

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 945 476**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/133** (2010.01)

**H01M 4/36** (2006.01)

**H01M 4/525** (2010.01)

**H01M 10/0525** (2010.01)

**H01M 4/587** (2010.01)

**H01M 4/131** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.04.2020 PCT/CN2020/088301**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.11.2021 WO21217587**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2020 E 20933502 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2023 EP 3961769**

54 Título: **Batería secundaria y su método de fabricación, y aparato que comprende la batería secundaria**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.07.2023**

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

72 Inventor/es:  
**WANG, JIAZHENG;  
KANG, MENG;  
DONG, XIAOBIN;  
SHEN, YULIANG y  
HE, LIBING**

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

ES 2 945 476 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 y su método de fabricación, y aparato que comprende la batería secundaria

### Campo técnico

5 La presente solicitud pertenece al campo de la tecnología electroquímica y, más específicamente, se refiere a una batería secundaria, a un proceso para preparar la misma y a un aparato que contiene la batería secundaria.

### Antecedentes

Como un nuevo tipo de batería recargable con alto voltaje y alta densidad de energía, la batería secundaria se usa ampliamente en la industria de nuevas energías debido a sus características sobresalientes de peso ligero, alta densidad de energía, sin contaminación, sin efecto memoria y larga vida útil.

10 Con el desarrollo continuo de la industria de nuevas energías, las personas plantean mayores requisitos para las baterías secundarias. Sin embargo, el aumento de la densidad de energía de la batería secundaria a menudo tiene un impacto adverso en el rendimiento energético y la vida útil de la batería. Por lo tanto, cómo mejorar otras propiedades electroquímicas bajo la premisa de una alta densidad de energía es el desafío clave en el campo del diseño de baterías.

15 El documento CN108701816A se refiere a un electrodo negativo de múltiples capas que comprende un colector de corriente de electrodo negativo configurado para transferir electrones entre un conductor externo y un material activo de electrodo negativo, una primera capa de mezcla de electrodo negativo formada en una superficie o ambas superficies del colector de corriente y que contiene grafito natural como material activo de electrodo negativo y una  
20 segunda capa de mezcla de electrodo negativo formada sobre la primera capa de mezcla de electrodo negativo y que contiene grafito artificial como material activo de electrodo negativo, y una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

El documento CN111082129A se refiere a un dispositivo electroquímico y un dispositivo electrónico. Específicamente, la invención proporciona un dispositivo electroquímico. El dispositivo electroquímico comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito, en donde el electrodo negativo comprende un colector de corriente de electrodo negativo y una sustancia activa de electrodo negativo dispuesta en el colector de corriente de electrodo negativo, el  
25 electrolito comprende carbonato de fluoroetileno y el dispositivo electroquímico cumple la siguiente relación:  $17,55 \leq K_1 - K_2 - 1,63K_3^2 + 11,27K_3 \leq 20,80$ ,  $K_1$  representa un valor de área de superficie específica por unidad de masa del material activo de electrodo negativo en  $m^2/g$ ,  $1,0 \leq K_1 \leq 2,0$ ,  $K_2$  representa el valor de contenido de carbonato de fluoroetileno requerido por capacidad de Ah en g/Ah,  $0,05 \leq K_2 \leq 0,25$ ,  $K_3$  representa el valor de peso del material activo de electrodo  
30 negativo requerido por capacidad de Ah en g/Ah.

En vista de esto, es necesario proporcionar una batería secundaria que pueda resolver los problemas anteriores.

### Sumario

35 En vista de los problemas técnicos en la técnica anterior, la presente solicitud proporciona una batería secundaria y un aparato que incluye la misma, cuyo objetivo es lograr un buen rendimiento energético (rendimiento de carga rápida) y un ciclo de vida prolongado mientras que la batería secundaria tiene una alta densidad de energía.

Para lograr el objetivo anterior, un primer aspecto de la presente solicitud proporciona una batería secundaria de acuerdo con la reivindicación 1.

En un segundo aspecto de la presente solicitud, se proporciona un método de proceso para preparar una batería secundaria de acuerdo con la reivindicación 11.

40 En un tercer aspecto de la presente solicitud, la presente solicitud también proporciona un aparato que comprende una batería secundaria de acuerdo con el primer aspecto de la presente solicitud o una batería secundaria preparada de acuerdo con el proceso del segundo aspecto de la presente solicitud.

Sobre las tecnologías existentes, la presente solicitud proporciona al menos los siguientes efectos beneficiosos:

45 En la batería secundaria de acuerdo con la solicitud, la placa de electrodo negativo comprende una estructura de revestimiento doble, y la primera capa de película de electrodo negativo y la segunda capa de película de electrodo negativo contienen materiales activos de electrodo negativo específicos, de modo que la batería secundaria puede tener un buen rendimiento de carga rápida y rendimiento de ciclo bajo la premisa de una mayor densidad de energía. Preferiblemente, la batería también puede tener un mejor rendimiento de almacenamiento a alta temperatura. El dispositivo de acuerdo con la presente solicitud incluye la batería secundaria, por lo que tiene al menos las mismas  
50 ventajas que la batería secundaria.

**Descripción de los dibujos**

La figura 1 muestra un diagrama esquemático de una realización de una batería secundaria en la presente solicitud.

La figura 2 muestra un diagrama esquemático de una realización de una placa de electrodo negativo de una batería secundaria en la presente solicitud.

5 La figura 3 muestra un diagrama esquemático de otra realización de una placa de electrodo negativo de una batería secundaria en la presente solicitud.

La figura 4 muestra un diagrama de descomposición de una realización de una batería secundaria en la presente solicitud.

La figura 5 muestra un diagrama esquemático de una realización de un módulo de batería.

10 La figura 6 muestra un diagrama esquemático de una realización de un paquete de baterías.

La figura 7 es un diagrama en despiece ordenado de la figura 6.

La figura 8 muestra un diagrama esquemático de una realización de un aparato en la presente solicitud que aplica la batería secundaria como fuente de energía.

15 La figura 9 muestra una imagen SEM de las partículas primarias en una realización de un primer material activo de electrodo negativo en la presente solicitud.

La figura 10 muestra una imagen SEM de las partículas secundarias en una realización de un segundo material activo de electrodo negativo en la presente solicitud.

Los signos de referencia utilizados en los dibujos adjuntos son los siguientes:

- 1 paquete de baterías
- 20 2 cuerpo de caja superior
- 3 cuerpo de caja inferior
- 4 módulo de batería
- 5 batería secundaria
- 51 carcasa
- 25 52 conjunto de electrodos
- 53 placa de cubierta
- 10 placa de electrodo negativo
- 101 colector de corriente de electrodo negativo
- 102 segunda película de electrodo negativo
- 30 103 primera película de electrodo negativo

**Descripción detallada**

La solicitud se describe adicionalmente en combinación con una realización específica como sigue. Debe entenderse que estas realizaciones específicas se usan solo para describir la solicitud sin limitación a su alcance.

35 En aras de la brevedad, la presente solicitud describe explícitamente algunos intervalos numéricos. Sin embargo, cualquier límite inferior puede combinarse con cualquier límite superior como un intervalo no especificado; cualquier límite inferior puede combinarse con cualquier otro límite inferior como un intervalo no especificado, y cualquier límite superior puede combinarse con cualquier otro límite superior como un intervalo no especificado. Además, aunque no se describe explícitamente, cada punto o valor único entre puntos finales de un intervalo se incluye en el intervalo. Así, cada punto o valor único, como límite inferior o límite superior, puede combinarse con cualquier otro punto o valor

40 único o combinarse con cualquier otro límite inferior o superior para formar un intervalo no especificado.

En la presente descripción, debe señalarse que, a menos que se indique lo contrario, la enumeración de intervalos numéricos mediante "por encima" y "por debajo" incluye todos los números dentro de ese intervalo, incluidos los puntos finales. La enumeración de "más" en la frase "uno o más" incluye dos o más.

A menos que se indique lo contrario, los términos utilizados en la presente solicitud tienen el significado común conocido por los técnicos en este campo. Salvo que se indique lo contrario, los valores de los parámetros mencionados en la presente solicitud pueden medirse por diversos métodos comúnmente utilizados en este campo, por los métodos que se dan a continuación en los ejemplos de la presente solicitud, por ejemplo.

## 5 Batería secundaria

La aplicación en un primer aspecto proporciona una batería secundaria. La batería secundaria comprende una placa de electrodo positivo, una placa de electrodo negativo y un electrolito. Durante la carga y descarga de la batería, los iones activos se intercalan y desintercalan entre las placas de electrodos positivos y negativos. Los electrolitos actúan como iones conductores entre las placas de electrodos positivos y negativos.

### 10 [Placa de electrodo negativo]

En la batería secundaria de acuerdo con la solicitud, la placa de electrodo negativo en la batería secundaria comprende un colector de corriente negativa y una película de electrodo negativo, en donde la película de electrodo negativo comprende una primera película de electrodo negativo y una segunda película de electrodo negativo; la primera película de electrodo negativo está dispuesta sobre al menos una superficie del colector de corriente negativa y comprende un primer material activo de electrodo negativo, el primer material activo de electrodo negativo comprende grafito natural; la segunda película de electrodo negativo está dispuesta sobre la primera película de electrodo negativo y comprende un segundo material activo de electrodo negativo, el segundo material activo de electrodo negativo comprende grafito artificial y comprende partículas secundarias, y el porcentaje numérico de partículas secundarias en el segundo material activo de electrodo negativo S2 es mayor o igual al 20 %.

20 A través de la investigación, los inventores han descubierto que cuando la placa de electrodo negativo de la batería secundaria incluye una estructura de película de doble revestimiento, y las capas de película superior e inferior incluyen materiales activos de electrodo negativo específicos, la batería puede tener un buen rendimiento de carga rápida y rendimiento de ciclo al mismo tiempo. Cuando la batería se está cargando, cuanto más cerca esté del lado de la membrana de separación a lo largo de la dirección del espesor de la placa de electrodo negativo, mayor será la concentración de iones activos, y cuanto más cerca esté del lado del colector de corriente, menor será la concentración de iones activos. La segunda capa de película de electrodo negativo está más cerca del lado de la membrana de separación y la concentración de iones activos en su área es mayor. Si el material activo en la segunda capa de película de electrodo negativo contiene una cierta cantidad de partículas secundarias, los canales de iones activos de desintercalación que puede proporcionar aumentarán, para igualar la distribución real de iones activos en esta área, asegurando así que la batería tiene un excelente rendimiento de carga rápida y rendimiento de ciclo.

