

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 023 945**

51 Int. Cl.:

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2020** **E 22216320 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2025** **EP 4191709**

54 Título: **Batería secundaria y aparato contenido en la batería secundaria**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
03.06.2025

73 Titular/es:

**CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY
(HONG KONG) LIMITED (100.00%)
Level 19, China Building, 29 Queen's Road
Central
Central, Central And Western District, HK**

72 Inventor/es:

**SHEN, RUI;
MA, JIANGUN y
HE, LIBING**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 3 023 945 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 aparato contenido en la batería secundaria

5 CAMPO TÉCNICO

Esta solicitud pertenece al campo técnico de un aparato de almacenamiento de energía y de manera específica hace referencia a una batería secundaria y a un aparato que contiene la batería secundaria.

10 ANTECEDENTES

Las baterías secundarias se utilizan ampliamente en diversos tipos de productos electrónicos y aparatos eléctricos debido a sus características excepcionales, tales como, densidad de energía elevada, tensión de trabajo elevada, ninguna contaminación y ningún efecto memoria. Por ejemplo, con la creciente atención a la cuestión de protección del medio ambiente, y la creciente popularidad de los vehículos de nueva energía, la demanda de baterías secundarias de impulsión ha mostrado un crecimiento explosivo.

A medida que la aplicación de baterías secundarias se vuelve cada vez más generalizada, se ha estimulado una mayor demanda de baterías secundarias por parte de los usuarios. Por lo tanto, es un aspecto importante en la investigación y el desarrollo de una batería secundaria en la actualidad cómo hacer posible que la batería secundaria tenga una densidad de energía y otros rendimientos electroquímicos elevados al mismo tiempo.

El documento D1 (EP 2413 403) hace referencia a una batería de litio recargable que incluye un electrodo positivo que comprende un óxido compuesto de metal de transición de litio, p. ej., LCO, NMC, LMO, LNO, etc., como el material activo, y un electrodo negativo que comprende un material activo con una mezcla de material de carbono A, es decir, partículas de grafito artificial A y material de carbono B, es decir, partículas esféricas de grafito natural B con una relación de peso de, p. ej., 20:80 o 30:70. El diámetro medio de partícula D50 de las partículas de grafito A y B es, p. ej., 11.6, 15 o 20 μm y 13.4, 15 o 20 μm , respectivamente. El documento D2 (JP 2005 050822A) divulga que una batería secundaria de iones de litio con un material activo de electrodo negativo que comprende grafito, es decir, grafito natural y artificial, y un material activo de electrodo positivo de un óxido de metal de transición en capas, p. ej., LCO, LMO. El grafito utilizado tiene una estructura cristalina romboédrica y una estructura cristalina hexagonal, y esta invención tiene como objetivo transferir la estructura cristalina romboédrica a una estructura cristalina hexagonal. Los patrones XRD comprenden la región de 44-48 grados 2 θ y muestran los cuatro picos del material de partida con los picos prominentes de la estructura cristalina romboédrica 3R (101) y 3R (012) y los picos de la estructura cristalina hexagonal, en concreto, 2H (101) y 2H (100), respectivamente.

El documento D3 (US 2004/023115A1) proporciona una batería recargable de litio que incluye un electrodo negativo que comprende un material de núcleo de cobre, al que se fija un material activo elaborado mediante la mezcla de partículas de grafito artificial A obtenidas mediante amasado y granulado de un material base de brea mesofásica a granel pulverizada, con la brea en estado ablandado, y/o una resina termoendurecible, carbonizado de los gránulos resultantes de 700 a 1500 °C y una grafitización de los gránulos carbonizados de 2500 a 3000 °C con unas partículas esféricas de grafito B que tienen una circularidad media elevada, con el fin de inhibir el deterioro de la capacidad de la batería a lo largo de los ciclos repetidos de carga/descarga, lo que se produce de manera notable en una batería recargable de litio de densidad de energía elevada y que proporciona una característica de descarga y una seguridad excelentes.

El documento D4 (US 2017/061822) divulga un material activo negativo para una batería de litio recargable que incluye un material activo a base de carbono que incluye grafito natural altamente cristalino y grafito artificial. El material activo a base de carbono tiene una relación de intensidad máxima (P2/P4) de aproximadamente 0.3 a aproximadamente 0.4, donde P2 hace referencia al pico de 101 de un grano cristalino romboédrico y P4 hace referencia al pico de 101 de un grano cristalino hexagonal, según se mide mediante difracción de rayos X. Se puede encontrar técnica anterior adicional en los documentos WO 97/34330 A1 y US 5 554 462 A.

COMPENDIO

La invención se expone en las reivindicaciones adjuntas.

Esta solicitud tiene al menos los siguientes efectos beneficiosos con respecto a la tecnología existente:
La batería secundaria proporcionada en esta solicitud, cuando la placa de electrodo positivo comprende un cierto tipo de material activo positivo, el material activo negativo de la placa de electrodo negativo incluye tanto grafito artificial como grafito natural y se controla $I_{3R(012)}/I_{2H(100)}$ de la placa de electrodo negativo descrita en un cierto intervalo, el rendimiento de transmisión de iones activos de la placa negativa se puede mejorar, de modo que la batería secundaria pueda obtener un mejor rendimiento de carga con una mayor densidad de energía e incluso un mejor rendimiento de carga a baja temperatura. Más preferentemente, la placa de electrodo negativo también tiene una mayor estabilidad superficial, de modo que la batería secundaria tenga una mayor vida útil de ciclo a alta temperatura. El aparato en esta

solicitud utiliza la batería secundaria proporcionada en esta solicitud y, por tanto, tiene al menos las mismas ventajas que la batería secundaria.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Con el fin de explicar las soluciones técnicas de las realizaciones de la presente solicitud de manera más clara, a continuación se presentarán brevemente los dibujos que se deben utilizar en las realizaciones de la presente solicitud. Obviamente, los dibujos descritos a continuación son únicamente algunas realizaciones de la presente solicitud. Una persona con conocimiento ordinario en la técnica puede obtener otros dibujos basados en los dibujos sin esfuerzo creativo.

La figura 1 es un diagrama esquemático de una realización de una batería secundaria.

La figura 2 es una vista de despiece de la figura 1.

La figura 3 es un diagrama esquemático de una realización de un módulo de batería.

La figura 4 es un diagrama esquemático de una realización de un bloque de baterías.

La figura 5 es una vista de despiece de la figura 4.

La figura 6 es un diagrama esquemático de una realización de un aparato que utiliza la batería secundaria como fuente de alimentación.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Con el fin de hacer más claros los objetivos, las soluciones técnicas y los efectos técnicos beneficiosos de la presente solicitud, la presente solicitud se describirá con más detalle a continuación junto con las realizaciones. Se debe sobreentender que las realizaciones descritas en esta memoria descriptiva únicamente dan una explicación de la solicitud y no pretenden limitar la solicitud.

Para una mayor brevedad, en la presente solo se describen de forma explícita algunos intervalos numéricos. Sin embargo, cualquier límite inferior se puede combinar con cualquier límite superior para formar un intervalo que no se describa de forma explícita; y cualquier límite inferior se puede combinar con otros límites inferiores para formar un intervalo no especificado, y cualquier límite superior se puede combinar con cualquier otro límite superior para formar un intervalo no especificado. Además, aunque no se especifique de forma explícita, cada punto o valor individual entre los extremos del intervalo se incluye en el intervalo. Por tanto, cada punto o valor único se puede combinar con cualquier otro punto o valor único como su propio límite inferior o límite superior o se puede combinar con otro límite inferior o límite superior para formar un intervalo no especificado de forma explícita.

En la descripción del presente documento, debe tenerse en cuenta que, a menos que se especifique lo contrario, un intervalo numérico descrito con la expresión "por encima de" o "por debajo de" incluye el límite inferior o superior en sí, y "más" en "uno o más" significa dos o más.

No se pretende que el compendio anterior de la presente solicitud describa cada realización divulgada o cada implementación en esta solicitud. La siguiente descripción ilustra de forma más específica realizaciones ilustrativas. En muchos lugares a lo largo de la solicitud, se proporciona una guía a través de una serie de ejemplos, que se pueden utilizar en diversas combinaciones. En cada caso, la enumeración es solo un grupo representativo y no se debe interpretar como exhaustiva.

