

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 973 532**

51 Int. Cl.:

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.03.2021** **PCT/CN2021/083404**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2022** **WO22198667**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2021** **E 21806943 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2023** **EP 4089766**

54 Título: **Placa de electrodo positivo, dispositivo electroquímico que comprende la misma y dispositivo electrónico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.06.2024

73 Titular/es:
NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD. (100.0%)
No.1 Xingang Road, Zhangwan Town,
Jiaocheng District
Ningde City, Fujian 352100, CN

72 Inventor/es:
ZHOU, MOLIN

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

ES 2 973 532 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Placa de electrodo positivo, dispositivo electroquímico que comprende la misma y dispositivo electrónico

Campo de la invención

Esta solicitud se refiere al campo técnico de la electroquímica y, específicamente, a una placa de electrodo positivo, y a un aparato electroquímico y a un aparato electrónico que contiene dicha placa de electrodo positivo.

Antecedentes

Las baterías secundarias de iones de litio tienen ventajas como alta densidad de almacenamiento de energía, voltaje de circuito abierto alto, tasa de autodescarga baja, ciclo de vida prolongado y alta seguridad y, por lo tanto, se utilizan ampliamente en diversos campos, como el almacenamiento de energía eléctrica, dispositivos electrónicos móviles, vehículos eléctricos y equipos aeroespaciales. A medida que los dispositivos electrónicos móviles y los vehículos eléctricos entran en una etapa de rápido desarrollo, el mercado necesita que las baterías secundarias de iones de litio tengan densidad de energía, rendimiento de ciclo y rendimiento cinético mayores.

En el primer procedimiento de carga y descarga de las baterías secundarias de iones de litio, se genera una gran cantidad de interfases de electrolitos sólidos (interfase de electrolitos sólidos, SEI) en la superficie de un electrodo negativo, consumiendo iones de litio y electrolitos limitados en las baterías secundarias de iones de litio. Esto produce una pérdida de capacidad irreversible y reduce la densidad de energía de las baterías secundarias de iones de litio. En las baterías con un electrodo negativo de grafito, se consume aproximadamente 10% de una fuente de litio activa en el primer ciclo; y en condiciones en que el electrodo negativo está hecho de un material de electrodo negativo con una alta capacidad específica, tal como una aleación (silicio, estaño o similares), óxido (óxido de silicio, óxido de estaño o similares) o carbono amorfo, se consume mucho más de la fuente de litio activa. Por lo tanto, un método adecuado de suplemento con litio es particularmente importante para mejorar la densidad de energía de las baterías secundarias de iones de litio.

En la técnica anterior, el documento US10,833,319 describe un material activo de cátodo que comprende un primer componente seleccionado de $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_3$ y $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, y un segundo componente LiM^3O_2 , en donde M^3 se selecciona de Ni, Co y Mn. El documento US2021/036368 describe un material activo positivo que comprende $\text{Li}_{x1}\text{Co}_{y1}\text{M}_{1-y1}\text{O}_{2-z1}\text{Q}_{z1}$. El documento JP2015133193 describe una capa de mezcla de electrodo positivo que comprende $\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.975}\text{Al}_{0.011}\text{Mg}_{0.011}\text{Ti}_{0.001}\text{Zr}_{0.001}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$. El documento CN112397766 describe un material activo de electrodo positivo que comprende un compuesto 1 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_2$ y un compuesto 2 $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-a}\text{D}_a\text{O}_2$. El documento CN111370686 describe un material de electrodo positivo compuesto de manganeso rico en litio modificado, codopado con anión-cación.

En la actualidad, para resolver los problemas anteriores, se propone un método de suplemento de litio de electrodo negativo de la siguiente manera: en general se añade polvo de metal de litio o polvo de metal de litio estabilizado a una suspensión de electrodo negativo. El polvo de metal de litio/polvo de metal de litio estabilizado es altamente reactivo, ya que reacciona fácilmente con la humedad del aire y, por lo tanto, presenta un alto riesgo. Como resultado, se requieren entornos de producción y procedimientos de fabricación estrictos, lo que supone un enorme desafío para el suplemento con litio de electrodo negativo.