En la solicitud, el intervalo de S2 puede ser:  $30 \% \leq S2 \leq 100 \%$ ,  $40 \% \leq S2 \leq 85 \%$ ,  $45 \% \leq S2 \leq 98 \%$ ,  $50 \% \leq S2 \leq 100 \%$ ,  $55 \% \leq S2 \leq 95 \%$ ,  $60 \% \leq S2 \leq 95 \%$ ,  $80 \% \leq S2 \leq 100 \%$ ,  $90 \% \leq S2 \leq 100 \%$  o similar.

En algunas realizaciones preferidas, el porcentaje numérico de partículas secundarias en el segundo material activo de electrodo negativo S2 es mayor o igual al 50 %.

35 Los inventores han descubierto además que con el aumento del contenido de partículas secundarias, se introducirá un mayor número de nuevas interfaces al material activo de electrodo negativo durante el prensado en frío del electrodo, lo que aumentará la reacción secundaria entre el material activo de electrodo negativo material y el electrolito y afectará al rendimiento de almacenamiento a alta temperatura de la batería hasta cierto punto. Por lo tanto, para equilibrar aún más el rendimiento de carga rápida, el rendimiento de ciclo y el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura, en algunas realizaciones, el intervalo de S2 es  $50 \% \leq S2 \leq 85 \%$ .

Los inventores han realizado estudios intensivos para encontrar que, sobre la base de que la placa de electrodo negativo de la batería secundaria de acuerdo con la presente solicitud satisface los requisitos anteriores, el rendimiento de la batería secundaria puede mejorarse aún más, en el caso de que satisfaga opcionalmente uno o más de los siguientes requisitos.

45 En algunas realizaciones preferidas, el primer material activo de electrodo negativo incluye partículas primarias, y el porcentaje numérico de partículas primarias en el primer material activo de electrodo negativo S1 es mayor o igual al 80 %; más preferiblemente,  $90 \% \leq S1 \leq 100 \%$ . La primera capa de película de electrodo negativo está más cerca del lado del colector negativo y la concentración de iones activos en su área es menor. Por lo tanto, el primer material activo de electrodo negativo incluye preferiblemente más partículas primarias para que la capacidad de la batería sea mayor. Al mismo tiempo, el aumento de la proporción de partículas primarias puede mejorar la adhesión entre la primera película de electrodo negativo y el colector de corriente, para mejorar aún más el rendimiento de ciclo de la batería.

55 En algunas realizaciones preferidas, el tamaño de partícula de distribución de volumen Dv50 del primer material activo de electrodo negativo es mayor que el tamaño de partícula de distribución de volumen Dv50 del segundo material activo de electrodo negativo. Los inventores han encontrado que cuando el tamaño de partícula de distribución de volumen Dv50 del primer material activo de electrodo negativo es mayor que el del segundo material activo de electrodo negativo, esto contribuye a la optimización de la estructura de poros del electrodo poroso, especialmente la

segunda capa activa y mejorar aún más el rendimiento de carga rápida de la batería. Al mismo tiempo, la optimización de la estructura de poros contribuye a reducir la polarización local del electrodo, a fin de mejorar aún más el rendimiento de ciclo de la batería.

5 En algunas realizaciones preferidas, el tamaño de partícula de distribución de volumen  $Dv_{50}$  del primer material activo de electrodo negativo puede ser de 11  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 13  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$ .

En algunas realizaciones preferidas, el tamaño de partícula de distribución de volumen  $Dv_{50}$  del segundo material activo de electrodo negativo puede ser de 11  $\mu\text{m}$  a 18  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 12  $\mu\text{m}$  a 16  $\mu\text{m}$ .

10 En algunas realizaciones preferidas, la relación entre la densidad compactada del primer material activo de electrodo negativo bajo una presión de 20.000 N y la densidad compactada del segundo material activo de electrodo negativo bajo una presión de 20.000 N es  $\geq 0,78$ , preferiblemente de 0,84 a 0,98.

En algunas realizaciones preferidas, la densidad compactada del primer material activo de electrodo negativo bajo la presión de 20.000 N es de 1,6  $\text{g/cm}^3$  a 1,88  $\text{g/cm}^3$ , más preferiblemente de 1,70  $\text{g/cm}^3$  a 1,85  $\text{g/cm}^3$ .

En algunas realizaciones preferidas, la densidad compactada del segundo material activo de electrodo negativo bajo la presión de 20.000 N es de 1,58  $\text{g/cm}^3$  a 1,82  $\text{g/cm}^3$ , más preferiblemente de 1,64  $\text{g/cm}^3$  a 1,74  $\text{g/cm}^3$ .

15 En algunas realizaciones preferidas, el tamaño de partícula de distribución de volumen  $Dv_{10}$  del primer material activo de electrodo negativo es de 6  $\mu\text{m}$  a 11  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 7  $\mu\text{m}$  a 8.

En algunas realizaciones preferidas, el tamaño de partícula de distribución de volumen  $Dv_{99}$  del primer material activo de electrodo negativo es de 24  $\mu\text{m}$  a 38  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 30  $\mu\text{m}$  a 38  $\mu\text{m}$ .

20 En algunas realizaciones preferidas, la distribución del tamaño de partícula,  $(DV_{90} - Dv_{10})/Dv_{50}$ , del primer material activo de electrodo negativo es de 0,7 a 1,5, más preferiblemente de 0,9 a 1,3.

En algunas realizaciones preferidas, el grado de grafitización del primer material activo de electrodo negativo es  $\geq 95,5\%$ , más preferiblemente del 96,5 % al 98,5 %.

En algunas realizaciones preferidas, el tamaño de partícula de distribución de volumen  $Dv_{10}$  del segundo material activo de electrodo negativo es de 6,2  $\mu\text{m}$  a 9,2  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 6,6  $\mu\text{m}$  a 8,8  $\mu\text{m}$ .

25 En algunas realizaciones preferidas, el tamaño de partícula de distribución de volumen  $Dv_{99}$  del segundo material activo de electrodo negativo es de 29  $\mu\text{m}$  a 43  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 37  $\mu\text{m}$  a 41  $\mu\text{m}$ .

En algunas realizaciones preferidas, la distribución del tamaño de partícula,  $(DV_{90} - dv_{10})/Dv_{50}$ , del segundo material activo de electrodo negativo es de 0,9 a 1,6, más preferiblemente de 1,1 a 1,4.

30 En algunas realizaciones preferidas, el grado de grafitización del segundo material activo de electrodo negativo es del 92,5 % al 96,5 %, más preferiblemente del 93,1 % al 95,1 %.

En algunas realizaciones preferidas, el porcentaje en masa del grafito natural en el primer material activo de electrodo negativo es  $\geq 60\%$ , más preferiblemente, el porcentaje en masa del grafito natural en el primer material activo de electrodo negativo es del 80 % al 100 %.

35 En algunas realizaciones preferidas, el porcentaje en masa del grafito artificial en el segundo material activo de electrodo negativo es  $\geq 90\%$ , más preferiblemente, el porcentaje en masa del grafito artificial en el segundo material activo de electrodo negativo es del 95 % al 100 %.

40 En algunas realizaciones preferidas, el espesor de la película de electrodo negativo es  $\geq 60\ \mu\text{m}$ , y más preferiblemente de 65  $\mu\text{m}$  a 80  $\mu\text{m}$ . Cabe señalar que el espesor de la película de electrodo negativo es el espesor total de la primera película de electrodo negativo, es decir, la suma de los espesores de la primera película de electrodo negativo y la segunda película de electrodo negativo.

45 En algunas realizaciones preferidas, la densidad de superficie de la película de electrodo negativo es de 9  $\text{mg/cm}^2$  a 14  $\text{mg/cm}^2$ , preferiblemente de 11  $\text{mg/cm}^2$  a 13  $\text{mg/cm}^2$ . Es necesario tener en cuenta que la densidad de superficie de la película de electrodo negativo se refiere a la densidad de superficie de la película de electrodo negativo total, es decir, la suma de la densidad superficial de la primera película de electrodo negativo y la de la segunda película de electrodo negativo.

50 En algunas realizaciones preferidas, la relación de espesor de la segunda película de electrodo negativo con respecto a la primera película de electrodo negativo es de 0,7 a 1,2, preferiblemente de 0,75 a 1,15. Cuando la relación de espesor de la primera y la segunda película de electrodo negativo está dentro del intervalo dado, es beneficioso formar una distribución de poros de gradiente adecuada en las capas superior e inferior, lo que reduce la resistencia a la conducción en fase líquida de los iones activos desintercalados del electrodo positivo en la superficie de la película de electrodo negativo, y reduce efectivamente la probabilidad de precipitación de litio causada por la acumulación de

iones en la superficie. Mientras tanto, la difusión uniforme de iones activos en la película es beneficiosa para reducir la polarización, lo que puede mejorar aún más el rendimiento dinámico y el rendimiento de ciclo de la batería.

En la presente solicitud, los términos "partículas primarias" y "partículas secundarias" tienen significados bien conocidos en la técnica. Las partículas primarias se refieren a partículas sin aglomeración y las partículas secundarias se refieren a partículas en un estado aglomerado formado por la agregación de dos o más partículas primarias. Las partículas primarias y secundarias se pueden distinguir fácilmente tomando imágenes SEM usando un microscopio electrónico de barrido. Por ejemplo, la figura 9 muestra una imagen SEM de partículas primarias en un primer material activo de electrodo negativo típico, y la figura 10 muestra una imagen SEM de partículas secundarias en un segundo material activo de electrodo negativo típico.