Batería secundaria

Un primer aspecto de esta solicitud proporciona una batería secundaria. La batería secundaria comprende una placa de electrodo positivo, una placa de electrodo negativo y un electrolito. Durante el proceso de carga y descarga de las baterías, los iones activos se intercalan y desintercalan entre la placa de electrodo positivo y la placa de electrodo negativo. El electrolito está compuesto por iones conductores entre la placa de electrodo positivo y la placa de electrodo negativo.

[Placa de electrodo positivo]

Una placa de electrodo positivo puede incluir un colector de corriente de electrodo positivo y una película de electrodo positivo dispuesta en al menos una superficie del colector de corriente de electrodo positivo. A modo de ejemplo, el colector de corriente de electrodo positivo tiene dos superficies opuestas en la dirección de su grosor, y la película de electrodo positivo se lamina en una o ambas de las dos superficies del colector de corriente de electrodo positivo.

El colector de corriente de electrodo positivo puede adoptar materiales con buena conductividad y resistencia mecánica, que sirven como conductores de la electricidad y que captan la corriente. En algunas realizaciones, el colector de corriente de electrodo negativo puede adoptar una lámina de aluminio.

5 La película de electrodo positivo comprende un material activo positivo. El material activo positivo puede adoptar materiales activos positivos conocidos en la técnica para baterías secundarias. En algunas realizaciones, el material activo positivo incluye uno o más de fosfatos que contienen litio con estructura de olivino y sus compuestos modificados.

10 En esta solicitud, el "modificado" en los "compuestos modificados" significa que el material se modifica mediante dopaje y/o recubrimiento superficial.

15 En algunas realizaciones, el material activo positivo incluye fosfatos que contienen litio con estructura de olivino y sus compuestos modificados. Como realización especificada, los fosfatos que contienen litio con estructura de olivino pueden incluir, entre otros, uno o más de fosfato de hierro-litio, un compuesto de fosfato de hierro-litio con carbono, fosfato de litio y manganeso, un compuesto de fosfato de litio y manganeso con carbono, y sus compuestos modificados. Preferentemente, los fosfatos que contienen litio con estructura de olivino incluyen uno o más de fosfato de hierro-litio, compuestos de fosfato de hierro-litio con carbono, y sus compuestos modificados.

20 El compuesto de fosfato de hierro-litio con carbono puede ser uno o más de un material compuesto recubierto y un compuesto embebido. El compuesto recubierto implica que al menos parte de la superficie de las partículas de fosfato de hierro-litio tiene una capa de recubrimiento de carbono. Por ejemplo, la capa de recubrimiento de carbono está recubierta en del 80 % al 100 % (tal como del 90 % al 100 %) de la superficie de partículas de fosfato de hierro-litio. La capa de recubrimiento de carbono puede incluir uno o más de grafito, carbono endurecido, carbono blando, negro de carbón, coque, y similares. El compuesto embebido implica que el carbonato de hierro y litio se dispersa en un portador de carbono. El portador de carbono puede incluir uno o más de grafito, carbono endurecido, carbono blando, negro de carbón, coque, y similares.

30 El compuesto de fosfato de litio y manganeso con carbono puede ser uno o más de un compuesto recubierto y un compuesto embebido. El compuesto recubierto implica que al menos parte de la superficie de las partículas de fosfato de litio y manganeso tiene una capa de recubrimiento de carbono. Por ejemplo, la capa de recubrimiento de carbono está recubierta en del 80 % al 100 % (tal como del 90 % al 100 %) de la superficie de partículas de fosfato de litio y manganeso. La capa de recubrimiento de carbono puede incluir uno o más de grafito, carbono endurecido, carbono blando, negro de carbón, coque, y similares. El compuesto embebido implica que el carbonato de litio y manganeso se dispersa en un portador de carbono. El portador de carbono puede incluir uno o más de grafito, carbono endurecido, carbono blando, negro de carbón, coque, y similares.

35 En algunas realizaciones, la película de electrodo positivo también puede incluir un aglutinante opcional. El tipo de aglutinante no está limitado específicamente y aquellos que son expertos en la técnica lo pueden elegir de acuerdo con las necesidades reales. Por ejemplo, el aglutinante para la película de electrodo positivo puede incluir uno o más del fluoruro de polivinilideno (PVDF) y del politetrafluoroetileno (PTFE).

40 En algunas realizaciones, la película de electrodo positivo también puede incluir un agente conductor opcional. El tipo de agente conductor no está limitado específicamente y aquellos que son expertos en la técnica lo pueden elegir de acuerdo con las necesidades reales. A modo de ejemplo, el agente conductor utilizado para la película de electrodo positivo puede incluir uno o más de carbono grafito, superconductor, negro de acetileno, negro de carbón, negro de Ketjen, puntos de carbono, nanotubos de carbono, grafeno y nanofibras de carbono.

[Placa de electrodo negativo]

50 La placa de electrodo negativo comprende un colector de corriente de electrodo negativo y una película de electrodo negativo dispuesta en al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo. Por ejemplo, el colector de corriente de electrodo negativo tiene dos superficies opuestas en la dirección de su grosor, y la película de electrodo negativo se lamina en una o ambas de las dos superficies del colector de corriente de electrodo negativo.

55 El colector de corriente de electrodo negativo puede adoptar materiales con buena conductividad y resistencia mecánica, que sirven como conductores de la electricidad y que captan la corriente. En algunas realizaciones, el colector de corriente de electrodo negativo puede adoptar una lámina de cobre.

60 La película de electrodo negativo comprende un material activo negativo. Sorprendentemente, se ha descubierto que cuando el material activo negativo incluye grafito artificial y grafito natural y se controla $I_{3R(012)}/I_{2H(100)}$ de la placa de electrodo negativo en un cierto rango, la placa de electrodo negativo puede tener una mayor densidad de energía al tiempo que se mejora el rendimiento de la transmisión de iones activos de la placa de electrodo negativo, de modo que la batería secundaria que la adopta pueda obtener un mayor rendimiento de carga, incluso un mayor rendimiento de carga a baja temperatura al tiempo que tiene una mayor densidad de energía. Más preferentemente, la placa de

electrodo negativo también tiene una mayor estabilidad superficial, de modo que la batería secundaria tenga además una mayor vida útil de ciclo a alta temperatura.

El $I_{3R(012)}$ es una intensidad máxima de un pico de difracción de rayos X de un plano cristalino 012 de fase 3R del material activo de electrodo negativo en la placa de electrodo negativo, y el $I_{2H(100)}$ es una intensidad máxima de un pico de difracción de rayos X de un plano cristalino 100 de fase 2H del material activo de electrodo negativo en la placa de electrodo negativo. $I_{3R(012)}$ e $I_{2H(100)}$ se pueden obtener a partir de una prueba del patrón de difracción de rayos X.

Un estudio adicional realizado por inventores indica que, cuando el material activo positivo de la placa de electrodo positivo incluye fosfatos que contienen litio con estructura de olivino y/o sus compuestos modificados, la placa de electrodo negativo satisface $0.04 \leq I_{3R(012)}/I_{2H(100)} \leq 0.22$.

Cuando el material activo positivo incluye uno o más de fosfatos que contienen litio con estructura de olivino y sus compuestos modificados, el material activo negativo de la placa de electrodo negativo incluye tanto grafito artificial como grafito natural, y la placa de electrodo negativo satisface $0.04 \leq I_{3R(012)}/I_{2H(100)} \leq 0.22$, la placa de electrodo negativo tiene más sitios de transmisión de iones activos, el rendimiento dinámico de los iones activos intercalados y desintercalados en la placa de electrodo negativo aparentemente mejora e incluso en un entorno de baja temperatura, estos iones también pueden tener una tasa de difusión de iones activos más elevada, de modo que los iones activos del electrodo positivo puedan ser aceptados rápidamente, lo que mejora así el rendimiento de carga a baja temperatura de las baterías secundarias. Además, la placa de electrodo negativo puede mantener una alta estabilidad superficial al mismo tiempo, lo que reduce la reacción colateral del electrolito, de modo que la batería también tiene una vida útil de ciclo a alta temperatura más prolongada. Por otra parte, la batería secundaria puede tener una capacidad de carga rápida, y tiene una probabilidad considerablemente reducida de precipitación del litio del electrodo negativo cuando se carga con una tasa alta.

En estas realizaciones, preferentemente, $0.05 \leq I_{3R(012)}/I_{2H(100)} \leq 0.2$. Más preferentemente, $0.06 \leq I_{3R(012)}/I_{2H(100)} \leq 0.18$. Por ejemplo, $I_{3R(012)}/I_{2H(100)}$ de la placa de electrodo negativo puede ser 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.11, 0.12, 0.13, 0.14, 0.15 o 0.16. Estando $I_{3R(012)}/I_{2H(100)}$ de la placa de electrodo negativo dentro de un rango apropiado que hace posible que la batería secundaria tenga un equilibrio deseado entre un rendimiento de carga a baja temperatura y un rendimiento de ciclo a alta temperatura.

