mejor entre sí para formar una capa de difusión miscible.

Preferiblemente, en la primera capa de revestimiento posterior, un porcentaje en masa del aglutinante es de 0,5 % a 8 %.

Preferiblemente, en la primera capa de revestimiento después, un porcentaje en masa del agente conductor es de 0,5 % a 2,5 %.

- 40 Preferiblemente, en la segunda capa de revestimiento después, un porcentaje en masa del aglutinante es del 1 % al 10 %.

Preferiblemente, en la segunda capa de revestimiento después, un porcentaje en masa del agente conductor es del 1 % al 3 %.

- 45 Preferiblemente, el aglutinante se puede seleccionar de uno o más de ácido poliacrílico, poliácido de sodio, alginato de sodio, poliácilonitrilo, polietilenglicol y carboximetilquitosano.

Preferiblemente, el agente conductor se puede seleccionar de uno o más de negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de carbón conductor y nanotubos de carbono.

En la placa de electrodo negativo según el primer aspecto de la presente solicitud, el método de preparación de la placa de electrodo negativo puede incluir los pasos de:

- 50 (1) Preparación de la primera suspensión de electrodo negativo: dispersar el material con base de silicio, el material de carbono, el aglutinante y el agente conductor en agua desionizada en una cierta proporción y remover durante 0,5 h ~ 8 h;

(2) Preparación de la segunda suspensión de electrodo negativo: dispersar el material con base de silicio, el

material de carbono, el aglutinante y el agente conductor en el agua desionizada en una cierta proporción y remover durante 0,5 h ~ 8 h;

- 5 (3) Preparación de la placa de electrodo negativo: cubrir la segunda suspensión de electrodo negativo en el colector de corriente de electrodo negativo para formar la segunda capa de revestimiento, y después cubrir la primera suspensión de electrodo negativo en la segunda capa de revestimiento para formar la primera capa de revestimiento, y después presionar en frío y cortar para obtener una placa de electrodo negativo.

A continuación, se describe la batería secundaria según el segundo aspecto de la presente solicitud.

- 10 La batería secundaria según el segundo aspecto de la presente solicitud incluye una placa de electrodo positivo, una placa de electrodo negativo, un electrolito y un separador, donde la placa de electrodo negativo es la placa de electrodo negativo según el primer aspecto de la presente solicitud.

En la batería secundaria de acuerdo con el segundo aspecto de la presente solicitud, el tipo de separador no está específicamente limitado, y el separador puede ser, pero no se limita a, cualquier material separador utilizado en baterías existentes, por ejemplo, polietileno, polipropileno, fluoruro de polivinilideno y una película de compuesto multicapa del mismo.

- 15 En la batería secundaria según el segundo aspecto de la presente solicitud, los tipos y composiciones específicos del electrolito no están específicamente limitados y se pueden seleccionar según las necesidades reales.

- 20 Cabe señalar que la batería secundaria según el segundo aspecto de la presente solicitud puede ser una batería de iones de litio, una batería de iones de sodio y cualquier otra batería secundaria que utilice la placa de electrodo negativo según el primer aspecto de la presente solicitud. Preferiblemente, la batería secundaria según el segundo aspecto de la presente solicitud es una batería de iones de litio.

- 25 Cuando la batería secundaria es una batería de iones de litio, el material activo positivo en la placa del electrodo positivo se puede seleccionar de uno o más óxidos compuestos de metales de transición de litio, pero la presente solicitud no se limita a ellos. Preferiblemente, el material activo positivo puede ser uno o más de óxido de litio y cobalto, óxido de litio y manganeso, óxido de litio, níquel, cobalto y manganeso, óxido de litio, níquel y manganeso, óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio y fosfato de litio y hierro.

- 30 En algunas realizaciones, la batería secundaria puede incluir un paquete exterior para encapsular la placa de electrodo positivo, la placa de electrodo negativo y el electrolito. Como ejemplo, la placa de electrodo positivo, la placa de electrodo negativo y el separador se pueden laminar o enrollar para formar un conjunto de electrodos con una estructura laminada o un conjunto de electrodos con una estructura enrollada, y el conjunto de electrodos se encapsula en un paquete exterior. El electrolito puede ser una solución de electrolito, y la solución de electrolito se infiltra en el conjunto de electrodos. Puede haber uno o más conjuntos de electrodos en la batería secundaria, y su cantidad se puede ajustar según se requiera.