El porcentaje numérico de partículas primarias o partículas secundarias en un material activo de electrodo negativo puede medirse mediante un aparato y un método conocidos en la técnica, por ejemplo mediante un microscopio electrónico de barrido. Por ejemplo, el porcentaje numérico de las partículas secundarias en un material activo de electrodo negativo puede medirse colocando y adhiriendo un material activo de electrodo negativo sobre un adhesivo conductor para preparar una muestra que va a someterse a prueba con una longitud x anchura de 6 cm x 1,1 cm; y probando la morfología de las partículas utilizando un microscopio electrónico de barrido (por ejemplo, ZEISS Sigma 300). La prueba se puede realizar con referencia a JY/T010-1996. Para garantizar la precisión del resultado de la prueba, puede seleccionarse aleatoriamente una pluralidad de (por ejemplo, 20) áreas diferentes de la muestra que va a someterse a prueba para realizar la prueba de escaneo, y con un cierto aumento (por ejemplo, 1000 veces), el porcentaje del número de partículas secundarias en cada área que se somete a prueba con respecto al número total de partículas se calcula para dar el porcentaje numérico de partículas secundarias en el área; que el valor promedio de los resultados de la prueba de la pluralidad de áreas de prueba se toma como el porcentaje numérico de las partículas secundarias en el material activo de electrodo negativo. El porcentaje numérico de las partículas primarias en el material activo de electrodo negativo puede medirse de manera similar.

En la presente solicitud,  $D_v10$ ,  $D_v50$ ,  $D_v90$ ,  $D_v99$  del material activo de electrodo negativo todos tienen significados conocidos en la técnica y pueden probarse usando métodos conocidos en la técnica. Esto puede medirse directamente, por ejemplo, mediante un probador de distribución de tamaño de partícula por difracción láser (por ejemplo, un Malvern Mastersizer 3000) con referencia a, por ejemplo, el estándar GB/T19077.1-2016.  $D_v10$  se refiere al tamaño de partícula correspondiente cuando el porcentaje de volumen acumulativo del material activo de electrodo negativo alcanza el 10 %;  $D_v50$  se refiere al tamaño de partícula correspondiente cuando el porcentaje de volumen acumulativo del material activo de electrodo negativo alcanza el 50 %;  $D_v90$  se refiere al tamaño de partícula correspondiente cuando el porcentaje de volumen acumulativo del material activo de electrodo negativo alcanza el 90 %; y  $D_v99$  se refiere al tamaño de partícula correspondiente cuando el porcentaje de volumen acumulativo del material activo de electrodo negativo alcanza el 99 %.

En la presente solicitud, la densidad compactada por golpeo del material activo de electrodo negativo tiene un significado bien conocido en la técnica y puede probarse usando un método conocido en la técnica. Por ejemplo, la prueba puede realizarse utilizando un probador de densidad compactada por golpeo de polvo (como el Dandong Baitt BT-301) con referencia al estándar GB/T5162-2006.

En la presente solicitud, el grado de grafitización del material activo de electrodo negativo tiene un significado común en este campo y puede probarse usando métodos ya conocidos en este campo. Por ejemplo, la prueba podría realizarse con un difractómetro de rayos X (por ejemplo, Bruker D8 Discover). De acuerdo con JIS K 0131-1996 y JB/T 4220-2011, puede medirse el tamaño de  $d_{002}$  y luego puede calcularse el grado de grafitización de acuerdo con la fórmula  $G = (0,344-d_{002})/(0,344-0,3354) \times 100 \%$ , donde  $d_{002}$  es el espacio entre capas de la estructura cristalina de grafito en nm. Los rayos CuKa se utilizan como fuente de radiación en una prueba de análisis de difracción de rayos X, con una longitud de onda de radiación de  $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ , un intervalo de exploración de  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ s y una velocidad de exploración de  $4^\circ/\text{min}$ .

En la presente solicitud, la densidad compactada de polvo de un material tiene un significado común en la técnica y puede probarse mediante el método conocido en este campo. Por ejemplo, la prueba podría implementarse con referencia a GB/T 24533-2009 utilizando una máquina de prueba de presión electrónica (como UTM7305) de la siguiente manera: colocar una cierta cantidad de polvo en un molde especial para compactación, ajustar una presión diferente, leer el espesor del polvo en el aparato bajo diferentes presiones, y calcular la densidad compactada bajo diferentes presiones. En la presente solicitud, la presión se establece en 20.000 N.

En la presente solicitud, el espesor total de la capa de película de electrodo negativo puede medirse con una regla de diezmilésima (micrómetro), por ejemplo, Mitutoyo293-100 con una precisión de  $0,1 \mu\text{M}$ .

En la presente solicitud, los espesores respectivos de la primera capa de película de electrodo negativo y la segunda capa de película de electrodo negativo pueden medirse usando un microscopio electrónico de barrido (tal como Zeiss sigma 300). La preparación de la muestra es la siguiente: en primer lugar, cortar el electrodo negativo en una muestra de cierto tamaño que va a someterse a prueba (por ejemplo, 2 cm x 2 cm), fijar la muestra de electrodo negativo en una estación de muestras con parafina. Luego, la estación de muestras se coloca en el portamuestras y se fija bien. Un pulidor de sección transversal de argón (como el IB-19500CP) se enciende y se aspira (hasta por ejemplo  $10^{-4}$  Pa),

se configuran diversos parámetros como el flujo de argón (como 0,15 MPa), el voltaje (como 8 KV) y el período de pulido (como 2 horas), y el portamuestras se ajusta para comenzar a pulir en un modo oscilante. Para pruebas de muestra, se puede hacer referencia a JY/T 010-1996. Para garantizar la precisión de los resultados de la prueba, pueden seleccionarse aleatoriamente varias (por ejemplo, 10) áreas diferentes en la muestra de prueba para escanear y probar, y con un cierto aumento (por ejemplo, 500 veces), el espesor respectivo de la primera la película de electrodo negativo y la segunda película de electrodo negativo se leen en las áreas de medición, y luego el valor promedio de los resultados de la prueba de varias áreas de prueba se toman como el espesor promedio de la primera película de electrodo negativo y la segunda película de electrodo negativo, respectivamente.

En la presente solicitud, la densidad de superficie de la película de electrodo negativo tiene un significado común en este campo y puede probarse usando métodos conocidos en este campo. Por ejemplo, se toma una placa de electrodo negativo sometida a un recubrimiento de un solo lado y prensado en frío (si la placa de electrodo negativo que va a probarse se somete a un recubrimiento de doble lado, primero puede limpiarse un lado de la película de electrodo negativo), se corta en pequeños discos redondos con un área de S1, y el peso de los mismos se registra como M1. Luego, la película de electrodo negativo en la placa de electrodo negativo pesada se limpia y el colector de corriente de electrodo negativo se pesa nuevamente y el peso se registra como M0. La densidad de superficie de la película de electrodo negativo puede determinarse mediante la fórmula: (peso de la placa de electrodo negativo M1 - peso del colector de corriente de electrodo negativo M0)/S1. Para garantizar la precisión del resultado de la prueba, pueden someterse a prueba múltiples (tal como 10) muestras de prueba y el valor promedio se calcula como el resultado de la prueba.

Cabe señalar que las diversas pruebas de parámetros mencionadas anteriormente para el material activo de electrodo negativo pueden realizarse mediante muestreo y prueba antes del recubrimiento, o pueden realizarse mediante muestreo y prueba de la película del electrodo negativo después del prensado en frío.

Si las muestras de prueba anteriores se toman de la película de electrodo negativo después del prensado en frío, por ejemplo, pueden muestrearse de la siguiente manera:

(1) en primer lugar, se selecciona aleatoriamente una película de electrodo negativo prensada en frío, y se toman muestras del segundo material activo de electrodo negativo raspando polvos (se puede usar una cuchilla para el muestreo), en donde la profundidad del raspado de polvo no debe ser mayor que el límite entre la primera película de electrodo negativo y la segunda película de electrodo negativo;

(2) en segundo lugar, se toman muestras del primer material activo de electrodo negativo. Dado que puede haber una capa de interfusión entre la primera película de electrodo negativo y la segunda película de electrodo negativo durante el proceso de prensado en frío (es decir, el primer material activo y el segundo material activo están presentes en la capa de interfusión), la capa de interfusión se puede raspar primero antes de muestrear el primer material activo de electrodo negativo, y luego se raspa el primer material activo de electrodo negativo para obtener las muestras para la precisión de la medición; y

(3) las muestras del primer material activo de electrodo negativo y del segundo material activo de electrodo negativo, tal como se recogieron anteriormente, se colocan en agua desionizada respectivamente, se someten a filtración por succión seguida de secado, y luego los materiales activos de electrodo negativo secados se sinterizan a una temperatura y un tiempo determinados (por ejemplo, a 400 °C durante 2 h) para eliminar el aglutinante y el carbón conductor, proporcionando las muestras de prueba del primer material activo de electrodo negativo y del segundo material activo de electrodo negativo.

En el proceso de muestreo anterior, el límite entre la primera película de electrodo negativo y la segunda película de electrodo negativo puede determinarse con la ayuda de un microscopio óptico o un microscopio electrónico de barrido.

La densidad compactada de la película de electrodo negativo tiene un significado común en este campo y puede probarse mediante métodos ya conocidos en este campo. Por ejemplo, la densidad de superficie y el espesor de la película de electrodo negativo podrían obtenerse de acuerdo con los métodos de prueba anteriores, y la densidad compactada de la película de electrodo negativo es igual a la densidad de superficie de la película de electrodo negativo/espesor de la película de electrodo negativo.

El material activo de electrodo negativo usado en la presente solicitud está disponible comercialmente.

En la batería secundaria de acuerdo con la presente solicitud, la película de electrodo negativo puede disponerse en cualquiera de las dos superficies opuestas del colector de corriente de electrodo negativo o en ambas.

La figura 2 muestra el diagrama esquemático de una realización de la placa de electrodo negativo 10 en la presente solicitud. La placa de electrodo negativo 10 está compuesta por el colector de corriente de electrodo negativo 101, las primeras películas de electrodo negativo 103 dispuestas sobre las dos superficies del colector de corriente de electrodo negativo y las segundas películas de electrodo negativo 102 dispuestas sobre las primeras películas de electrodo negativo 103.

La figura 3 muestra el diagrama esquemático de otra realización de la placa de electrodo negativo 10 en la presente solicitud. La placa de electrodo negativo 10 está compuesta por el colector de corriente de electrodo negativo 101, la primera película de electrodo negativo 103 dispuesta sobre una superficie del colector de corriente de electrodo negativo y la segunda película de electrodo negativo 102 dispuesta sobre la primera película de electrodo negativo 103.