En estas realizaciones, preferentemente, el material activo positivo incluye uno o más de fosfato de hierro-litio, una composición de fosfato de hierro-litio con carbono y sus compuestos modificados. Como resultado, los efectos anteriores se pueden lograr plenamente.

En algunas realizaciones, la placa de electrodo negativo también satisface: $0.04 \leq I_{3R(011)}/I_{2H(101)} \leq 0.22$. Los inventores han descubierto que, cuando el material activo positivo incluye uno o más de fosfatos que contienen litio con estructura de olivino y sus compuestos modificados, el material activo negativo incluye tanto grafito artificial como grafito natural y la placa de electrodo negativo satisface $0.04 \leq I_{3R(012)}/I_{2H(100)} \leq 0.22$, que $I_{3R(011)}/I_{2H(101)}$ de la placa de electrodo negativo se encuentre dentro de un intervalo adecuado puede equilibrar aún más el rendimiento de la transmisión de iones y la estabilidad superficial de la placa de electrodo negativo, lo que mejora así aún más el rendimiento de carga a baja temperatura y el rendimiento de ciclo a alta temperatura. Preferentemente, es $0.05 \leq I_{3R(011)}/I_{2H(101)} \leq 0.2$. Más preferentemente, es $0.06 \leq I_{3R(011)}/I_{2H(101)} \leq 0.18$. Por ejemplo, $I_{3R(011)}/I_{2H(101)}$ de la placa de electrodo negativo puede ser 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.11, 0.12, 0.13, 0.14, 0.15 o 0.16.

Un estudio posterior realizado por los inventores indica que, cuando el material activo positivo incluye uno o más de fosfatos que contienen litio con estructura de olivino y sus compuestos modificados, el material activo negativo incluye tanto grafito artificial como grafito natural y la placa de electrodo negativo satisface $0.04 \leq I_{3R(012)}/I_{2H(100)} \leq 0.22$, el rendimiento de las baterías se puede mejorar aún más si el material activo negativo satisface además una o más de las siguientes condiciones. Preferentemente, el material activo positivo incluye uno o más de fosfato de hierro-litio, una composición de fosfato de hierro-litio con carbono y sus compuestos modificados.

En algunas realizaciones preferidas, el grafito natural constituye ≥ 50 % en masa del material activo de electrodo negativo, preferentemente del 20 % al 50 % en masa. El material activo negativo comprende una cantidad adecuada de grafito natural, que puede aumentar la intensidad máxima de un pico de difracción de rayos X de un plano cristalino 101 de fase 3R (tal como un plano cristalino 012 y/o un plano cristalino 101) del material activo de electrodo negativo en la placa de electrodo negativo, aumentar los sitios de transmisión de iones activos de la placa de electrodo negativo y garantizar que la placa de electrodo negativo tiene una actividad de reacción colateral baja, lo que mejora así aún más el rendimiento de carga a baja temperatura y la vida útil de ciclo a alta temperatura de las baterías. El material activo negativo contiene una cantidad adecuada de grafito natural, que puede hacer posible que el material activo negativo tenga una mayor capacidad por gramo y pueda aumentar la densidad compactada de la película de electrodo negativo, lo que aumenta así la densidad de energía de las baterías.

Preferentemente, el grafito natural constituye de un 30 % a un 50 %, más preferentemente de un 35 % a un 50 % en masa del material activo de electrodo negativo. Por ejemplo, el grafito natural constituye un 25 %, 30 %, 35 %, 40 % o el 45 % en masa del material activo de electrodo negativo.

En algunas realizaciones preferidas, el tamaño medio de partícula D_{v50} del material activo negativo es de 15 μm a 19 μm , más preferentemente de 16 μm a 18 μm . Que el D_{v50} del material activo negativo esté dentro de un rango adecuado garantiza que tiene una capacidad por gramo más elevada, mientras reduce la reacción colateral en la superficie de la placa de electrodo negativo y acorta la trayectoria de migración de iones y electrones activos en las partículas, de modo que los iones y electrones activos tengan una mayor tasa de migración en la placa de electrodo negativo, lo que hace posible así que la batería tenga una mayor densidad de energía y una vida útil de ciclo a alta temperatura y un rendimiento de carga a baja temperatura mejorados.

Con el fin de controlar el D_{v50} del material activo negativo dentro del rango dado y mejorar aún más el rendimiento de las baterías, en algunas realizaciones, el grafito artificial tiene un tamaño volumétrico medio de partícula D_{v50} de preferentemente de 14 μm a 18 μm , y más preferentemente de 15 μm a 17 μm . El grafito natural tiene un tamaño volumétrico medio de partícula D_{v50} de preferentemente de 15 μm a 19 μm , y más preferentemente de 16 μm a 18 μm . Que el D_{v50} del grafito natural esté dentro de un rango adecuado puede aumentar la intensidad máxima de un pico de difracción de rayos X de un plano cristalino 101 de fase 3R (tal como un plano cristalino 012 y/o un plano cristalino 101) del material activo de electrodo negativo en la placa de electrodo negativo, aumentar los sitios de transmisión de iones activos de la placa de electrodo negativo y garantizar que la placa de electrodo negativo tenga una actividad de reacciones colaterales más baja, lo que mejora así aún más el rendimiento de carga a baja temperatura y la vida útil de ciclo a alta temperatura de las baterías.

En algunas realizaciones preferidas, la densidad aparente tras vibración del material activo negativo es $\leq 1.1 \text{ g/cm}^3$ y preferentemente de 1.0 g/cm^3 a 1.09 g/cm^3 . La densidad aparente tras vibración del material activo negativo dentro del intervalo adecuado hace posible que la película de electrodo negativo que lo adopta tenga una mayor densidad compactada y tenga un mayor rendimiento de transmisión de iones y electrones activos, lo que mejora así la densidad de energía y el rendimiento de carga a baja temperatura de las baterías. Además, la placa de electrodo negativo también puede obtener una mayor cohesión y potencia de adhesión, lo que puede reducir la expansión volumétrica de las baterías durante el ciclo a alta temperatura, lo que mejora así la vida útil de ciclo a alta temperatura de las baterías.

Con el fin de mejorar la densidad aparente tras vibración de los materiales activos negativos dentro del rango dado y mejorar aún más el rendimiento de las baterías, la densidad aparente tras vibración del grafito artificial es de 0.9 g/cm^3 a 1.1 g/cm^3 , preferentemente de 0.95 g/cm^3 a 1.05 g/cm^3 , y la densidad aparente tras vibración del grafito natural es de 0.90 g/cm^3 a 1.15 g/cm^3 , preferentemente de 0.9 g/cm^3 a 1.1 g/cm^3 y en especial preferentemente de 1.0 g/cm^3 a 1.1 g/cm^3 .

En algunas realizaciones preferidas, el grado de grafitización del material activo negativo es de un 92 % a un 95 %, preferentemente de un 93 % a un 94 %. El grado de grafitización del material activo negativo está dentro de un rango adecuado, lo que puede hacer que tenga una mayor capacidad por gramo, aunque también tiene una mayor separación entre capas y, por tanto, reduce la resistencia a la difusión de iones activos dentro del material activo negativo. Además, en la placa de electrodo negativo preparada utilizando el material activo negativo, hay un área de contacto grande entre las partículas del material activo negativo y entre el material activo negativo y el colector de corriente de electrodo negativo, de modo que se mejore aún más la capacidad de transmisión de iones y electrones activos en la placa de electrodo negativo, lo que mejora así aún más el rendimiento de carga a baja temperatura de las baterías. Además, el electrodo negativo dispone de una mayor cohesión y potencia de adhesión, lo que mejora así aún más el rendimiento de ciclo a alta temperatura de las baterías.

Con el fin de hacer que el grado de grafitización del material activo negativo esté dentro del rango anterior, y mejorar aún más el rendimiento de las baterías, en algunas realizaciones preferidas, el grado de grafitización del grafito artificial puede ser de un 90 % a un 95 %, preferentemente de un 91 % a un 93 %; el grado de grafitización del grafito natural puede ser de un 95 % a un 98.5 %, preferentemente de un 96 % a un 97 %.