Compendio

Los objetivos de esta solicitud son proporcionar una placa de electrodo positivo y un aparato electroquímico y un aparato electrónico que contenga dicha placa de electrodo positivo, para así mejorar la densidad de energía y la estabilidad de ciclo, especialmente la densidad de energía y la estabilidad de ciclo a alta temperatura, del aparato electroquímico. Las soluciones técnicas específicas son las siguientes.

Cabe señalar que, en el contenido de esta solicitud, se usa una batería secundaria de iones de litio como ejemplo de un aparato electroquímico para explicar esta solicitud, pero el aparato electroquímico de esta solicitud no se limita a la batería secundaria de iones de litio. Las soluciones técnicas específicas son las siguientes.

Un primer aspecto de esta solicitud proporciona una placa de electrodo positivo, que incluye un colector de corriente de electrodo positivo y una capa de material activo del electrodo positivo dispuesta sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo positivo, donde la capa de material activo del electrodo positivo incluye un primer material activo del electrodo positivo representado por la fórmula química (1) y un segundo material activo del electrodo positivo representado por la fórmula química (2): $\text{Li}_{1+x}\text{Na}_a\text{Co}_{1+y}\text{Al}_z\text{Mg}_p\text{Ti}_u\text{M}_v\text{O}_{2+w}$ (1), donde en la fórmula química (1), M incluye al menos uno de Zr, La o Y, $-0.1 < x < 0.1$, $0 < a < 0.005$, $-0.05 < y < 0.05$, $0.01 < z < 0.05$, $0.001 < p < 0.01$, $0 < u < 0.005$, $0 < v < 0.005$ y $-0.05 < w < 0.05$; y $\text{Li}_{2+r}\text{Na}_s\text{N}_{1+q}\text{O}_{2+t}$ (2), donde en la fórmula química (2), $-0.2 < r < 0.2$, $0 < s \leq 0.05$, $-0.1 < q < 0.1$, $-0.05 < t < 0.05$, y N incluye al menos uno de Ni, Cu, Mn, Fe o Co, y en donde la relación en masa del primer material activo del electrodo positivo al segundo material activo del electrodo positivo varía de 4:1 a 200:1. Independientemente de cualquier teoría, en esta solicitud, tanto el primer material activo del electrodo positivo como el segundo material activo del electrodo positivo se usan para generar un efecto sinérgico. Durante la primera carga, el segundo material activo del electrodo positivo puede deslitar una gran cantidad de iones de litio durante la primera carga debido a su

característica de una alta capacidad de carga específica inicial, de modo que la pérdida de litio activo causada por una SEI generada se compense de manera efectiva. Durante la primera descarga, hay suficientes iones de litio para intercalarse en el primer material activo del electrodo positivo, lo que aumenta de manera efectiva una capacidad de descarga específica de una batería secundaria de iones de litio, aumentando así la densidad de energía de la batería secundaria de iones de litio. Además, algunos de los iones de litio deslitiados por el segundo material activo del electrodo positivo durante la primera carga pueden almacenarse alternativamente en un electrodo negativo y liberarse lentamente en los ciclos posteriores, lo que ayuda a aliviar la degradación de ciclos de la batería secundaria de iones de litio. Además, el primer material activo del electrodo positivo en esta solicitud tiene una densidad real alta, y la placa de electrodo positivo que contiene el material se puede enrollar a una densidad compactada relativamente alta, lo que ayuda a aumentar aún más la densidad de energía volumétrica límite de la batería secundaria de iones de litio.

En esta solicitud, los sitios de Li del primer material activo del electrodo positivo de una estructura en capas se dopan con sodio (Na), expandiendo un canal de migración de iones de litio y aumentando la capacidad de migración de iones de litio. Además, los sitios de Co se dopan adicionalmente con Al, Mg o Y, y el primer material activo del electrodo positivo contiene Ti, Zr o La, mejorando la estabilidad estructural del material. Además, el segundo material activo del electrodo positivo se dopa con Na, expandiendo un canal de migración de iones de litio y se obtiene rendimiento de ciclo a alta temperatura y densidad de energía volumétrica mejores.