Cabe señalar que cada parámetro de película de electrodo negativo, tal como espesor, densidad de área, densidad compactada de la película de electrodo negativo, etc., dado en la presente solicitud se refiere a un intervalo de parámetros de una película de un solo lado. Si las películas de electrodo negativo están ubicadas en ambas superficies del colector de corriente de electrodo negativo, y el parámetro de la película en cualquiera de las superficies satisface los requisitos de la presente solicitud, se debe considerar que cae dentro del alcance de protección de la presente solicitud. Los intervalos del espesor de película, densidad de superficie y similares mencionados en la presente solicitud se refieren a los parámetros de la película después del prensado en frío que se usa para ensamblar una batería.

En la batería secundaria de acuerdo con la presente solicitud, el colector de corriente de electrodo negativo puede ser una lámina metálica o un colector de corriente de electrodo de material compuesto en el que se puede disponer un material metálico sobre un sustrato de polímero para formar el colector de corriente de electrodo de material compuesto. Como ejemplo, el colector de corriente de electrodo negativo puede ser una lámina de cobre.

En la batería secundaria de la presente solicitud, la primera película de electrodo negativo y/o la segunda película de electrodo negativo generalmente contiene un material activo de electrodo negativo y un aglutinante opcional, un agente conductor opcional, así como otros agentes auxiliares opcionales, y generalmente se forma por recubrimiento y secado de una suspensión de película de electrodo negativo. La suspensión de película de electrodo negativo generalmente se forma dispersando el material activo de electrodo negativo y opcionalmente un agente conductor, un aglutinante y similares en un disolvente, tal como N-metilpirrolidona (NMP) o agua desionizada, con agitación uniforme. Otros agentes auxiliares opcionales pueden ser, por ejemplo, agentes espesantes y dispersantes (por ejemplo, carboximetilcelulosa sódica, CMC-Na), materiales de termistor PTC y similares.

Como ejemplo, el agente conductor puede incluir uno o más de carbono superconductor, negro de acetileno, negro de carbono, negro de Ketjen, puntos de carbono, nanotubos de carbono, grafeno y nanofibras de carbono.

Como ejemplo, el aglutinante puede incluir uno o más de caucho de estireno-butadieno (SBR), resina acrílica a base de agua, poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), politetrafluoroetileno (PTFE), copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), poli(alcohol vinílico) (PVA) y polivinil butiral (PVB).

En la batería secundaria de la presente solicitud, el primer material activo de electrodo negativo y/o el segundo material activo de electrodo negativo pueden incluir opcionalmente una cierta cantidad de otros materiales activos de electrodo negativo comunes, como uno o más de carbono blando, carbono duro, materiales a base de silicio, materiales a base de estaño y titanato de litio, además del material activo de electrodo negativo específico descrito anteriormente. El material basado en silicio puede ser uno o más seleccionados de silicio elemental, compuesto de silicio-oxígeno, complejo de carbono de silicio y aleación de silicio. El material basado en estaño puede ser uno o más seleccionados de estaño elemental, compuesto de oxígeno de estaño y aleaciones de estaño. Los métodos para preparar estos materiales son bien conocidos y estos materiales están disponibles comercialmente. Los técnicos en este campo pueden tomar las decisiones adecuadas en función del entorno de aplicación real.

En la batería secundaria de acuerdo con la presente solicitud, la placa de electrodo negativo no excluye otras capas funcionales adicionales que la película de electrodo negativo descrita anteriormente. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la placa de electrodo negativo descrita en el presente documento puede comprender además una capa conductora (por ejemplo, que consiste en un agente conductor y un aglutinante) dispuesta entre el colector de corriente y la primera película. En algunas otras realizaciones, la placa de electrodo negativo puede incluir además una capa de cubierta protectora dispuesta sobre la superficie de la segunda película.

[Placa de electrodo positivo]

En la batería secundaria de la presente solicitud, la placa de electrodo positivo comprende un colector de corriente de electrodo positivo y una película de electrodo positivo dispuesta sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo positivo y que comprende un material activo de electrodo positivo.

Cabe señalar que el colector de corriente de electrodo positivo tiene dos superficies opuestas en la dirección de su espesor. La película de electrodo positivo puede laminarse sobre cualquiera de las dos superficies opuestas del colector de corriente de electrodo positivo o sobre ambas.

En la batería secundaria de la presente solicitud, el colector de corriente de electrodo positivo puede ser una lámina metálica o un colector de corriente de electrodo de material compuesto en el que se puede disponer un material metálico sobre un sustrato de polímero para formar el colector de corriente de electrodo de material compuesto. Como ejemplo, el colector de corriente de electrodo positivo puede ser una lámina de aluminio.

En la batería secundaria de la presente solicitud, el material activo de electrodo positivo puede ser un material activo positivo conocido en la técnica para baterías secundarias. Por ejemplo, el material activo de electrodo positivo puede incluir uno o más óxidos de metales de transición y litio, fosfatos de litio de estructura de olivino y sus respectivos compuestos modificados. Los ejemplos de óxidos de metales de transición y litio pueden incluir, entre otros, uno o más de óxidos de litio y cobalto, óxidos de litio y níquel, óxidos de litio y manganeso, óxidos de litio y níquel y cobalto, óxidos de litio y manganeso y cobalto, óxidos de litio y níquel y manganeso, óxidos de litio y níquel y cobalto y manganeso, óxidos de litio y níquel y cobalto y aluminio y sus compuestos modificados. Los ejemplos de fosfatos de litio en estructuras de olivino pueden incluir, entre otros, uno o más de fosfato de litio y hierro, un material compuesto de fosfato de litio y hierro con carbono, fosfato de litio y manganeso, un material compuesto de fosfato de litio y hierro y manganeso con carbono, fosfato de litio y hierro y manganeso, un material compuesto de fosfato de litio y hierro y manganeso con carbono y sus compuestos modificados. La presente solicitud no se limita a estos materiales, sino que también puede adoptar otros materiales convencionales y comunes que pueden usarse como materiales activos de electrodo positivo para baterías secundarias.

En algunas realizaciones preferidas, para aumentar aún más la densidad de energía de la batería, el material activo de electrodo positivo puede incluir uno o más de un óxido de metal de transición y litio representado por la fórmula 1 y los compuestos modificados del mismo,



Fórmula 1,

en la que,  $0,8 \leq a \leq 1,2$ ,  $0,5 \leq b < 1$ ,  $0 < c < 1$ ,  $0 < d < 1$ ,  $1 \leq e \leq 2$ ,  $0 \leq f \leq 1$ , M es uno o más seleccionados de Mn, Al, Zr, Zn, Cu, Cr, Mg, Fe, V, Ti y B, y A es uno o más seleccionados de N, F, S y Cl.

En la presente solicitud, los compuestos modificados de los materiales antes mencionados pueden ser compuestos obtenidos por dopaje y/o recubrimiento de superficie de materiales para modificación.

En la batería secundaria de la presente solicitud, la película de electrodo positivo también comprende opcionalmente un aglutinante y un agente conductor.

Como ejemplo, el aglutinante para la película de electrodo positivo puede incluir uno o más de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) y politetrafluoroetileno (PTFE).

Como ejemplo, el agente conductor para la película de electrodo positivo puede incluir uno o más de carbono superconductor, negro de acetileno, negro de carbono, negro de Ketjen, punto de carbono, nanotubo de carbono, grafeno y nanofibra de carbono.

[Electrolito]

Los electrolitos actúan como iones conductores entre las placas de electrodos positivos y negativos. La presente solicitud no tiene limitación específica sobre el tipo de electrolito, que puede seleccionarse de acuerdo con los requisitos. Por ejemplo, los electrolitos pueden ser al menos uno seleccionado de electrolitos sólidos y líquidos (es decir, solución de electrolito).

En algunas realizaciones, el electrolito es una solución de electrolito.

La solución de electrolito incluye una sal de electrolito y un disolvente. En algunas realizaciones, la sal de electrolito puede ser una o más seleccionadas de  $\text{LiPF}_6$  (hexafluorofosfato de litio),  $\text{LiBF}_4$  (tetrafluoroborato de litio),  $\text{LiClO}_4$  (perclorato de litio),  $\text{LiAsF}_6$  (hexafluoroarsenato de litio),  $\text{LiFSI}$  (bisfluorosulfonimida de litio),  $\text{LiTFSI}$  (bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio),  $\text{LiTFS}$  (trifluorometanosulfonato de litio),  $\text{LiDFOB}$  (difluoro(oxalato)borato de litio),  $\text{LiBOB}$  (bis(oxalato)borato de litio),  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$  (difluorofosfato de litio),  $\text{LiDFOP}$  (difluorodioxalato fosfato de litio) y  $\text{LiTFOP}$  (tetrafluorooxalato fosfato de litio).

En algunas realizaciones, el disolvente puede ser uno o más seleccionados de carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de etil metilo (EMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dipropilo (DPC), carbonato de metil propilo (MPC), carbonato de etil propilo (EPC), carbonato de butileno (BC), carbonato de etileno fluorado (FEC), formiato de metilo (MF), acetato de metilo (MA), acetato de etilo (EA), acetato de propilo (PA), propionato de metilo (MP), propionato de etilo (EP), propionato de propilo (PP), butirato de metilo (MB), butirato de etilo (EB), 1,4-butirolactona (GBL), sulfolano (SF), metil sulfonil metano (MSM), sulfuro de etilmetilo (EMS) y etilsulfonilmetanol (ESE).

En algunas realizaciones, los aditivos también se incluyen opcionalmente en la solución de electrolito. Por ejemplo, los aditivos pueden incluir aditivos formadores de película de electrodo negativo o aditivos formadores de película de electrodo positivo, así como aditivos que pueden mejorar algunos rendimientos de las baterías, como aditivos que mejoran el rendimiento de sobrecarga de la batería, aditivos que mejoran el rendimiento a alta temperatura y aditivos que mejoran el rendimiento a baja temperatura.