Un estudio posterior realizado por los inventores indica que, cuando el material activo positivo incluye uno o más de fosfatos que contienen litio con estructura de olivino y sus compuestos modificados, el material activo negativo incluye tanto grafito artificial como grafito natural y la placa de electrodo negativo satisface $0.04 \leq I_{3R(012)}/I_{2H(100)} \leq 0.22$, el rendimiento de las baterías se puede mejorar aún más si la película de electrodo negativo satisface además una o más de las siguientes condiciones. Preferentemente, el material activo positivo incluye uno o más de fosfato de hierro-litio, un compuesto de fosfato de hierro-litio con carbono y sus compuestos modificados.

En algunas realizaciones preferidas, la densidad superficial de la película de electrodo negativo es de 7 mg/cm^2 a 10 mg/cm^2 , más preferentemente de 7 mg/cm^2 a 8 mg/cm^2 . Cuando la densidad superficial de la película de electrodo negativo está dentro del rango dado, la batería puede obtener una mayor densidad de energía. Al mismo tiempo, la batería tiene además un mejor rendimiento de transmisión de iones y electrones activos, lo que mejora así aún más el rendimiento de carga a baja temperatura de las baterías. Asimismo, cuando la película del electrodo negativo

satisface el diseño anterior, se pueden reducir la polarización y la reacción colateral, lo que mejora así aún más el rendimiento de ciclo a alta temperatura de las baterías.

En algunas realizaciones preferidas, la densidad compactada de la película de electrodo negativo es de 1.5 g/cm³ a 1.7 g/cm³, más preferentemente de 1.55 g/cm³ a 1.6 g/cm³. Cuando la densidad compactada de la película de electrodo negativo está dentro del rango dado, la batería puede disponer de una mayor densidad de energía. Al mismo tiempo, el contacto cercano entre las partículas de material activo negativo puede reducir eficazmente la resistencia de la película de electrodo negativo, lo que eleva así aún más el rendimiento de carga a baja temperatura de las baterías. Además, una densidad compactada adecuada también puede mantener la integridad estructural de las partículas del material activo negativo, es favorable para mejorar la cohesión y el poder de adhesión de la placa de electrodo negativo y reduce la expansión y la reacción colateral durante el ciclo de la batería, lo que aumenta así aún más la vida útil del ciclo y el rendimiento de seguridad de la batería.

En esta solicitud, el I_{3R(012)/I_{2H(100)}, I_{3R(101)/I_{2H(101)} de la placa de electrodo negativo se puede proporcionar dentro del rango dado regulando uno o más de la selección de grafito artificial, selección de grafito natural, la relación de grafito artificial y grafito natural, el tamaño de partícula de grafito natural y similares. La selección de grafito artificial y grafito natural puede incluir independientemente, entre otros, uno o más de su grado de grafitización, distribución del tamaño de partícula, densidad aparente tras vibración y modificación del recubrimiento superficial y similares.}}

En cualquiera de las placas de electrodo negativo de la presente solicitud, el material activo negativo puede incluir además, opcionalmente, uno o más de carbono endurecido, carbono blando, materiales a base de silicio, materiales a base de estaño.

En algunas realizaciones, la película de electrodo negativo también puede incluir un aglutinante. Por ejemplo, el aglutinante utilizado para la película de electrodo negativo puede ser uno o más seleccionado de ácido poliácrico (PAA), poliácrico de sodio (PAAS), poliácridamida (PAM), alcohol polivinílico (PVA), caucho de estireno butadieno (SBR), alginato de sodio (SA), ácido polimetilacrílico (PMAA) y quitosano carboximetílico (CMCS).

En algunas realizaciones, la película de electrodo negativo puede incluir opcionalmente un espesante. A modo de ejemplo, el espesante puede ser carboximetilcelulosa sódica (CMC-Na).

En algunas realizaciones, la película de electrodo negativo puede incluir opcionalmente un agente conductor. A modo de ejemplo, el agente conductor para la película de electrodo negativo puede ser uno o más seleccionado de carbono superconductor, negro de acetileno, negro de carbón, negro de Ketjen, puntos de carbono, nanotubos de carbono, grafeno y nanofibras de carbono.

Cabe destacar que los parámetros para la película de electrodo negativo dados en esta solicitud hacen referencia a los parámetros de la película de electrodo de un único lado. Cuando se eliminan las películas de electrodo negativo en las dos superficies del colector de corriente, los parámetros de la película de electrodo negativo en cualquiera de las superficies que satisfacen la presente solicitud se consideran que se encuentran dentro del alcance de protección de la presente solicitud. Además, el rango de I_{3R(012)/I_{2H(100)}, I_{3R(101)/I_{2H(101)}, densidad compactada, densidad superficial, etc., mencionado en esta solicitud hace referencia al rango de parámetros de las películas de electrodos utilizadas para ensamblar baterías secundarias después de un prensado en frío.}}

En la presente, la intensidad máxima del pico de difracción de rayos X se expresa por el área integral del pico de difracción correspondiente en la medición de I_{3R(012)/I_{2H(100)}, I_{3R(101)/I_{2H(101)} de la placa de electrodo negativo. La intensidad máxima I_{3R(012)}, I_{2H(100)}, I_{3R(101)} e I_{2H(101)} de los picos de difracción de rayos X se puede determinar mediante instrumentos y métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, se utiliza un difractómetro de polvo de rayos X para medir el espectro de difracción de rayos X de acuerdo con la regla general del análisis de difracción de rayos X de la norma JIS K0131-1996. Por ejemplo, el difractómetro de rayos X tipo X'pert PRO de PANalytical, Países Bajos, se utiliza con rayos de CuK_α como fuente de radiación, con una longitud de onda de λ=1.5406 Å y un rango de escaneo de ángulos 2θ de 15° a 80°, con una tasa de escaneo de 4°/min.}}

El plano cristalino 012 de fase 3R del material activo negativo tiene un ángulo 2θ de 46.03° a 46.63°, por ejemplo, de 46.33°; el plano cristalino 100 de fase 2H tiene un ángulo 2θ de 42.06° a 42.66°, por ejemplo, de 42.36°; el plano cristalino 101 de fase 3R tiene un ángulo 2θ de 43.15° a 43.75°, por ejemplo, de 43.45°; y el plano cristalino 101 de fase 2H tiene un ángulo de 2θ de 44.16° a 44.76°, por ejemplo, de 44.46°.

El grado de grafitización tiene el significado conocido en la técnica y se puede medir mediante instrumentos y métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, d₀₀₂ se puede medir mediante un difractómetro de polvo de rayos X (tal como el difractómetro de rayos X de tipo X'pert PRO de PANalytical, Países Bajos), y posteriormente el grado de grafitización G se calcula de acuerdo con la fórmula de $G = (0.344 - d_{002}) / (0.344 - 0.3354) \times 100 \%$, donde d₀₀₂ es una separación entre capas a nanoescala en la estructura cristalina del material de grafito.

El tamaño volumétrico medio de partícula D_{v50} tiene el significado conocido en la técnica, con el que se hace referencia al tamaño de partícula en el cual el material alcanza el 50 % del porcentaje acumulado de la distribución volumétrica, y se puede medir mediante instrumentos y métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, se puede medir

convenientemente D_v50 mediante un analizador de tamaño de partículas láser, tal como el analizador de tamaño de partículas láser de tipo Mastersizer 2000E de Malvern Instruments Co., Ltd., Reino Unido, haciendo referencia al método de difracción láser de distribución de tamaño de partículas de la norma GB/T 19077-2016.

5 La densidad aparente tras vibración tiene el significado conocido en la técnica y se puede medir mediante instrumentos y métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, haciendo referencia a la norma GB/T 5162-2006, se puede utilizar un aparato de prueba de la densidad aparente tras vibración del polvo (tal como Bettersize BT-301) para realizar las pruebas.

10 La densidad superficial de la película de electrodo negativo tiene el significado conocido en la técnica y se puede medir mediante instrumentos y métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, se toma la placa de electrodo negativo sometida a un recubrimiento en un único lado y prensado en frío (si la placa de electrodo negativo se somete a un recubrimiento en los dos lados, se puede limpiar un lado de la película de electrodo negativo en primer lugar), se corta en discos pequeños con un área de S1 y se consigue el peso registrado como M1. Posteriormente, se elimina la
15 película de electrodo negativo de la placa de electrodo negativo pesada y se pesa el colector de corriente de electrodo negativo y se registra como M0. La densidad superficial de la película de electrodo negativo se determina mediante la fórmula (peso de la placa de electrodo negativo M1-peso del colector de corriente de electrodo negativo M0)/S1.