- 35 En algunas realizaciones, el paquete exterior de la batería secundaria puede ser un paquete blando, por ejemplo, un paquete de bolsa blanda. Un material del paquete blando puede ser plástico, por ejemplo, puede incluir uno o más de polipropileno (PP), tereftalato de polibutileno (PBT), succinato de polibutileno (PBS) y similares. El paquete exterior de un aparato electroquímico puede ser una carcasa dura, por ejemplo, una carcasa de aluminio.

La presente solicitud no tiene ninguna limitación particular sobre la forma de la batería secundaria, y la batería secundaria puede tener una forma cilíndrica, cuadrada o cualquier otra forma. La Figura 1 muestra un aparato electroquímico 5 de estructura cuadrada como ejemplo.

- 40 En algunas realizaciones, las baterías secundarias se pueden montar en un módulo de batería, y el módulo de batería puede incluir una pluralidad de baterías secundarias. Se puede ajustar una cantidad específica según la aplicación y la capacidad del módulo de batería.

- 45 La Figura 2 muestra un módulo de batería 4 como ejemplo. Haciendo referencia a la Figura 2, en el módulo de batería 4, una pluralidad de baterías secundarias 5 pueden estar dispuestas secuencialmente a lo largo de una dirección longitudinal del módulo de batería 4, ciertamente, pueden estar dispuestas de cualquier otra manera. Además, la pluralidad de baterías secundarias 5 se puede fijar mediante sujetadores.

Opcionalmente, el módulo de batería 4 puede incluir además un alojamiento con un espacio de alojamiento, y la pluralidad de baterías secundarias 5 se alojan en el espacio de alojamiento.

- 50 En algunas realizaciones, los módulos de batería anteriores se pueden ensamblar adicionalmente en un paquete de batería, y la cantidad de módulos de batería incluidos en el paquete de batería se puede ajustar en función de la aplicación y la capacidad del paquete de batería.

La Figura 3 y la Figura. 4 muestran un paquete de batería 1 como ejemplo. Haciendo referencia a la Figura 3 y la Figura. 4, el paquete de batería 1 puede incluir una caja de batería y una pluralidad de módulos de batería 4 dispuestos en la caja de batería. La caja de batería incluye un cuerpo de caja superior 2 y un cuerpo de caja inferior 3. El cuerpo

de caja superior 2 puede cubrir el cuerpo de caja inferior 3 y formar un espacio cerrado para alojar los módulos de batería 4. La pluralidad de módulos de batería 4 se puede disponer en la caja de la batería de cualquier forma.

Finalmente, se describe un aparato según el tercer aspecto de la presente solicitud, que incluye la batería secundaria del segundo aspecto de la presente solicitud. La batería secundaria suministra energía al aparato. El aparato puede ser, pero no se limita a, un dispositivo móvil (por ejemplo, un teléfono móvil o un ordenador portátil), un vehículo eléctrico (por ejemplo, un vehículo totalmente eléctrico, un vehículo eléctrico híbrido, un vehículo eléctrico híbrido enchufable, una bicicleta eléctrica, un patinete eléctrico, un vehículo de golf eléctrico o un camión eléctrico), un tren eléctrico, un barco, un satélite, un sistema de almacenamiento de energía, y similares.

Se puede seleccionar una batería secundaria, un módulo de batería o un paquete de batería según los requisitos para usar el aparato.

La Figura 5 muestra un aparato como ejemplo. El aparato es un vehículo completamente eléctrico, un vehículo eléctrico híbrido, un vehículo eléctrico híbrido enchufable o similar. Para cumplir un requisito del aparato de alta potencia y alta densidad de energía del aparato electroquímico, se puede utilizar un paquete de batería o un módulo de batería.