[Separador]

- 5 Las baterías secundarias que utilizan soluciones de electrolito, así como algunas baterías secundarias que utilizan electrolitos de estado sólido, también incluyen un separador. El separador está dispuesto entre la placa de electrodo positivo y la placa de electrodo negativo para el aislamiento. La presente solicitud no tiene ninguna limitación especial sobre el tipo de separador. Se puede seleccionar cualquier separador poroso común con buena estabilidad química y mecánica.
- 10 En algunas realizaciones, el material del separador puede ser uno o más seleccionados de fibras de vidrio, materiales textiles no tejidos, polietileno y polipropileno y poli(fluoruro de vinilideno). El separador puede ser una película de una sola capa o una película compuesta de múltiples capas. Cuando el separador es una película compuesta de múltiples capas, los materiales de cada capa pueden ser iguales o diferentes.
- En algunas realizaciones, puede prepararse un conjunto de electrodos enrollando o laminando la placa de electrodo positivo, la placa de electrodo negativo y el separador.
- En algunas realizaciones, la batería secundaria puede incluir un paquete externo. El paquete externo puede utilizarse para encapsular el conjunto de electrodos y el electrolito.
- 15 En algunas realizaciones, el paquete externo de la batería secundaria puede ser una envoltura dura, como una envoltura de plástico duro, una envoltura de aluminio y una envoltura de acero. El paquete externo de la batería secundaria también puede ser un paquete blando, como un paquete blando tipo bolsa. El paquete blando puede estar hecho de plásticos tal como uno o más de polipropileno (PP), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(succinato de butileno) (PBS) y similares.
- 20 La presente solicitud no tiene ninguna limitación especial sobre la forma de la batería secundaria, que puede ser cilíndrica, cuadrada o cualquier otra forma arbitraria. La figura 1 muestra una batería secundaria 5 con una estructura de forma cuadrada como ejemplo.
- En algunas realizaciones, el paquete externo puede incluir la carcasa 51 y la placa de cubierta 53, como se muestra en la figura 4. La envoltura de la carcasa 51 puede incluir la placa inferior y la placa lateral unidas a la placa inferior.
- 25 La placa inferior y la placa lateral están encerradas para formar una cámara de alojamiento. La casa 51 tiene una abertura que comunica con la cámara de alojamiento, y la placa de cubierta 53 se usa para cubrir la abertura para cerrar la cámara de alojamiento. La placa de electrodo positivo, la placa de electrodo negativo y el separador pueden formar un conjunto de electrodos 52 mediante un proceso de bobinado o laminado. El conjunto de electrodos 52 está encapsulado en la cámara de alojamiento. El conjunto de electrodos 52 está infiltrado por la solución de electrolito.
- 30 El número de conjuntos de electrodos 52 contenidos en la batería secundaria 5 puede ser uno o más, y puede ajustarse de acuerdo con los requisitos.
- En algunas realizaciones, las baterías secundarias pueden ensamblarse en un módulo de batería. El número de baterías secundarias en el módulo de batería puede ser más de uno. El número específico puede ajustarse de acuerdo con la aplicación y la capacidad del módulo de batería.
- 35 La figura 5 muestra el módulo de batería 4 como ejemplo. Con referencia a la figura 5, en el módulo de batería 4, múltiples baterías secundarias 5 pueden disponerse en secuencia a lo largo de la dirección longitudinal del módulo de batería 4. Por supuesto, también puede disponerse de cualquier otra forma. Además, las múltiples baterías secundarias 5 pueden fijarse mediante sujetadores.
- 40 Opcionalmente, el módulo de batería 4 también puede incluir una carcasa con el espacio de alojamiento, en el que se alojan múltiples baterías secundarias 5.
- En algunas realizaciones, los módulos de batería también pueden ensamblarse en un paquete de baterías. El número de módulos de batería contenidos en el paquete de baterías puede ajustarse de acuerdo con la aplicación y la capacidad del paquete de baterías.
- 45 Las figuras 6 y 7 son del paquete de baterías 1 como ejemplo. Con referencia a la figura 6 y la figura 7, el paquete de baterías 1 puede incluir un cuerpo de caja de batería y múltiples módulos de batería 4 colocados en el cuerpo de caja de batería. El cuerpo de caja de batería comprende un cuerpo de caja superior 2 y un cuerpo de caja inferior 3, en donde el cuerpo de caja superior 2 se usa para cubrir el cuerpo de caja inferior 3 y formar un espacio cerrado para alojar el módulo de batería 4. Pueden disponerse múltiples módulos de batería 4 de cualquier forma en el cuerpo de caja de batería.
- 50 Proceso para preparar baterías secundarias
- En el segundo aspecto de la presente solicitud, se proporciona un proceso para preparar una batería secundaria, que incluye preparar una placa de electrodo negativo de la batería secundaria mediante las siguientes etapas:

1) formar una primera película de electrodo negativo que comprende un primer material activo de electrodo negativo sobre al menos una superficie de un colector de corriente de electrodo negativo, en donde el primer material activo de electrodo negativo comprende grafito natural; y

5 2) formar una segunda película de electrodo negativo que comprende un segundo material activo de electrodo negativo sobre la primera película de electrodo negativo, en donde el segundo material activo de electrodo negativo comprende grafito artificial; y el segundo material activo de electrodo negativo comprende partículas secundarias, y el porcentaje numérico de partículas secundarias en el segundo material activo de electrodo negativo S2 es superior o igual al 20 %.

10 En el proceso para preparar la batería secundaria, la suspensión del primer material activo de electrodo negativo y la suspensión de segundo material activo de electrodo negativo pueden recubrirse al mismo tiempo en una etapa, o pueden recubrirse por separado.

15 En algunas realizaciones preferidas, la suspensión del primer material activo de electrodo negativo y la suspensión del segundo material activo de electrodo negativo se recubren simultáneamente al mismo tiempo. Las películas de electrodo negativo primera y segunda pueden unirse mejor recubriéndolas juntas en una etapa, lo que puede mejorar aún más el rendimiento de ciclo de la batería.

20 A excepción del proceso para preparar la placa de electrodo negativo de la presente solicitud, se conocen per se otras configuraciones y procesos de preparación de la batería secundaria de acuerdo con la presente solicitud. Por ejemplo, la placa positiva de la presente solicitud puede prepararse de la siguiente manera: mezclar un material activo de electrodo positivo, agentes conductores opcionales (tal como materiales de carbono, por ejemplo, negro de carbono) y aglutinantes (tal como PVDF) y similares, dispersar la mezcla en un disolvente (tal como NMP), agitar uniformemente, recubrir la mezcla en un colector de corriente positiva y secar para obtener una placa positiva. Puede utilizarse material como lámina de aluminio o placa de metal poroso como colector de corriente de electrodo positivo. Cuando se fabrica la placa positiva, puede obtenerse una lengüeta positiva en el área no recubierta del colector de corriente positiva mediante modos de punzonado o troquelado por láser y similares.

25 Finalmente, la placa de electrodo positivo, el separador y la placa de electrodo negativo pueden apilarse, el separador entre las placas de electrodo positivo y negativo funciona para el aislamiento, y luego el conjunto de electrodos puede obtenerse mediante un proceso de bobinado o laminado; el conjunto de baterías se coloca en un paquete externo, en el que se inyecta la solución de electrolito cuando se seca. Posteriormente se realizan los procesos de envasado al vacío, reposo, formación y conformado, obteniendo así una batería secundaria.

30 **Aparato**

35 Se proporciona un aparato en el tercer aspecto de la presente solicitud. El aparato comprende una batería secundaria de acuerdo con el primer aspecto de la presente solicitud o comprende una batería secundaria preparada mediante el proceso de acuerdo con el segundo aspecto de la presente solicitud. La batería secundaria puede usarse como fuente de alimentación del aparato o como unidad de almacenamiento de energía del aparato. El aparato en la presente solicitud usa la batería secundaria proporcionada en la presente solicitud y por lo tanto tiene al menos la misma ventaja que la batería secundaria.

40 El aparato puede ser, entre otros, un aparato móvil (como un teléfono móvil, un ordenador portátil, etc.) o un vehículo eléctrico (como un vehículo eléctrico puro, un vehículo eléctrico híbrido, un vehículo eléctrico híbrido enchufable, una bicicleta eléctrica, scooter eléctrico, carrito de golf eléctrico, camión eléctrico, etc.), tren eléctrico, barco y satélite, sistema de almacenamiento de energía, etc.

El aparato puede ser una batería secundaria, un módulo de batería o un paquete de baterías de acuerdo con los requisitos de su aplicación.

45 La figura 8 muestra un aparato como ejemplo. El aparato puede ser un vehículo eléctrico puro, un vehículo eléctrico híbrido o un vehículo eléctrico híbrido enchufable, etc. Para cumplir con los requisitos del aparato para la alta velocidad y la alta densidad de energía de las baterías secundarias, puede usarse el paquete de baterías o el módulo de batería.

El aparato, como otro ejemplo, puede ser un teléfono móvil, una tableta, un ordenador portátil y similares. Por lo general, se requiere que el aparato sea liviano y pueda alimentarse por la batería secundaria.

Los efectos beneficiosos de la presente solicitud se describen adicionalmente en combinación con los ejemplos a continuación.

50 **Ejemplos**

Para hacer más claro el propósito de la invención, la solución técnica y los efectos técnicos beneficiosos de la presente solicitud, la presente solicitud se describe adicionalmente en combinación con los siguientes ejemplos. Sin embargo, debe entenderse que los ejemplos de la presente solicitud solo pretenden explicar la presente solicitud, pero no restringir la presente solicitud de ninguna manera, y que los ejemplos de la presente solicitud no se limitan a los

ejemplos proporcionados en la memoria descriptiva. Las condiciones de prueba o las condiciones de funcionamiento no especificadas en los ejemplos se realizarán de acuerdo con las condiciones normales o según lo recomendado por el proveedor del material.

#### I. Preparación de baterías secundarias

##### 5 Ejemplo 1

##### 1) Preparación de placa de electrodo positivo

Se mezclaron material activo ternario de litio, níquel, cobalto y manganeso  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$  (NCM 811), un negro de carbono conductor (Super-P) y un aglutinante de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) en una relación en peso de 94:3:3 en un disolvente de N-metilpirrolidona (NMP) y se agitaron bien hasta homogeneizar, dando así una suspensión. La suspensión se aplicó por recubrimiento sobre un colector de corriente de lámina de aluminio seguido de secado, prensado en frío, división, corte y similares para dar una placa de electrodo positivo. La película de electrodo positivo tenía una densidad de superficie de  $19,0 \text{ mg/cm}^2$  y una densidad compactada de  $3,4 \text{ g/cm}^3$ .