La densidad compactada de la película de electrodo negativo tiene el significado conocido en la técnica y se puede medir mediante instrumentos y métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, se toma la placa de electrodo negativo sometida a un recubrimiento en un único lado y prensado en frío, se mide el grosor de la película de electrodo negativo y se determina la densidad superficial de la película de electrodo negativo de acuerdo con el método de prueba anterior. La densidad compactada de la película de electrodo negativo = densidad superficial de la película de electrodo
20 negativo/grosor de la película de electrodo negativo.

25 **[Electrolito]**

Los electrolitos actúan como iones conductores entre la placa de electrodo positivo y la placa de electrodo negativo. Esta solicitud no tiene restricciones específicas sobre el tipo de electrolito, que se puede seleccionar de acuerdo con
30 los requisitos. Por ejemplo, los electrolitos pueden ser al menos uno seleccionado de un electrolito sólido y un electrolito líquido, es decir, una solución electrolítica.

En algunas realizaciones, la solución electrolítica se utiliza como un electrolito. La solución electrolítica incluye sales electrolíticas y disolventes.

35 En algunas realizaciones, la sal electrolítica puede ser una o más seleccionada de LiPF₆ (hexafluorofosfato de litio), LiBF₄ (tetrafluoroborato de litio), LiClO₄ (perclorato de litio), LiAsF₆ (hexafluoroarsenato de litio), LiFSI (difluorosulfimida de litio), LiTFSI (bistrifluorometanosulfonimida de litio), LiTFS (trifluorometanosulfonato de litio), LiDFOB (difluorooxalato de litio), LiBOB (bisoxalato de litio), LiPO₂F₂ (difluorofosfato de litio), LiDFOP (difluorobisoxalatofosfato de litio) y LiTfOP (tetrafluorooxalatofosfato de litio).
40

En algunas realizaciones, el disolvente orgánico puede ser uno o más seleccionado de carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dipropilo (DPC), carbonato de metilpropilo (MPC), carbonato de etilpropilo (EPC), carbonato de butileno
45 (BC), carbonato de fluoroetileno (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), dimetil sulfona (MSM), etil metil sulfona (EMS) y dietil sulfona (ESE).

50 En algunas realizaciones, la solución electrolítica puede incluir además, opcionalmente, aditivos. Por ejemplo, los aditivos pueden incluir aditivos de formación de películas de electrodo negativo, aditivos de formación de películas de electrodo positivo y aditivos que pueden mejorar algunos rendimientos de la batería, tales como aditivos que mejoran el rendimiento de sobrecarga de la batería, aditivos que mejoran el rendimiento a alta temperatura de la batería y aditivos que mejoran el rendimiento a baja temperatura de la batería.
55

[Separador]

Las baterías secundarias que utilizan una solución electrolítica, así como también algunas baterías secundarias que utilizan electrolitos sólidos, también incluyen un separador. El separador, que actúa como aislamiento, se dispone
60 entre la placa de electrodo positivo y la placa de electrodo negativo. Esta solicitud no tiene restricciones especiales sobre el tipo de separador, y se puede seleccionar cualquier separador de estructura porosa ampliamente conocido con una buena estabilidad química y mecánica. En algunas realizaciones, el separador puede ser uno o más seleccionado de una película de fibra de vidrio, película no entrelazada, película de polietileno (PE), película de polipropileno (PP), película de fluoruro de polivinilideno y sus películas compuestas multicapa.
65

La presente solicitud no tiene una limitación particular en cuanto a la forma de la batería secundaria. La batería secundaria puede ser cilíndrica, cuadrada o con otra forma arbitraria. La figura 1 muestra una batería secundaria 5 con una estructura cuadrada a modo de ejemplo.

5 En algunas realizaciones, la batería secundaria puede incluir un embalaje exterior para envolver la placa de electrodo positivo, la placa de electrodo negativo y el electrolito.

10 En algunas realizaciones, haciendo referencia a la figura 2, el embalaje externo puede incluir un estuche 51 y una placa a modo de tapa 53. El estuche 51 puede incluir una placa inferior y unas placas laterales conectadas con la placa inferior, y la placa inferior y las placas laterales encierran una cavidad de recepción. El estuche 51 tiene una abertura comunicada con la cavidad de recepción y la placa a modo de tapa 53 puede cubrir la abertura para cerrar la cavidad de recepción.

15 La placa de electrodo positivo, la placa de electrodo negativo y el separador pueden formar un conjunto de electrodos 52 mediante apilamiento o enrollamiento. El conjunto de electrodos 52 se empaqueta en la cavidad de recepción. El electrolito puede adoptar una solución electrolítica, y el líquido electrolítico se infiltra en el conjunto de electrodos 52. La batería secundaria 5 incluye uno o más conjuntos de electrodos 52, que se pueden ajustar de acuerdo con los requisitos.

20 En algunas realizaciones, el embalaje exterior de la batería secundaria puede ser una cubierta dura, tal como una cubierta de plástico duro, una cubierta de aluminio, una cubierta de acero y similares. El embalaje exterior de la batería secundaria también puede ser una bolsa blanda, tal como una bolsa blanda tipo bolsillo. El material de la bolsa blanda puede ser de plástico, por ejemplo, puede incluir uno o más de polipropileno (PP), tereftalato de polibutileno (PBT), succinato de polibutileno (PBS) y similares.

25 En algunas realizaciones, las baterías secundarias se pueden ensamblar en un módulo de batería, el módulo de batería puede incluir una pluralidad de baterías secundarias y el número específico se puede ajustar de acuerdo con la aplicación y la capacidad del módulo de batería.

30 La figura 3 muestra un módulo de batería 4 a modo de ejemplo. Haciendo referencia a la figura 3, en el módulo de batería 4 se puede disponer secuencialmente una pluralidad de baterías secundarias 5 en una dirección longitudinal del módulo de batería 4. Obviamente, también se pueden disponer de cualquier otra manera. Asimismo, se puede fijar una pluralidad de baterías secundarias 5 mediante elementos de sujeción.

35 Opcionalmente, el módulo de batería 4 puede incluir además una carcasa que tenga un espacio de recepción y en el espacio de recepción se reciben una pluralidad de baterías secundarias 5.

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

45 Las figuras 4 y 5 muestran un bloque de baterías 1 a modo de ejemplo. Haciendo referencia a las figuras 4 y 5, el bloque de baterías 1 puede incluir una cubierta de batería y una pluralidad de módulos 4 de batería dispuestos en la cubierta de batería. La cubierta de batería incluye un cuerpo de cubierta superior 2 y un cuerpo de cubierta inferior 3. El cuerpo de cubierta superior 2 puede cubrir el cuerpo de cubierta inferior 3 para formar un espacio cerrado con el fin de recibir los módulos de batería 4. En la cubierta de batería se puede disponer una pluralidad de módulos de batería 4 de cualquier manera.

[Preparación]

50 El método de preparación de la batería secundaria puede incluir el paso de ensamblar la placa de electrodo negativo, la placa de electrodo positivo y el electrolito para formar una batería secundaria. En algunas realizaciones, la placa de electrodo positivo, el separador y la placa de electrodo negativo se apilan o se enrollan con un orden en el que el separador se dispone entre las placas de electrodo positivo y negativo con el fin de servir de aislamiento, para obtener así un conjunto de electrodos, es decir, un núcleo de batería; y el conjunto de electrodos se coloca en una carcasa de embalaje, se le inyecta el electrolito y se sella para preparar la batería secundaria.

60 En algunas realizaciones, la preparación de la batería secundaria también puede incluir los pasos de preparación de una placa de electrodo positivo. A modo de ejemplo, la placa de electrodo positivo se puede obtener dispersando un material activo positivo, un agente conductor y un aglutinante en un disolvente (por ejemplo, N-metilpirrolidona, abreviada como NMP) para formar una mezcla de electrodo positivo uniforme; se hace que la mezcla de electrodo positivo recubra el colector de corriente de electrodo positivo seguido de un secado y un prensado en frío, para obtener así la placa de electrodo positivo.

65 En algunas realizaciones, la preparación de la batería secundaria también puede incluir el paso de preparar una placa de electrodo negativo. A modo de ejemplo, la placa de electrodo negativo se puede obtener dispersando un material

activo negativo, un aglutinante, un espesante opcional y un agente conductor en un disolvente, en el que el disolvente es agua desionizada, para formar una mezcla de electrodo negativo uniforme; se hace que la mezcla de electrodo negativo recubra el colector de corriente de electrodo negativo seguido de un secado y un prensado en frío, para obtener así la placa de electrodo negativo.