En otro ejemplo, el aparato puede ser un teléfono móvil, una tableta, un ordenador portátil o similar. El aparato generalmente requiere ligereza y delgadez, y se puede utilizar una batería secundaria como fuente de energía.

A continuación se describe adicionalmente la presente solicitud haciendo referencia a las realizaciones. Se debe entender que estas realizaciones pretenden simplemente ilustrar la presente solicitud pero no limitar el alcance de la presente solicitud.

En las realizaciones 1-12 y los ejemplos comparativos 1-7, se prepara una batería de iones de litio según el siguiente método.

(1) Preparación de la Placa de Electrodo Positivo

Mezclar el material activo positivo $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, un agente conductor negro de acetileno y un aglutinante PVDF en una relación de masa de 96:2:2, añadir un solvente NMP y agitar bajo la acción de un mezclador al vacío hasta que el sistema sea uniforme para obtener una suspensión de electrodo positivo; y cubrir uniformemente la suspensión del electrodo positivo sobre papel de aluminio del colector de corriente del electrodo positivo y transferir a un horno para un secado adicional después de secarlo a temperatura ambiente, y después de prensar en frío y cortar, se obtiene la placa del electrodo positivo.

(2) Preparación de la Placa de Electrodo Negativo

Mezclar el primer material activo negativo, el aglutinante y el agente conductor mostrados en la Tabla 1 en proporción, añadir agua desionizada solvente y agitar bajo la acción de una mezcladora al vacío hasta que el sistema sea uniforme para obtener una primera suspensión de electrodo negativo; mezclar el segundo material activo negativo, el aglutinante y el agente conductor de la Tabla 2 en proporción, añadir el agua desionizada solvente y agitar bajo la acción de un mezclador al vacío hasta que el sistema sea uniforme para obtener una segunda suspensión de electrodo negativo; recubrir uniformemente la segunda suspensión negativa y la primera suspensión negativa sobre una lámina de cobre del colector de corriente de electrodo negativo utilizando un método de extrusión de una sola capa, transferir a un horno para que se seque más después de secar a temperatura ambiente y después de prensar en frío y cortar, se obtiene la placa del electrodo negativo.

(3) Preparación del Electrolito

Mezclar carbonato de etileno (EC), carbonato de metilo y etilo (EMC) y carbonato de dietilo (DEC) en una proporción de volumen de 1:1:1 para obtener un solvente orgánico, después, la sal de litio completamente seca LiPF_6 se disuelve en el solvente orgánico mixto, y se prepara una solución electrolítica con una concentración de 1 mol/L.

(4) Preparación del Separador

Se utiliza una película de polietileno como separador.

(5) Preparación de la batería de iones de litio

Apilar la placa del electrodo positivo anterior, el separador y la placa del electrodo negativo en orden, de modo que el separador se coloque entre las placas del electrodo positivo y negativo como un medio de aislamiento, y después realizar el bobinado para obtener un conjunto de electrodos; y colocar el conjunto de electrodos en un paquete exterior, inyectar el electrolito después del secado y realizar pasos como el envasado al vacío, el reposo, la formación y la conformación para obtener la batería de iones de litio.

Tabla 1. Parámetros de la primera capa de revestimiento de las realizaciones 1-12 y ejemplos comparativos 1-7