##### 2) Preparación de placa de electrodo negativo

Etapa uno, preparar la suspensión negativa 1: se añadieron grafito natural como primer material activo de electrodo negativo, SBR como aglutinante, carboximetilcelulosa sódica (CMC-Na) como espesante y un negro de carbono conductor (Super-P) en una relación en peso de 96,2 : 1,8 : 1,2 : 0,8 junto con agua desionizada a un tanque de agitación en un cierto orden para el mezclado para preparar la suspensión negativa 1;

Etapa dos, preparar la suspensión negativa 2: se añaden grafito artificial como segundo material activo de electrodo negativo, SBR como aglutinante, carboximetilcelulosa sódica (CMC-Na) como espesante y negro de carbono conductor (Super-P) en una relación de 96,2 : 1,8 : 1,2 : 0,8 junto con agua desionizada a un tanque de agitación en un orden determinado de mezclado para preparar la suspensión negativa 2;

Etapa tres, la suspensión negativa 1 y la suspensión negativa 2 se extruyeron al mismo tiempo a través de un aparato de recubrimiento de doble cavidad. La suspensión negativa 1 se aplicó por recubrimiento sobre un colector de corriente para formar una primera película de electrodo negativo y la suspensión negativa 2 se aplicó por recubrimiento sobre la primera película de electrodo negativo para formar una segunda película de electrodo negativo, en donde la relación en masa de la primera película de electrodo negativo con respecto a la segunda película de electrodo negativo era 1:1, y toda la película de electrodo negativo tenía una densidad de superficie de  $12 \text{ mg/cm}^2$  y una densidad compactada de  $1,67 \text{ g/cm}^3$ . La densidad de superficie de la película de electrodo negativo es de  $11,0 \text{ mg/cm}^2$ ; y

Etapa cuatro, la película húmeda formada a través del recubrimiento se horneó a través de un horno en diferentes áreas de temperatura para formar una placa secada, que se sometió a prensado en frío para formar la película de electrodo negativo deseada. Después de eso, se realizaron la división, el corte y similares para dar una placa de electrodo negativo.

##### 3) Separador

Se seleccionó una película de PE como separador.

##### 35 4) Preparación de solución de electrolito

Se mezclaron carbonato de etileno (EC), carbonato de metil etilo (EMC) y carbonato de dietilo (DEC) de acuerdo con una relación de volumen de 1:1:1. Luego, una sal de litio completamente secada  $\text{LiPF}_6$  se disolvió en el disolvente orgánico mezclado en la relación de 1 mol/l para preparar una solución de electrolito.

##### 5) Preparación de la batería

40 La placa positiva, el separador y la placa de electrodo negativo descritos anteriormente se apilaron secuencialmente, con un electrodo de referencia incorporado entre el separador y la placa de electrodo negativo, en donde el electrodo de referencia podría usarse para la detección posterior del rendimiento de la muestra de batería y podría seleccionarse de una placa de litio, un alambre de metal de litio y similares, y el electrodo de referencia debía estar separado por el separador del contacto con el electrodo positivo y el electrodo negativo, y la pila se enrolló en un conjunto de electrodos. El conjunto de electrodos se empaquetó en un paquete exterior en el que se añadió el electrolito, seguido de envasado, reposo, formación, envejecimiento y similares, obteniendo así una batería secundaria.

50 Los procesos de preparación de las baterías secundarias de los ejemplos 2 a 21 y los ejemplos comparativos 1 a 4 fueron similares a los del ejemplo 1, con la excepción de que se ajustaron la composición de la placa de electrodo negativo y los parámetros del producto. Los diferentes parámetros del producto para diferentes ejemplos se muestran en la Tabla 1 y la Tabla 2.

## II. Métodos de prueba para el rendimiento de la batería

### 1. Prueba de rendimiento de carga rápida

A 25 °C, las baterías secundarias preparadas en los ejemplos anteriores y ejemplos comparativos se cargaron y descargaron por primera vez a una corriente de 1 C (es decir, el valor de corriente en el que la capacidad teórica se descarga por completo en 1 h), incluyendo: cargar con corriente constante la batería a un voltaje de corte de carga V1 a una velocidad de 1 C, luego cargar la batería con voltaje constante a una corriente  $\leq 0,05$  C, reposar durante 5 min, y luego descargar la batería con corriente constante hasta un voltaje de corte de descarga V2 a una velocidad de 0,33 C, y registrar su capacidad real como C<sub>0</sub>.

Luego, se llevó a cabo una carga con corriente constante de la batería para llegar a un voltaje de corte de carga de celda completa V1 o un potencial de corte negativo de 0 V, lo que ocurra primero usando 2,8 C<sub>0</sub>, 3,0 C<sub>0</sub>, 3,2 C<sub>0</sub>, 3,5 C<sub>0</sub>, 3,8 C<sub>0</sub>, 4,1 C<sub>0</sub>, 4,4 C<sub>0</sub>, 4,7 C<sub>0</sub>, 5,0 C<sub>0</sub>, 5,3 C<sub>0</sub>, 5,6 C<sub>0</sub> y 5,9 C<sub>0</sub> en secuencia. Después de que se completó cada carga, se requirió que la batería se descargara hasta un voltaje de corte de descarga de batería completa V2 a 1,0 C<sub>0</sub>, y se registraron los potenciales negativos cuando la batería se cargó al 10 %, 20 %, 30 %, ..... y al 80 % de SOC (estado de carga) bajo diferentes velocidades de carga, que se trazaron como una curva de velocidad de carga-potencial negativo bajo diferentes estados de SOC. Mediante ajuste lineal, se obtuvieron las velocidades de carga cuando el potencial negativo era 0 V bajo diferentes estados de SOC, las velocidades de carga eran una ventana de carga bajo el estado de SOC registrado como C<sub>10% SOC</sub>, C<sub>20% SOC</sub>, C<sub>30% SOC</sub>, C<sub>40% SOC</sub>, C<sub>50% SOC</sub>, C<sub>60% SOC</sub>, C<sub>70% SOC</sub>, C<sub>80% SOC</sub>, y el tiempo de carga T en min de la batería del 10 % de SOC al 80 % de SOC se calculó con base en la siguiente fórmula  $(60/C_{20\% \text{ SOC}} + 60/C_{30\% \text{ SOC}} + 60/C_{40\% \text{ SOC}} + 60/C_{50\% \text{ SOC}} + 60/C_{60\% \text{ SOC}} + 60/C_{70\% \text{ SOC}} + 60/C_{80\% \text{ SOC}}) \times 10$  %. Cuanto más corto sea el tiempo T, más excelente será el rendimiento de carga rápida de la batería.

### 2. Prueba de rendimiento de ciclo

El rendimiento de ciclo de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos anteriores y ejemplos comparativos se sometió a prueba sometiendo las baterías a ciclos de carga y descarga completas, en los que cada batería se cargó de acuerdo con la estrategia de carga diseñada para el tiempo de carga máximo T anterior y se descargó a una corriente de 1 C a 25 °C hasta que la capacidad de la batería se atenuó al 80 % de la capacidad inicial, y se registró el número de ciclos.

### 3. Prueba de rendimiento de almacenamiento a alta temperatura

A 25 °C, cada una de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos anteriores y ejemplos comparativos se cargó hasta un voltaje de corte de carga V1 a una corriente de 1 C, luego se cargó a voltaje constante hasta una corriente de 0,05 C, se dejó reposar durante 5 min, y luego se sometió a una descarga de corriente constante hasta un voltaje de corte de descarga V2 a una corriente de 0,33 C, y se registró la capacidad de descarga inicial de la batería. Luego, a 25 °C, la batería secundaria se cargó hasta un voltaje de corte de carga V1 a una corriente de 1 C, y luego se cargó a voltaje constante hasta una corriente de 0,05 C, cuando la batería estaba completamente cargada, y la batería completamente cargada se almacenó en un termostato a 60 °C. La batería se extrajo del termostato una vez por semana, se descargó hasta un voltaje de corte de descarga V2 a una corriente de 0,33 C, se dejó reposar durante 5 min, se cargó hasta un voltaje de corte de carga V1 a una corriente de 1 C y luego se cargó a voltaje constante hasta una corriente de 0,05 C, se dejó reposar durante 5 min y luego se sometió a una descarga con corriente constante a una corriente de 0,33 C, y se registró la capacidad de descarga de la batería. Cuando se atenuó la capacidad al 80 % de la capacidad de descarga inicial, se registró el número de días almacenados. (Debe tenerse en cuenta que cada vez que se extrae y se somete a prueba la batería, la batería debe cargarse hasta el voltaje de corte de carga V1 a una corriente de 1 C, y luego cargarse al voltaje constante hasta una corriente de 0,05 C para mantener la batería en el estado de carga completa antes de almacenarla en el termostato a 60 °C.)

## III. Resultados de la prueba para cada ejemplo y ejemplo comparativo

De acuerdo con los métodos anteriores, se prepararon las baterías de los ejemplos y los ejemplos comparativos y se sometieron a prueba diversos parámetros de rendimiento. Los resultados se muestran en la Tabla 1 y la Tabla 2 a continuación.