[Aparato]

El segundo aspecto de la presente solicitud proporciona un aparato, incluyendo el aparato una o más baterías secundarias de acuerdo con el primer aspecto de la presente solicitud. La batería secundaria se puede utilizar como una fuente de alimentación del aparato, y como una unidad de almacenamiento de energía del aparato. El aparato puede ser, entre otros, un dispositivo móvil (p. ej., un teléfono móvil, un ordenador portátil y similares), un vehículo eléctrico (p. ej., un vehículo eléctrico puro, un vehículo eléctrico híbrido, un vehículo eléctrico híbrido enchufable, una bicicleta eléctrica, un patinete eléctrico, un vehículo de golf eléctrico, un camión eléctrico y similares), un tren eléctrico, un barco, un satélite, un sistema de almacenamiento de energía y similares.

El aparato puede seleccionar la batería secundaria, el módulo de batería o el bloque de baterías de acuerdo con sus requisitos de uso.

La figura 6 muestra un aparato a modo de ejemplo. El aparato es un vehículo eléctrico puro, un vehículo eléctrico híbrido o un vehículo eléctrico híbrido enchufable. Para cumplir con los requisitos del aparato de potencia elevada y densidad de energía elevada de la batería secundaria se puede utilizar un bloque de baterías o un módulo de batería.

A modo de otro ejemplo, el aparato puede ser un teléfono móvil, una tableta, un ordenador portátil y similares. Por lo general, se requiere que el aparato sea delgado y ligero, y la batería secundaria se puede utilizar como fuente de alimentación.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos describen de forma más específica el contenido divulgado en la presente solicitud, y estos ejemplos solo se utilizan para una descripción explicativa, porque diversas modificaciones y cambios dentro del alcance de la presente divulgación son obvios para los expertos en la técnica. A menos que se indique lo contrario, todas las partes, porcentajes y proporciones descritas en los siguientes ejemplos se basan en el peso, todos los reactivos utilizados en los ejemplos están disponibles comercialmente o se sintetizan de acuerdo con métodos convencionales y se pueden utilizar directamente sin tratamiento adicional, y todos los instrumentos utilizados en los ejemplos están disponibles comercialmente.

Ejemplo 1

Preparación de una placa de electrodos positivo, que no forma parte de la presente invención.

Se dispersan un material activo de electrodo positivo $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ abreviado como NCM 811, un agente conductor Super P y un aglutinante de PVDF, con una relación másica de 96.5:1.5:2, en NMP con agitación para formar una suspensión positiva uniforme y, posteriormente, se recubre una lámina de aluminio a modo de colector de corriente de electrodo positivo con la suspensión del electrodo positivo, para obtener así una placa de electrodo positivo tras los pasos de secado, prensado en frío y similares.

Preparación de una placa de electrodo negativo

Se mezclan grafito artificial y grafito natural con una relación másica tal como se muestra en la tabla 1 y a continuación la mezcla resultante se mezcla adicionalmente con un agente conductor Super P, un aglutinante de SBR y un espesante de CMC-Na con una relación másica de 96.2: 0.8: 1.8: 1.2 en una cantidad adecuada de agua desionizada para formar una suspensión negativa uniforme; y se recubre una lámina de Cu a modo de colector de corriente de electrodo negativo con la suspensión negativa, para obtener así una placa de electrodo negativo tras los pasos de secado, prensado en frío y similares.

Separador

Utilizar una película compuesta de PE/PP como separador.

Preparación de un electrolito

Se mezclan carbonato de etileno (CE), carbonato de etilmetilo (EMC) y carbonato de dietilo (DEC), con una relación volumétrica de 1:1:1, y posteriormente se disuelve de manera uniforme LiPF_6 en la solución para obtener una solución electrolítica, donde el LiPF_6 tiene una concentración de 1 mol/l.

Preparación de una batería secundaria

Se apilan y enrollan la placa de electrodo positivo, el separador y la placa de electrodo negativo para formar un conjunto de electrodos, que se coloca en una carcasa de embalaje, y en el que se inyecta el electrolito seguido de un sellado, colocación vertical, formación y curado, para obtener así una batería secundaria

Ejemplos 2 a 27 y Ejemplos comparativos 1 a 4

El método de preparación es similar al del Ejemplo 1, con la excepción de que se ajustan los parámetros para el proceso de preparación de la placa de electrodo negativo, tal como se muestra en la Tabla 1 y la Tabla 2; y que el material activo positivo de los Ejemplos 14-27 y los Ejemplos comparativos 3 a 4 se sustituye por fosfato de hierro-litio (abreviado como LFP). Por tanto, se obtienen las baterías secundarias correspondientes. Los Ejemplos 1 y 1-13 son Ejemplos comparativos y no forman parte de la presente invención.

Sección de prueba

Para las siguientes pruebas, la tensión de corte de descarga es de 2.8 V y la tensión de corte de carga es de 4.2 V cuando el material activo positivo es NCM811, la tensión de corte de descarga es de 2.5V y la tensión de corte de carga es de 3.65V cuando el material activo positivo es fosfato de hierro-litio LFP.

1) Prueba de rendimiento de ciclo a alta temperatura de la batería

A una temperatura de 60 °C, las baterías se someten a la primera carga con una corriente de carga de 1.0 C (es decir, el valor de corriente al que la capacidad teórica se descarga completamente en 1 hora) hasta la tensión de corte de carga, y posteriormente se someten a una descarga constante con una corriente de descarga de 1.0 C, hasta la tensión de corte de descarga, lo cual es un ciclo de carga y descarga. La capacidad de descarga de este ciclo es la capacidad de descarga del primer ciclo. A continuación, se realizan ciclos de carga y descarga continuos, se registran los valores de capacidad de descarga para cada ciclo y se calculan las tasas de retención de la capacidad después de cada ciclo, de acuerdo con la tasa de retención de la capacidad para los ciclos $N = (\text{capacidad de descarga del } n\text{ésimo ciclo} / \text{capacidad de descarga del primer ciclo}) \times 100 \%$. Cuando la capacidad del ciclo se reduce hasta el 80 % se registra el número de ciclos para caracterizar el rendimiento de ciclo a alta temperatura de las baterías.

2) Prueba de rendimiento de carga a baja temperatura de la batería

A una temperatura de 25 °C, las baterías se someten a descarga con una corriente de descarga constante de 1.0C, hasta la tensión de corte de descarga, posteriormente se someten a carga con una corriente de carga de 1.0C, hasta la tensión de corte de carga, y se continúan cargando a una tensión constante con una corriente de 0.05C. En este momento, la batería está completamente cargada, es decir, un SOC (estado de carga) de un 100 %. Después de que la batería completamente cargada se coloca verticalmente durante 5 minutos, la batería se descarga hasta la tensión de corte de descarga con una corriente constante de 1.0C. En este momento, la capacidad de descarga es la capacidad real de la batería por debajo de 1.0C, que se registra como C_0 . A continuación, se carga la batería a una temperatura de -10 °C con una corriente constante $\times C_0$ hasta la tensión de corte de carga, posteriormente se carga a una tensión constante con una corriente de 0.05 C_0 . Después de estar colocada verticalmente durante 5 minutos, se desmonta la batería para observar la precipitación de litio. Si no hay precipitación de litio en la superficie de la placa de electrodo negativo, se aumentará la tasa de carga para probar de nuevo hasta que haya precipitación de litio en la superficie de la placa de electrodo negativo. Se registra la tasa máxima de carga a la que no se produce precipitación de litio en la superficie de la placa de electrodo negativo, para determinar la tasa de precipitación de litio a baja temperatura, lo que caracteriza así el rendimiento de carga a baja temperatura de las baterías.

Tabla 1, que no está de acuerdo con la presente solicitud.