	Primer material activo negativo			Aglutinante		agente conductor		Espesor (µm)
	Tipo de material con base de silicio	Contenido	Tipo de material de carbono	Contenido	Tipo	Contenido	Tipo	
Realización 1	Si	1 %	grafito artificial	95 %	Ácido poliacrílico	3 %	Negro de carbón conductor	30
Realización 2	Si	0.5 %	grafito artificial	95.5 %	Ácido poliacrílico	3 %	Negro de carbón conductor	30
Realización 3	Si	3 %	grafito artificial	93 %	Ácido poliacrílico	3 %	Negro de carbón conductor	30
Realización 4	Si	4 %	grafito artificial	92 %	Ácido poliacrílico	3 %	Negro de carbón conductor	30
Realización 5	Si	5 %	grafito artificial	91 %	Ácido poliacrílico	3 %	Negro de carbón conductor	30
Realización 6	Si	5 %	grafito artificial	91 %	Ácido poliacrílico	3 %	Negro de carbón conductor	40
Realización 7	Si	5 %	grafito artificial	91 %	Ácido poliacrílico	3 %	Negro de carbón conductor	40
Realización 8	Si	5 %	grafito artificial	91 %	Ácido poliacrílico	3 %	Negro de carbón conductor	40
Realización 9	Si	5 %	grafito artificial	91 %	Ácido poliacrílico	3 %	Negro de carbón conductor	40
Realización 10	Si	3 %	Grafito natural	92 %	Alginato de sodio	3 %	Negro de carbón conductor	40
Realización 11	SiOx	5 %	Grafito natural	93 %	poliacrilonitrilo	1 %	Negro de carbón conductor	40
Realización 12	Si	0.5 %	Grafito natural	95.5 %	carboximetilquitosano	3 %	Negro de carbón conductor	40
Ejemplo Comparativo 1	/	/	/	/	/	/	/	/
Ejemplo Comparativo 2	/	/	/	/	/	/	/	/

Ejemplo Comparativo 3	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Ejemplo comparativo 4	Si	1 %	grafito artificial	95 %	Ácido poliacrílico	3 %	Negro de carbón conductor	1 %	40
Ejemplo comparativo 5	Si	1 %	grafito artificial	95 %	Ácido poliacrílico	3 %	Negro de carbón conductor	1 %	40
Ejemplo Comparativo 6	Si	96 %	/	/	Ácido poliacrílico	3 %	Negro de carbón conductor	1 %	40
Ejemplo comparativo 7	/	/	grafito artificial	96 %	Ácido poliacrílico	3 %	Negro de carbón conductor	1 %	40

Tabla 2. Parámetros de la segunda capa de revestimiento en las realizaciones 1-12 y ejemplos comparativos 1-7

	Segundo Material Activo Negativo			Aglutinante		Agente conductor		Espesor (µm)
	Tipo de material con base de silicio	Contenido	Tipo de material de carbono	Contenido	Tipo	Contenido	Contenido	
Realización 1	SiOx	20 %	grafito artificial	70 %	Ácido poliacrílico	8.5 %	Negro de carbón conductor	90
Realización 2	SiOx	25 %	grafito artificial	65 %	Ácido poliacrílico	8.5 %	Negro de carbón conductor	90
Realización 3	SiOx	25 %	grafito artificial	65 %	Ácido poliacrílico	8.5 %	Negro de carbón conductor	90
Realización 4	SiOx	25 %	grafito artificial	65 %	Ácido poliacrílico	8.5 %	Negro de carbón conductor	90
Realización 5	SiOx	25 %	grafito artificial	65 %	Ácido poliacrílico	8.5 %	Negro de carbón conductor	90
Realización 6	SiOx	30 %	grafito artificial	60 %	Ácido poliacrílico	8.5 %	Negro de carbón conductor	80
Realización 7	SiOx	35 %	grafito artificial	55 %	Ácido poliacrílico	8.5 %	Negro de carbón conductor	80
Realización 8	SiOx	40 %	grafito artificial	50 %	Ácido poliacrílico	8.5 %	Negro de carbón conductor	80
Realización 9	SiOx	25 %	grafito artificial	65 %	Alginato de sodio	8.5 %	Negro de carbón conductor	80
Realización 10	SiOx	30 %	grafito artificial	60 %	Alginato de sodio	8.5 %	Negro de carbón conductor	80
Realización 11	SiOx+Si	15 %+ 15 %	Grafito natural	60 %	poliacrilonitrilo	10 %	Negro de carbón conductor	80
Realización 12	Si	20 %	Grafito natural	70 %	carboximetilquitosano	8.5 %	Negro de carbón conductor	80
Ejemplo Comparativo 1	SiOx	90 %	/	/	Ácido poliacrílico	8.5 %	Negro de carbón conductor	120
Ejemplo comparativo 2	/	/	grafito artificial	90 %	Ácido poliacrílico	8.5 %	Negro de carbón conductor	120