Tabla 1

N.º	Tipo y relación en masa del primer material activo de electrodo negativo	Proporción de partículas primarias en el primer material activo de electrodo negativo S1	Tipo y relación en masa del segundo material activo de electrodo negativo	Proporción de partículas secundarias en el segundo material activo de electrodo negativo S2	Rendimiento de carga rápida (min)	Rendimiento del ciclo (ciclo de carga rápida)	Rendimiento de almacenamiento a 60 °C (días)
Ej. 1	100% Grafito natural	95 %	100 % grafito artificial	25 %	50	1280	515
Ej. 2	100 % Grafito natural	95 %	100 % grafito artificial	35 %	45	1350	505
Ej. 3	100 % Grafito natural	95 %	100 % grafito artificial	50 %	32	1400	445
Ej. 4	100 % Grafito natural	95 %	100 % grafito artificial	60 %	28	1560	450
Ej. 5	100 % Grafito natural	95 %	100 % grafito artificial	85 %	26	1650	440
Ej. 6	100 % Grafito natural	95 %	100 % grafito artificial	93 %	20	1700	405
Ej. 7	100 % Grafito natural	95 %	100 % grafito artificial	95 %	19	1750	402
Ej. 8	60 % Grafito natural+40 % Grafito artificial	65 %	100 % grafito artificial	85 %	45	1320	480

N.º	Tipo y relación en masa del primer material activo de electrodo negativo	Proporción de partículas primarias en el primer material activo de electrodo negativo S1	Tipo y relación en masa del segundo material activo de electrodo negativo	Proporción de partículas secundarias en el segundo material activo de electrodo negativo S2	Rendimiento de carga rápida (min)	Rendimiento del ciclo (ciclo de carga rápida)	Rendimiento de almacenamiento a 60 °C (días)
Ej. 9	60 % Grafito natural+40 % Grafito artificial	75 %	100 % grafito artificial	85 %	39	1440	485
Ej. 10	80 % Grafito natural+20 % Grafito artificial	83 %	100 % grafito artificial	85 %	34	1450	505
Ej. 11	80 % Grafito natural+20 % Grafito artificial	90 %	100 % grafito artificial	85 %	31	1520	510
Ej. comp. 1	100 % Grafito natural	95 %	100 % grafito artificial	5 %	94	620	535
Ej. comp. 2	60 % Grafito natural+40 % Grafito artificial	95 %	100 % grafito artificial	5 %	120	440	530
Ej. comp. 3	80 % Grafito natural+20 % Grafito artificial	95 %	100 % grafito artificial	5 %	108	510	540

Tabla 2

N.º	Tipo y relación en masa del primer material activo de electrodo negativo	Proporción de partículas primarias en el primer material activo de electrodo negativo S1	DV50 del primer material activo de electrodo negativo	Tipo y relación en masa del segundo material activo de electrodo negativo	Proporción de partículas secundarias en el segundo material activo de electrodo negativo S2	DV50 del segundo material activo de electrodo negativo	Rendimiento de carga rápida (min)	Rendimiento del ciclo (ciclo de carga rápida)	Rendimiento de almacenamiento a 60 °C (días)
Ej. 8	100 % Grafito natural	95 %	8,0	100 % grafito artificial	85 %	13,20	38	1320	450
Ej. 9	100 % Grafito natural	95 %	11,0	100 % grafito artificial	85 %	13,20	36	1360	500
Ej. 10	100 % Grafito natural	95 %	13,0	100 % grafito artificial	85 %	13,20	34	1380	480
Ej. 11	100 % Grafito natural	95 %	15,5	100 % grafito artificial	85 %	13,20	27	1480	510
Ej. 12	100 % Grafito natural	95 %	17,0	100 % grafito artificial	85 %	13,20	26	1650	520
Ej. 13	100 % Grafito natural	95 %	18,0	100 % grafito artificial	85 %	13,20	22	1680	440
Ej. 14	100 % Grafito natural	95 %	20,0	100 % grafito artificial	85 %	13,20	20	1720	450
Ej. 15	100 % Grafito natural	95 %	15,5	100 % grafito artificial	85 %	9,00	19	1580	450

N.º	Tipo y relación en masa del primer material activo de electrodo negativo	Proporción de partículas primarias en el primer material activo de electrodo negativo S1	DV50 del primer material activo de electrodo negativo	Tipo y relación en masa del segundo material activo de electrodo negativo	Proporción de partículas secundarias en el segundo material activo de electrodo negativo S2	DV50 del segundo material activo de electrodo negativo	Rendimiento de carga rápida (min)	Rendimiento del ciclo (ciclo de carga rápida)	Rendimiento de almacenamiento a 60 °C (días)
Ej. 16	100 % Grafito natural	95 %	15,5	100 % grafito artificial	85 %	11,00	20	1420	445
Ej. 17	100 % Grafito natural	95 %	15,5	100 % grafito artificial	85 %	13,20	24	1480	460
Ej. 18	100 % Grafito natural	95 %	15,5	100 % grafito artificial	85 %	14,90	28	1420	470
Ej. 19	100 % Grafito natural	95 %	15,5	100 % grafito artificial	85 %	16,00	32	1350	480
Ej. 20	100 % Grafito natural	95 %	15,5	100 % grafito artificial	85 %	18,00	40	1320	500
Ej. 21	100 % Grafito natural	95 %	15,5	100 % grafito artificial	85 %	20,00	42	1260	525

5 Puede verse a partir de la comparación entre los ejemplos 1 - 7 y los ejemplos comparativos 1 - 4 que en caso de que la capa de película negativa tenga una estructura de recubrimiento doble, el material activo de electrodo negativo en la capa inferior incluye grafito natural y el material activo de electrodo negativo en la capa superior incluye grafito artificial, solo cuando el segundo material activo de electrodo negativo incluye partículas secundarias y el porcentaje numérico de las partículas secundarias en el segundo material activo de electrodo negativo S2 es  $\geq 20\%$ , la batería puede tener un buen rendimiento de carga rápida y una vida de ciclo larga al mismo tiempo. Preferiblemente, S2 es  $\geq 50\%$ .

10 Puede observarse a partir de la comparación de los ejemplos 8 - 21 que cuando la capa de película negativa tiene una estructura de recubrimiento doble, el material activo de electrodo negativo en la capa inferior incluye grafito natural y el material activo de electrodo negativo en la capa superior incluye grafito artificial y S2 cae dentro del intervalo preferido, el tamaño de partícula de distribución de volumen Dv50 del material activo de electrodo negativo en cada capa tiene un gran impacto en el rendimiento de la batería. Cuando el tamaño de partícula Dv50 del primer material activo de electrodo negativo es mayor que el tamaño de partícula Dv50 del segundo material activo de electrodo negativo, la batería puede tener un buen rendimiento de carga rápida y un buen rendimiento de ciclo al mismo tiempo.

15 También debería complementarse que de acuerdo con la descripción y orientación de las especificaciones mencionadas anteriormente, los expertos en la técnica también pueden realizar cambios y modificaciones apropiados a los ejemplos mencionados anteriormente. Por lo tanto, la presente solicitud no se limita a los ejemplos específicos divulgados y descritos anteriormente, y algunas modificaciones y cambios a la presente solicitud caen dentro del alcance de protección de las reivindicaciones de la presente solicitud. Además, aunque en esta memoria descriptiva se utilizan una serie de términos específicos, estos términos están destinados únicamente a efectos prácticos y no constituyen ninguna restricción sobre la presente solicitud.

20

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Una batería secundaria (5), que comprende una placa de electrodo negativo (10), en donde la placa de electrodo negativo (10) comprende un colector de corriente de electrodo negativo (101) y una película de electrodo negativo, y la película de electrodo negativo comprende una primera película de electrodo negativo (103) y una segunda película de electrodo negativo (102);
- la primera película de electrodo negativo (103) está dispuesta sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo (101) y comprende un primer material activo de electrodo negativo, y el primer material activo de electrodo negativo comprende grafito natural; y
- 10 la segunda película de electrodo negativo (102) está dispuesta sobre la primera película de electrodo negativo (103) y comprende un segundo material activo de electrodo negativo, el segundo material activo de electrodo negativo comprende grafito artificial, y el segundo material activo de electrodo negativo comprende partículas secundarias y el porcentaje numérico de partículas secundarias en el segundo material activo de electrodo negativo S2 es mayor o igual al 20 %.
- 15 2. La batería secundaria (5) de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el porcentaje numérico de partículas secundarias en el segundo material activo de electrodo negativo S2 es mayor o igual al 50 %.
3. La batería secundaria (5) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el primer material activo de electrodo negativo comprende partículas primarias, y el porcentaje numérico de partículas primarias en el primer material activo de electrodo negativo S1 es mayor o igual al 80 %, preferiblemente,  $90 \% \leq S1 \leq 100 \%$ .
- 20 4. La batería secundaria (5) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el porcentaje en masa del grafito natural en el primer material activo de electrodo negativo es  $\geq 60 \%$ , preferiblemente el porcentaje en masa del grafito natural en el primer material activo de electrodo negativo es del 90 % al 100 %.
5. La batería secundaria (5) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el porcentaje en masa del grafito artificial en el segundo material activo de electrodo negativo es  $\geq 90 \%$ , preferiblemente el porcentaje en masa del grafito artificial en el segundo material activo de electrodo negativo es del 95 % al 100 %.
- 25 6. La batería secundaria (5) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el tamaño de partícula de distribución de volumen Dv50 del primer material activo de electrodo negativo es mayor que el tamaño de partícula de distribución de volumen Dv50 del segundo material activo de electrodo negativo.
7. La batería secundaria (5) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde la relación entre la densidad compactada del primer material activo de electrodo negativo bajo una presión de 20.000 N y la densidad compactada del segundo material activo de electrodo negativo bajo una presión de 20.000 N es  $\geq 0,78$ , preferiblemente de 0,84 a 0,98.
- 30 8. La batería secundaria (5) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el primer material activo de electrodo negativo satisface además uno o más de los siguientes (1)-(6):
- 35 (1) el primer material activo de electrodo negativo tiene un tamaño de partícula de distribución de volumen Dv10 de desde 6  $\mu\text{m}$  hasta 11  $\mu\text{m}$ , preferiblemente desde 7  $\mu\text{m}$  hasta 8  $\mu\text{m}$ ;
- (2) el primer material activo de electrodo negativo tiene un tamaño de partícula de distribución de volumen Dv50 de desde 11  $\mu\text{m}$  hasta 20  $\mu\text{m}$ , preferiblemente desde 15  $\mu\text{m}$  hasta 20  $\mu\text{m}$ ;
- (3) el primer material activo de electrodo negativo tiene un tamaño de partícula de distribución de volumen Dv99 de desde 24  $\mu\text{m}$  hasta 38  $\mu\text{m}$ , preferiblemente desde 30  $\mu\text{m}$  hasta 38  $\mu\text{m}$ ;
- 40 (4) el primer material activo de electrodo negativo tiene una distribución de tamaño de partícula (Dv90-Dv10)/Dv50 de desde 0,7 hasta 1,5, preferiblemente desde 0,9 hasta 1,3;
- (5) el primer material activo de electrodo negativo tiene una densidad compactada de desde 1,6 g/cm<sup>3</sup> hasta 1,88 g/cm<sup>3</sup> a una presión de 20.000 N, preferiblemente de 1,70 g/cm<sup>3</sup> a 1,85 g/cm<sup>3</sup>; y
- 45 (6) el grado de grafitización del primer material activo de electrodo negativo es  $\geq 95,5 \%$ , preferiblemente del 96,5 % al 98,5 %, tal como se mide de acuerdo con el método en la descripción.
9. La batería secundaria (5) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el segundo material activo de electrodo negativo satisface además uno o más de los siguientes (1)-(6):
- (1) el segundo material activo de electrodo negativo tiene un tamaño de partícula de distribución de volumen Dv10 de desde 6,2  $\mu\text{m}$  hasta 9,2  $\mu\text{m}$ , preferiblemente desde 6,6  $\mu\text{m}$  hasta 8,8  $\mu\text{m}$ ;