N.º	Grafito artificial				Grafito natural			Placa de electrodo negativo			Rendimiento de carga a baja temperatura	Rendimiento de ciclo a alta temperatura
	Relación másica, %	D.50, µm	Densidad aparente tras vibración, g/cm³	Gratificación, %	Relación másica, %	D.50, µm	Densidad aparente tras vibración, g/cm³	Gratificación, %	$I_{H_2O_2}/I_{ZnHCO_3}$	Densidad compactada, g/cm³		
Ejemplo 1	75	16,0	1,22	94,2	25	14,0	1,06	96,0	0,02		0,45C ₀	1050
Ejemplo 2	75	15,0	1,2	93,8	25	12,0	1,05	98,0	0,04		0,48C ₀	1230
Ejemplo 3	75	13,0	1,15	93,0	25	11,0	1,02	96,0	0,08		0,57C ₀	1360
Ejemplo 4	75	13,0	1,15	93,0	25	11,0	1,05	96,0	0,10		0,55C ₀	1340
Ejemplo 5	75	13,0	1,15	93,0	25	10,0	1,07	96,0	0,12	1,7	0,52C ₀	1250
Ejemplo 6	75	13,0	1,15	93,0	25	10,0	1,12	96,0	0,18		0,50C ₀	1000
Ejemplo 7	90	13,0	1,15	93,0	10	11,0	1,05	98,0	0,03		0,41C ₀	1480
Ejemplo 8	80	13,0	1,15	93,0	20	11,0	1,05	96,0	0,08		0,59C ₀	1340
Ejemplo 9	70	13,0	1,15	93,0	30	11,0	1,05	96,0	0,13		0,50C ₀	1190
Ejemplo 10	75	13,0	1,15	93,0	25	11,0	1,05	96,0	0,07	1,6	0,55C ₀	1360
Ejemplo 11	75	13,0	1,15	93,0	25	11,0	1,05	96,0	0,09	1,8	0,50C ₀	1300
Ejemplo 12	75	13,0	1,15	93,0	25	11,0	1,05	96,0	0,08	1,7	0,59C ₀	1340
Ejemplo 13	75	13,0	1,15	93,0	25	11,0	1,05	96,0	0,08	1,7	0,47C ₀	1075
Ejemplo comparativo 1	100	13,0	1,15	93,0	0	/	/	/	0,00	1,7	0,30C ₀	1000
Ejemplo comparativo 2	60	13,0	1,15	93,0	40	13,0	1,15	96,0	0,20	1,7	0,40C ₀	940

En la Tabla 1: El material activo positivo de las baterías es NCM811 y la densidad compactada de la película positiva del electrodo es de 3.5 g/cm³. La densidad superficial es de 17 mg/cm².

Tabla 2

N °	Grafito artificial			Grafito natural			Placa de electrodo negativo			Rendimiento de carga a baja temperatura	Rendimiento de ciclo a alta temperatura
	Relación má-sica, %	D, μm	Densidad aparente tras vibración, g/cm^3	Gratificación, %	Relación má-sica, %	D, μm	Densidad aparente tras vibración, g/cm^3	Gratificación, %	$\text{I}_{\text{BrO}_2/\text{ZnHPO}_3}$	Densidad compactada, g/cm^3	Densidad superficial, mg/cm^2
Ejemplo 14	55	18,0	1,06	92,0	45	19,0	1,00	98,5	0,04	1,6	7,5
Ejemplo 15	55	15,0	1,00	92,0	45	19,0	1,05	98,5	0,06		
Ejemplo 16	55	14,0	0,95	92,0	45	18,0	1,05	98,5	0,10		
Ejemplo 17	55	16,0	1,02	92,0	45	17,0	1,06	98,5	0,14		
Ejemplo 18	55	15,0	1,00	92,0	45	16,0	1,10	98,5	0,18		
Ejemplo 19	55	17,0	1,04	92,0	45	15,0	1,12	98,5	0,22		
Ejemplo 20	80	16,0	1,02	92,0	20	17,0	1,08	98,5	0,04		
Ejemplo 21	70	16,0	1,02	92,0	30	17,0	1,06	98,5	0,07		
Ejemplo 22	60	16,0	1,02	92,0	40	17,0	1,08	98,5	0,11		
Ejemplo 23	50	16,0	1,02	92,0	50	17,0	1,06	98,5	0,16		
Ejemplo 24	55	16,0	1,02	92,0	45	17,0	1,06	98,5	0,13	1,5	7,5
Ejemplo 25	55	16,0	1,02	92,0	45	17,0	1,06	98,5	0,15	1,7	7,5
Ejemplo 26	55	16,0	1,02	92,0	45	17,0	1,06	98,5	0,14	1,6	7,0
Ejemplo 27	55	16,0	1,02	92,0	45	17,0	1,06	98,5	0,14	1,6	10,0
Ejemplo	90	16,0	1,02	92,0	10	17,0	1,06	98,5	0,02	1,6	7,5

En la Tabla 2, el material activo positivo de las baterías es fosfato de hierro-litio, la densidad compactada de la película de electrodo positivo es de 2.3 g/cm^3 y la densidad superficial es de 16 mg/cm^2 .

Los resultados de la comparación entre los Ejemplos 1-13 y los Ejemplos Comparativos 1-2 muestran que las baterías secundarias tienen un mayor rendimiento de ciclo a alta temperatura y un mayor rendimiento de carga a baja temperatura, al tiempo que tienen una mayor densidad de energía, cuando la placa de electrodo positivo incluye uno o más de óxidos de metal de transición de litio en capas y sus compuestos modificados, el material activo negativo de la placa de electrodo negativo incluye grafito artificial y grafito natural, y la placa de electrodo negativo satisfacen $0.02 \leq I_{3R(012)}/I_{2H(100)} \leq 0.18$, especialmente $0.04 \leq I_{3R(012)}/I_{2H(100)} \leq 0.12$.

Los resultados de la comparación entre los Ejemplos 14-27 y los Ejemplos comparativos 3-4 muestran que la batería secundaria tiene un mayor rendimiento de ciclo a alta temperatura y un mayor rendimiento de carga a baja temperatura, al tiempo que tiene una mayor densidad de energía, cuando la placa de electrodo positivo incluye uno o más de fosfatos que contienen litio con estructura de olivino y sus compuestos modificados, el material activo negativo de la placa de electrodo negativo contiene tanto grafito artificial como grafito natural y la placa de electrodo negativo satisfacen $0.04 \leq I_{3R(012)}/I_{2H(100)} \leq 0.22$, especialmente $0.06 \leq I_{3R(012)}/I_{2H(100)} \leq 0.18$.

Además, los resultados de los Ejemplos 20-23 muestran que el rendimiento de carga a baja temperatura y el rendimiento de ciclo a alta temperatura de las baterías mejoran aún más cuando la placa de electrodo positivo comprende un material activo positivo específico, el material activo negativo de la placa de electrodo negativo incluye tanto grafito artificial como grafito natural y la relación másica de grafito natural en el material activo negativo está dentro de un cierto rango.

Los resultados de los Ejemplos 24-27 muestran que el rendimiento de carga a baja temperatura y el rendimiento de ciclo a alta temperatura de las baterías mejoran aún más cuando la placa de electrodo positivo comprende un material activo positivo especial, los materiales de electrodo negativo incluyen grafito artificial y grafito natural, y la densidad compactada y/o la densidad superficial de las películas de electrodo negativo están dentro de un cierto rango.