Ejemplo Comparativo 3	SiOx	68 %	grafito artificial	24 %	Aglutinante	6.0 %	Negro de carbón conductor	2.0 %	120
Ejemplo comparativo 4	SiOx	90 %	/	/	Ácido poliacrílico	8.5 %	Negro de carbón conductor	1.5 %	120
Ejemplo Comparativo 5	/	/	grafito artificial	90 %	Ácido poliacrílico	8.5 %	Negro de carbón conductor	1.5 %	120
Ejemplo Comparativo 6	SiOx	30 %	grafito artificial	60 %	Ácido poliacrílico	8.5 %	Negro de carbón conductor	1.5 %	120
Ejemplo Comparativo 7	SiOx	30 %	grafito artificial	60 %	Ácido poliacrílico	8.5 %	Negro de carbón conductor	1.5 %	120

A continuación se describe la prueba de rendimiento de la batería de iones de litio.

(1) Prueba de energía específica de la batería de iones de litio

La batería de iones de litio se carga al voltaje límite superior a una tasa de 1/3C a temperatura ambiente y después se descarga al voltaje límite inferior a una tasa de 1/3C para obtener la energía durante el proceso de descarga de la batería de iones de litio.

La energía específica de la batería de iones de litio (Wh/Kg) = la energía durante el proceso de descarga de la batería de iones de litio/la masa de la batería de iones de litio.

(2) Prueba de eficiencia de primera carga y descarga de la batería de iones de litio

La batería de iones de litio se convierte a 3,75 V a una tasa pequeña de 0,05 C a temperatura ambiente, después se carga al voltaje límite superior a una tasa de 1/3 C y después se descarga al voltaje límite inferior a una tasa de 1/3C para obtener la primera capacidad de carga y la primera capacidad de descarga de la batería de iones de litio.

La eficiencia de primera carga y descarga (%) de la batería de iones de litio = la capacidad de primera descarga de la batería de iones de litio/la capacidad de primera carga de la batería de iones de litio x 100 %

(3) Prueba de rendimiento de ciclo de la batería de iones de litio

Cargar y descargar la batería de iones de litio a una tasa de 1C a temperatura ambiente para realizar una prueba de ciclo de carga y descarga. Primero, descargar al voltaje límite inferior a una tasa de 1C, esperar 5 minutos, después cargar al voltaje límite superior a una tasa de 1C, esperar 5 minutos, repetir los pasos anteriores de cargar y descargar hasta que la capacidad de descarga de la batería de iones de litio decae al 80 % de la capacidad de primera descarga, y registrar el número de ciclos de la batería de iones de litio en este momento.

Tabla 3. Resultados de la prueba de rendimiento de las realizaciones 1-12 y de los ejemplos comparativos 1-7

	Espesor de la capa de difusión miscible (µm)	Energía específica (Wh/Kg)	Eficiencia de primera carga y descarga	El número de ciclos en los que la capacidad de descarga decae al 80 %
Realización 1	5	232	85.20 %	910 ciclos
Realización 2	5	240	81.30 %	840 ciclos
Realización 3	5	242	79.30 %	860 ciclos
Realización 4	5	244	78.20 %	860 ciclos
Realización 5	5	246	77.06 %	880 ciclos
Realización 6	5	252	75.10 %	800 ciclos
Realización 7	5	255	74.60 %	750 ciclos
Realización 8	5	258	73.80 %	720 ciclos
Realización 9	5	246	77.22 %	835 ciclos
Realización 10	5	264	75.80 %	750 ciclos
Realización 11	5	265	74.90 %	780 ciclos
Realización 12	5	228	86.40 %	950 ciclos
Ejemplo Comparativo 1	/	312	61.20 %	50 ciclos
Ejemplo Comparativo 2	/	214	89.50 %	1600 ciclos
Ejemplo comparativo 3	/	284	65.60 %	800 ciclos
Ejemplo comparativo 4	5	298	63.60 %	100 ciclos
Ejemplo Comparativo 5	5	218	88.30 %	1350 ciclos
Ejemplo Comparativo 6	5	278	65.20 %	120 ciclos
Ejemplo comparativo 7	5	234	78.80 %	300 ciclos