(2) el segundo material activo de electrodo negativo tiene un tamaño de partícula de distribución de volumen  $D_{v50}$  de desde 11  $\mu\text{m}$  hasta 18  $\mu\text{m}$ , preferiblemente desde 12  $\mu\text{m}$  hasta 16  $\mu\text{m}$ ;

(3) el segundo material activo de electrodo negativo tiene un tamaño de partícula de distribución de volumen  $D_{v99}$  de desde 29  $\mu\text{m}$  hasta 43  $\mu\text{m}$ , preferiblemente desde 37  $\mu\text{m}$  hasta 41  $\mu\text{m}$ ;

5 (4) el segundo material activo de electrodo negativo tiene una distribución de tamaño de partícula  $(D_{v90}-D_{v10})/D_{v50}$  de desde 0,9 hasta 1,6, preferiblemente desde 1,1 hasta 1,4;

(5) el segundo material activo de electrodo negativo tiene una densidad compactada de desde 1,58  $\text{g/cm}^3$  hasta 1,82  $\text{g/cm}^3$  a una presión de 20.000 N, preferiblemente desde 1,64  $\text{g/cm}^3$  hasta 1,74  $\text{g/cm}^3$ ; y

10 (6) el grado de grafitización del segundo material activo de electrodo negativo es del 92,5 % al 96,5 %, preferiblemente del 93,1 % al 95,1 %, tal como se mide de acuerdo con el método en la descripción.

10. La batería secundaria (5) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde la batería secundaria comprende una placa de electrodo positivo, en donde la placa de electrodo positivo comprende un colector de corriente de electrodo positivo y una película de electrodo positivo dispuesta sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo positivo y que comprende un material activo de electrodo positivo, en donde el

15 material activo de electrodo positivo comprende uno o más óxidos de metales de transición y litio, fosfatos de litio de estructura de olivino y sus respectivos compuestos modificados;

preferiblemente, el material activo de electrodo positivo comprende uno o más de un óxido de metal de transición y litio representado por la fórmula 1 y los compuestos modificados del mismo,



20 en la que,  $0,8 \leq a \leq 1,2$ ,  $0,5 \leq b < 1$ ,  $0 < c < 1$ ,  $0 < d < 1$ ,  $1 \leq e \leq 2$ ,  $0 \leq f \leq 1$ , M es uno o más seleccionados de Mn, Al, Zr, Zn, Cu, Cr, Mg, Fe, V, Ti y B, y A es uno o más seleccionados de N, F, S y Cl.

11. Un proceso para preparar una batería secundaria, que comprende preparar una placa de electrodo negativo (10) de la batería secundaria mediante las siguientes etapas:

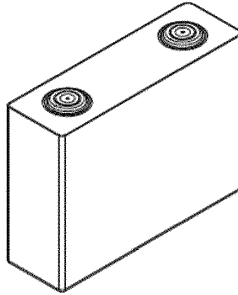
25 1) formar una primera película de electrodo negativo (103) que comprende un primer material activo de electrodo negativo sobre al menos una superficie de un colector de corriente de electrodo negativo (101), en donde el primer material activo de electrodo negativo comprende grafito natural; y

30 2) formar una segunda película de electrodo negativo (102) que comprende un segundo material activo de electrodo negativo sobre la primera película de electrodo negativo (103), en donde el segundo material activo de electrodo negativo comprende grafito artificial; y el segundo material activo de electrodo negativo comprende partículas secundarias, y el porcentaje numérico de partículas secundarias en el segundo material activo de electrodo negativo S2 es mayor o igual al 20 %.

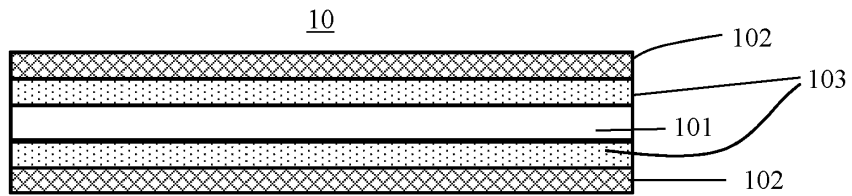
12. El proceso para preparar una batería secundaria (5) de acuerdo con la reivindicación 11, en donde la primera película de electrodo negativo (103) y la segunda película de electrodo negativo (102) se forman mediante recubrimiento simultáneo.

35 13. Un aparato que comprende la batería secundaria (5) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 o la batería secundaria (5) fabricada mediante el proceso de acuerdo con la reivindicación 11 o 12.

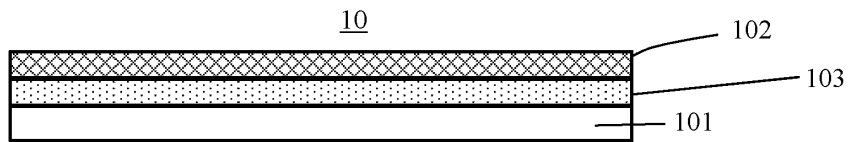
5



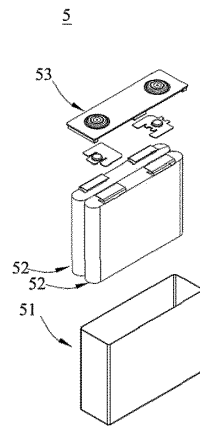
**Fig. 1**



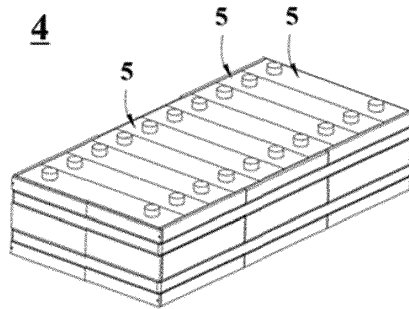
**Fig. 2**



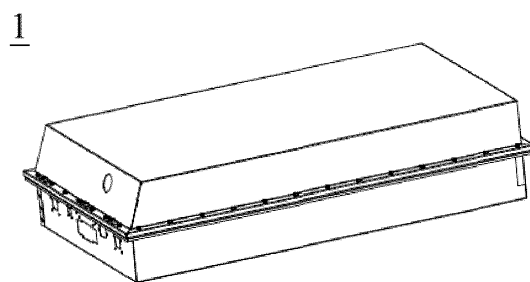
**Fig. 3**



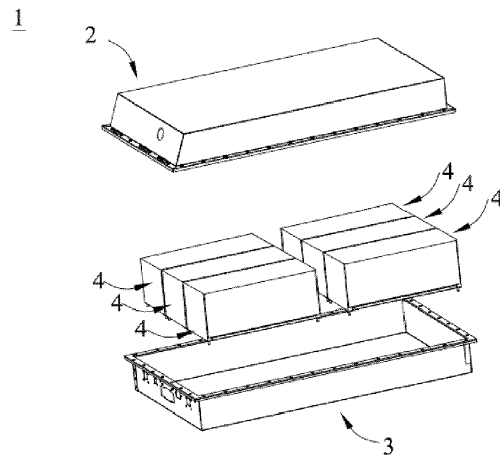
**Fig. 4**



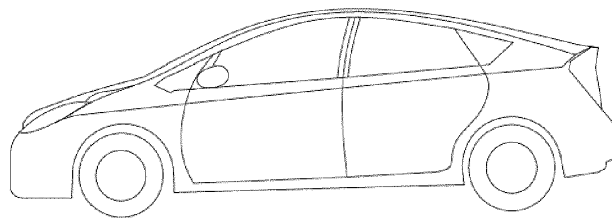
**Fig. 5**



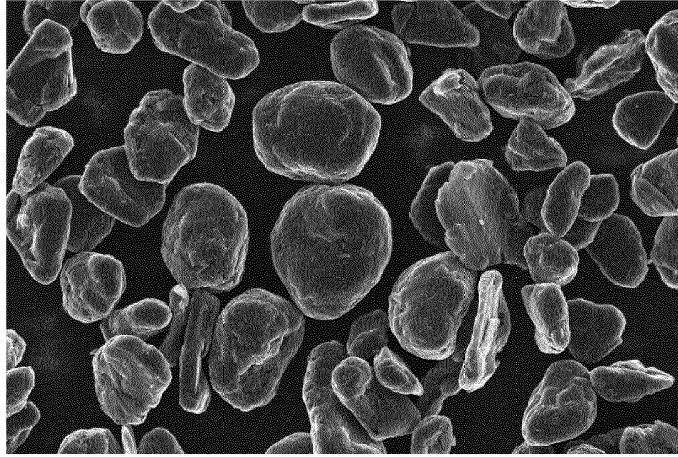
**Fig. 6**



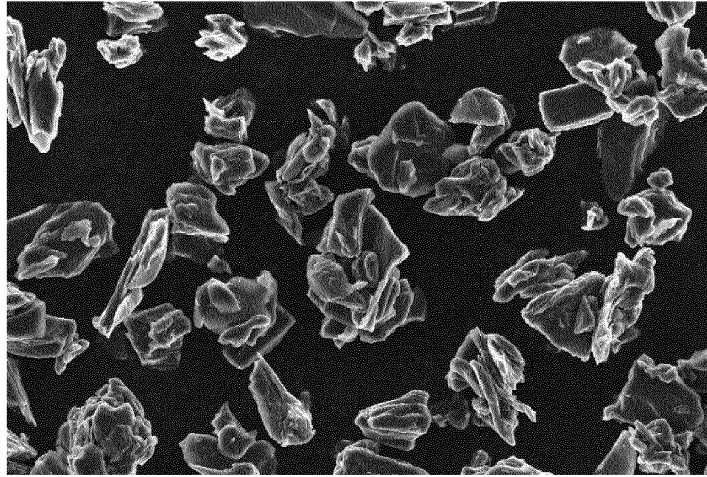
**Fig. 7**



**Fig. 8**



**Fig. 9**



**Fig. 10**