Por lo tanto, el alcance de protección de la presente solicitud estará sujeto al alcance de protección de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una batería secundaria (5), que comprende una placa de electrodo positivo y una placa de electrodo negativo, comprendiendo la placa de electrodo positivo un colector de corriente de electrodo positivo y una película de electrodo positivo dispuesta en al menos una superficie del colector de corriente de electrodo positivo y que comprende un material activo positivo; comprendiendo la placa de electrodo negativo un colector de corriente de electrodo negativo y una película de electrodo negativo dispuesta en al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo y que comprende un material activo de electrodo negativo, caracterizada por que,
 - el material activo positivo comprende uno o más de fosfatos que contienen litio con estructura de olivino y sus compuestos modificados;
 - el material activo de electrodo negativo comprende una mezcla de grafito artificial y grafito natural, y la placa de electrodo negativo satisface $0.04 \leq I_{3R(012)}/I_{2H(100)} \leq 0.22$, preferentemente $0.06 \leq I_{3R(012)}/I_{2H(100)} \leq 0.18$; y
 - en la que $I_{3R(012)}$ es una intensidad máxima de un pico de difracción de rayos X de un plano cristalino 012 de fase 3R del material activo de electrodo negativo en la placa de electrodo negativo, según se mide de acuerdo con la medición de cada parámetro en la descripción e $I_{2H(100)}$ es una intensidad máxima de un pico de difracción de rayos X de un plano cristalino 100 de fase 2H del material activo de electrodo negativo en la placa de electrodo negativo, según se mide de acuerdo con la medición de cada parámetro en la descripción.
2. La batería secundaria (5) de acuerdo con la reivindicación 1, donde la placa de electrodo negativo satisface, además: $0.04 \leq I_{3R(101)}/I_{2H(101)} \leq 0.22$, preferentemente $0.06 \leq I_{3R(101)}/I_{2H(101)} \leq 0.18$; en la que $I_{3R(101)}$ es una intensidad máxima de un pico de difracción de rayos X de un plano cristalino 101 de fase 3R del material activo de electrodo negativo en la placa de electrodo negativo, según se mide de acuerdo con la medición de cada parámetro en la descripción e $I_{2H(101)}$ es una intensidad máxima de un pico de difracción de rayos X de un plano cristalino 101 de fase 2H del material activo de electrodo negativo en la placa de electrodo negativo, según se mide de acuerdo con la medición de cada parámetro en la descripción.
3. La batería secundaria (5) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde el grafito natural constituye ≥ 20 % en masa del material activo de electrodo negativo en masa, preferentemente de un 35 % a un 50 % en masa del material activo de electrodo negativo.
4. La batería secundaria (5) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde el material activo de electrodo negativo tiene un tamaño volumétrico medio de partícula D_{v50} de 15 μm a 19 μm , preferentemente de 16 μm a 18 μm , según se mide de acuerdo con la medición de cada parámetro en la descripción.
5. La batería secundaria (5) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde el grafito artificial tiene un tamaño volumétrico medio de partícula D_{v50} preferentemente de 14 μm a 18 μm y más preferentemente de 15 μm a 17 μm , según se mide de acuerdo con la medición de cada parámetro en la descripción.
6. La batería secundaria (5) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde el grafito natural tiene un tamaño volumétrico medio de partícula D_{v50} de preferentemente de 15 μm a 19 μm y más preferentemente de 16 μm a 18 μm , según se mide de acuerdo con la medición de cada parámetro en la descripción.
7. La batería secundaria (5) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde el material activo de electrodo negativo tiene una densidad aparente tras vibración de $< 1.1 \text{ g/cm}^3$, preferentemente de 1.0 g/cm^3 a 1.09 g/cm^3 , según se mide de acuerdo con la medición de cada parámetro en la descripción; y/o, el material activo de electrodo negativo tiene un grado de grafitización del 92 % al 95 %, preferentemente del 93 % al 94 %, según se mide de acuerdo con la medición de cada parámetro en la descripción.
8. La batería secundaria (5) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, donde el grafito artificial tiene una densidad aparente tras vibración de 0.9 g/cm^3 a 1.1 g/cm^3 , preferentemente de 0.95 g/cm^3 a 1.05 g/cm^3 , según se mide de acuerdo con la medición de cada parámetro en la descripción.
9. La batería secundaria (5) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, donde el grafito natural tiene una densidad aparente tras vibración de 0.90 g/cm^3 a 1.15 g/cm^3 , preferentemente de 0.9 g/cm^3 a 1.1 g/cm^3 , más preferentemente de 1.0 g/cm^3 a 1.1 g/cm^3 , según se mide de acuerdo con la medición de cada parámetro en la descripción.
10. La batería secundaria (5) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9, donde el grafito artificial tiene un grado de grafitización de un 90 % a un 95 %, preferentemente de un 91 % a un 93 %, según se mide de acuerdo con la medición de cada parámetro en la descripción.
11. La batería secundaria (5) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, donde el grafito natural tiene un grado de grafitización de un 95 % a un 98.5 %, preferentemente de un 95 % a un 98 %, más preferentemente de un 96 % a un 97 %, según se mide de acuerdo con la medición de cada parámetro en la descripción.

12. La batería secundaria (5) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, donde la película de electrodo negativo tiene una densidad superficial de 7 mg/cm^2 a 10 mg/cm^2 , preferentemente de 7 mg/cm^2 a 8 mg/cm^2 , según se mide de acuerdo con la medición de cada parámetro en la descripción; y/o la película de electrodo negativo tiene una densidad compactada de 1.5 g/cm^3 a 1.7 g/cm^3 , preferentemente de 1.55 g/cm^3 a 1.6 g/cm^3 , según se mide de acuerdo con la medición de cada parámetro en la descripción.
13. La batería secundaria (5) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, donde los fosfatos que contienen litio con estructura de olivino comprenden uno o más de fosfato de hierro-litio, materiales compuestos del fosfato de hierro-litio y un carbono, y sus compuestos modificados.
14. Un aparato, que comprende la batería secundaria (5) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-13.

5

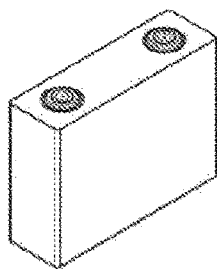


Fig. 1

5

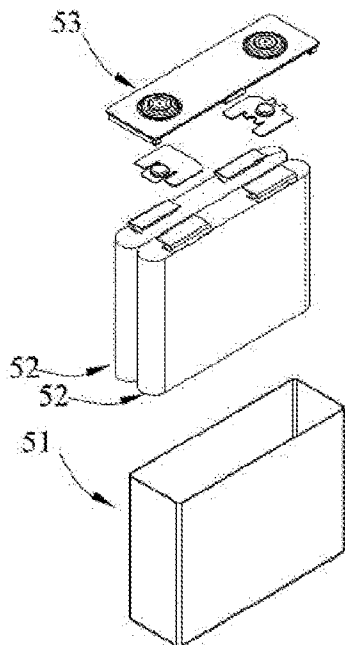


Fig. 2

4

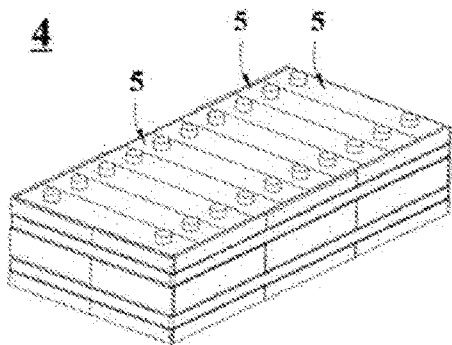


Fig. 3

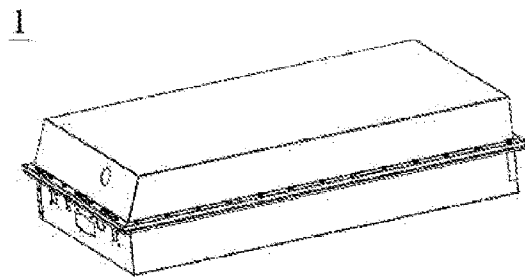


Fig. 4

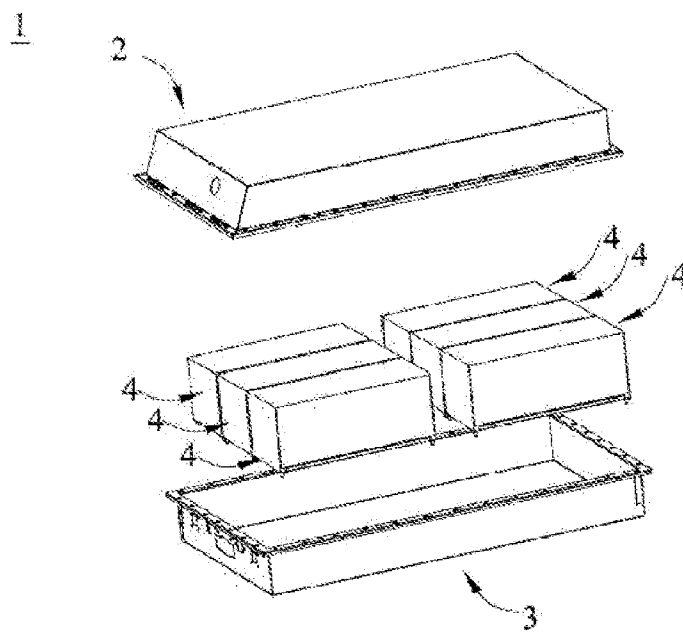


Fig. 5

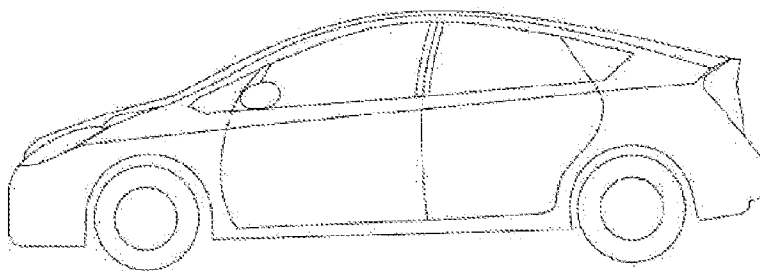


Fig. 6