Del análisis a los resultados de la prueba en la Tabla 3, se puede saber que las membranas negativas de los Ejemplos Comparativos 1-3 están todas dispuestas en una estructura de una sola capa, donde la membrana negativa del Ejemplo Comparativo 1 solo contiene el material con base de silicio y no contiene el material de carbono, el área superficial específica activa de la reacción de contacto de los iones de litio activos con Si es relativamente grande, y

la placa del electrodo negativo genera mucho calor. Aunque las baterías de iones de litio tienen una energía específica relativamente alta, la eficiencia de la primera carga y descarga de la batería de iones de litio es relativamente baja y, al mismo tiempo, el rendimiento del ciclo de la batería de iones de litio es relativamente bajo. La membrana negativa del Ejemplo Comparativo 2 solo contiene el material de carbono y no contiene el material con base de silicio. Aunque la eficiencia de la primera carga y descarga de la batería de iones de litio es relativamente alta, al mismo tiempo, el rendimiento del ciclo es relativamente bueno, pero es difícil obtener una batería de iones de litio con una energía específica alta y, por lo tanto, es difícil cumplir con los requisitos reales de utilización. La membrana negativa del Ejemplo Comparativo 3 contiene tanto el material de carbono como el material con base de silicio. Aunque el calor generado por el electrodo negativo es reducido en comparación con el ejemplo comparativo 1, su eficiencia de primera carga y descarga sigue siendo baja y difícil de cumplir con los requisitos reales de utilización.

Aunque las membranas negativas de los Ejemplos Comparativos 4 a 7 también están dispuestas en una estructura multicapa, la primera capa de revestimiento o la segunda capa de revestimiento no pueden cumplir los requisitos de contener tanto el material con base de silicio como el material de carbono al mismo tiempo, lo que da como resultado una mala compatibilidad de interfaz de la primera capa de revestimiento y de la segunda capa de revestimiento. Además, cuando la diferencia en el contenido del material con base de silicio y el material de carbono entre la primera capa de revestimiento y la segunda capa de revestimiento es demasiado grande, la diferencia en la tensión de expansión entre la primera capa de revestimiento y la segunda capa de revestimiento durante el proceso de carga es demasiado grande, la compatibilidad de interfaz entre la primera capa de revestimiento y la segunda capa de revestimiento se deteriorará aún más y la primera capa de revestimiento se desprenderá fácilmente. La batería de iones de litio no puede tener simultáneamente una energía específica alta, una alta eficiencia de primera carga y descarga y un buen rendimiento del ciclo, lo que afecta a la utilización de la batería de iones de litio.

La membrana negativa de las Realizaciones 1-12 tiene una estructura multicapa, que incluye una primera capa de revestimiento situada en la capa más externa y una segunda capa de revestimiento situada entre la primera capa de revestimiento y el colector de corriente de electrodo negativo, al mismo tiempo, el contenido del material con base de silicio y el material de carbono en la primera capa de revestimiento y la segunda capa de revestimiento es moderado. En este momento, la batería de iones de litio tiene una energía específica alta y una alta eficiencia de primera carga y descarga, al mismo tiempo, la batería de iones de litio también puede tener un buen rendimiento de ciclo.

A partir de un análisis adicional de los resultados de las pruebas de las Realizaciones 1-9, se puede observar que cuanto mayor sea el contenido total del material con base de silicio contenido en la membrana negativa, mayor será la energía específica de la batería de iones de litio, pero la eficiencia correspondiente de la primera carga y descarga y el rendimiento del ciclo de la batería de iones de litio se verán ligeramente afectados. Al mismo tiempo, cuanto mayor sea la diferencia en el porcentaje en masa del material con base de silicio entre la primera capa de revestimiento y la segunda capa de revestimiento, mayor será el impacto en el rendimiento del ciclo de la batería de iones de litio. Pero siempre y cuando el porcentaje en masa del material con base de silicio en la primera capa de revestimiento y la segunda capa de revestimiento se controle dentro de un rango apropiado, la batería de iones de litio puede tener una energía específica alta y una eficiencia alta de primera carga y descarga, así como buen rendimiento del ciclo.

Del análisis adicional a los resultados de las pruebas de las Realizaciones 2-5, se puede observar que la energía específica y el rendimiento del ciclo de la batería de iones de litio se pueden mejorar gradualmente, a medida que aumenta el contenido del material con base de silicio en la primera capa de revestimiento, pero la eficiencia de la primera carga y descarga de la batería de iones de litio disminuirá ligeramente.

Del análisis adicional a los resultados de prueba de las Realizaciones 6-9, se puede observar que la energía específica de la batería de iones de litio se puede mejorar gradualmente a medida que aumenta el contenido del material con base de silicio en la segunda capa de revestimiento, pero la primera la eficiencia de carga y descarga y el rendimiento del ciclo de la batería de iones de litio disminuirán ligeramente.

Del análisis adicional a los resultados de las pruebas de las Realizaciones 10-12, se puede observar que la primera capa de revestimiento y la segunda capa de revestimiento utilizan un aglutinante diferente al de las Realizaciones 1-9 y la batería de iones de litio aún puede tener una energía específica elevada y tener una alta eficiencia de primera carga y descarga, así como un buen rendimiento del ciclo.

REIVINDICACIONES

1. Una placa de electrodo negativo, que comprende un colector de corriente de electrodo negativo y una membrana negativa dispuesta sobre el colector de corriente de electrodo negativo,
en donde,
5 la membrana negativa comprende:
una primera capa de revestimiento, situada en una capa más exterior de la membrana negativa y que comprende un primer material activo negativo, comprendiendo el primer material activo negativo un material con base de silicio y un material de carbono; y
10 una segunda capa de revestimiento, dispuesta entre la primera capa de revestimiento y el colector de corriente de electrodo negativo y que comprende un segundo material activo negativo, comprendiendo el segundo material activo negativo un material con base de silicio y un material de carbono;
en la primera capa de revestimiento, el porcentaje en masa del material con base de silicio es del 0,5 % al 5 %; y,
en la segunda capa de revestimiento, el porcentaje en masa del material con base de silicio es del 10 % al 40 %.
- 15 2. La placa de electrodo negativo de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la diferencia entre el porcentaje en masa del material con base de silicio en la segunda capa de revestimiento y el porcentaje en masa del material con base de silicio en la primera capa de revestimiento es del 5 % al 35 %, preferiblemente, la diferencia entre el porcentaje en masa del material con base de silicio en la segunda capa de revestimiento y el porcentaje en masa del material con base de silicio en la primera capa de revestimiento es del 10 % al 30 %.
- 20 3. La placa de electrodo negativo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en la que la diferencia entre el porcentaje en masa del material de carbono en la primera capa de revestimiento y el porcentaje en masa del material de carbono en la segunda capa de revestimiento es del 10 % al 40 %, preferiblemente, la diferencia entre el porcentaje en masa del material de carbono en la primera capa de revestimiento y el porcentaje en masa del material de carbono en la segunda capa de revestimiento es del 10 % al 20 %.
- 25 4. La placa de electrodo negativo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que,
en la primera capa de revestimiento, la suma del porcentaje en masa del material con base de silicio y el material de carbono es del 89,5 % al 99 %; y/o
en la segunda capa de revestimiento, la suma del porcentaje en masa del material con base de silicio y el material de carbono es del 87 % al 98 %.
- 30 5. La placa de electrodo negativo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que,
el espesor de la primera capa de revestimiento es de 20 μm a 80 μm , preferiblemente de 20 μm a 50 μm ; y/o
el espesor de la segunda capa de revestimiento es de 40 μm a 140 μm , preferiblemente de 60 μm a 100 μm .
- 35 6. La placa de electrodo negativo de acuerdo con la reivindicación 5, en la que la relación entre el espesor de la primera capa de revestimiento y el espesor de la segunda capa de revestimiento es de 0,2 a 5, preferentemente de 0,2 a 2, más preferentemente de 0,5 a 1.
7. La placa de electrodo negativo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la membrana negativa comprende además una capa de difusión miscible dispuesta entre la primera capa de revestimiento y la segunda capa de revestimiento, y la capa de difusión miscible está formada por miscibilidad y difusión entre la primera capa de revestimiento y la segunda capa de revestimiento.
- 40 8. La placa de electrodo negativo de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el espesor de la capa de difusión miscible es de 1 μm a 20 μm , preferiblemente de 3 μm a 10 μm .
9. Una batería secundaria, que comprende la placa de electrodo negativo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Un aparato que comprende la batería secundaria de acuerdo con la reivindicación 9.

5

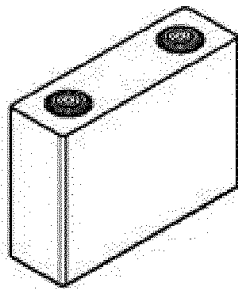


FIG. 1

4

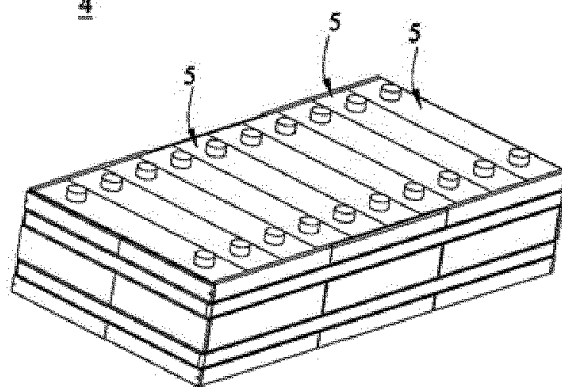


FIG. 2

1

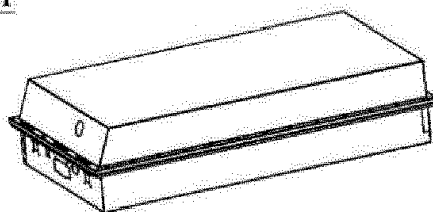


FIG. 3

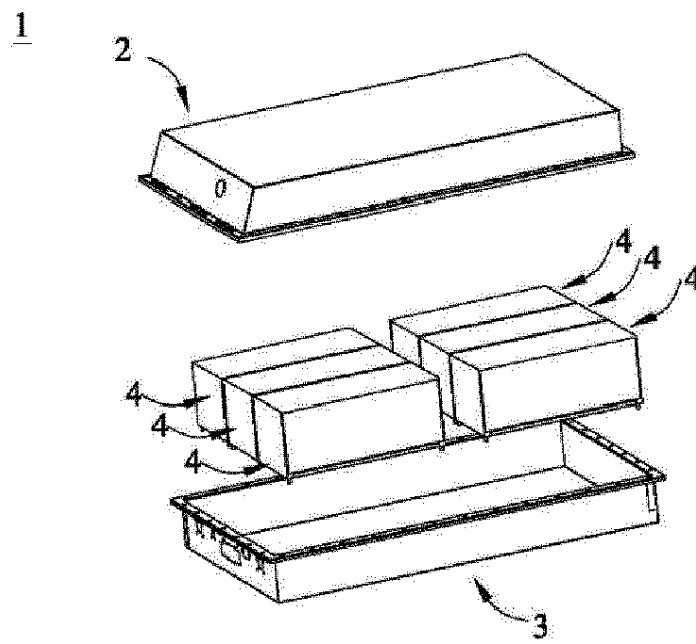


FIG. 4

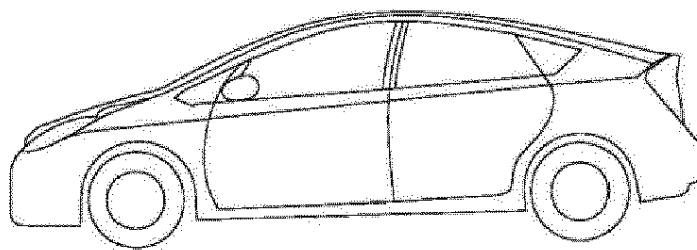


FIG. 5