En esta solicitud, el colector de corriente del electrodo positivo incluye una primera superficie y una segunda superficie que están enfrentadas entre sí en una dirección del espesor, y la capa de material activo del electrodo positivo está dispuesta sobre la al menos una superficie del colector de corriente de electrodo positivo. Un experto en la técnica debe entender que la capa de material activo del electrodo positivo puede disponerse sobre la primera superficie, o la segunda superficie, o tanto sobre la primera superficie como sobre la segunda superficie. Un experto en la técnica puede hacer una selección de acuerdo con una necesidad real. Debe observarse que la "superficie" puede ser una zona completa o una zona parcial de la primera superficie y/o la segunda superficie. Esto no está particularmente limitado en esta solicitud, con la condición de que se puedan lograr los objetivos de esta solicitud.

En una realización de esta solicitud, la densidad compactada P de la placa de electrodo positivo satisface: $3.85 \text{ g/cm}^3 < P < 4.35 \text{ g/cm}^3$, y preferiblemente, $4.05 \text{ g/cm}^3 < P < 4.30 \text{ g/cm}^3$. Controlar la densidad compactada P de la placa de electrodo positivo dentro del intervalo anterior es beneficioso para la migración de electrones e iones en la placa de electrodo positivo, mejorando así el rendimiento de ciclo a alta temperatura y la densidad de energía volumétrica de la batería secundaria de iones de litio. Un límite inferior de la densidad compactada P de la placa de electrodo positivo puede incluir el siguiente valor numérico: 3.85, 3.9, 4.0 o 4.05; y un límite superior de la densidad compactada P de la placa de electrodo positivo puede incluir el siguiente valor numérico: 4.1, 4.2, 4.3 o 4.35.

Una relación en masa del primer material activo del electrodo positivo al segundo material activo del electrodo positivo varía de 4:1 a 200:1, y preferiblemente, de 9:1 a 100:1. Independientemente de cualquier teoría, cuando la relación en masa del primer material activo del electrodo positivo al segundo material activo del electrodo positivo es excesivamente baja, la cantidad relativa del segundo material activo del electrodo positivo es excesivamente grande, dando como resultado un "enriquecimiento" de litio en la capa de material activo del electrodo positivo, lo que afecta al rendimiento de ciclo a alta temperatura de la batería secundaria de iones de litio. Cuando la relación en masa del primer material activo del electrodo positivo al segundo material activo del electrodo positivo es excesivamente alta, la cantidad relativa del segundo material activo del electrodo positivo es excesivamente pequeña, lo que proporciona insuficiente litio activo para el consumo de la SEI y afecta al rendimiento de ciclo a alta temperatura y a la densidad de energía de la batería secundaria de iones de litio. Cuando la relación en masa del primer material activo del electrodo positivo al segundo material activo del electrodo positivo se controla dentro del intervalo anterior, la capa de material activo del electrodo positivo puede tener una mayor estabilidad estructural y, por lo tanto, la pérdida de capacidad y el aumento de impedancia causados por una estructura de material activo del electrodo positivo comprometida pueden reducirse, manteniendo la estabilidad de ciclo y el rendimiento cinético de la batería secundaria de iones de litio. Un límite inferior de la relación en masa puede incluir el siguiente valor numérico: 4:1, 10:1, 20:1, 30:1, 50:1, 70:1 o 90:1; y un límite superior de la relación en masa del primer material activo del electrodo positivo al segundo material activo del electrodo positivo puede incluir el siguiente valor numérico: 100:1, 130:1, 150:1, 170:1 o 200:1.

En una realización de esta solicitud, basándose en la masa total de la capa de material activo del electrodo positivo, el porcentaje en masa del primer material activo del electrodo positivo varía de 80% a 98.5%, y preferiblemente, de 85% a 98.5%. El control del porcentaje del primer material activo del electrodo positivo en la capa de material activo del electrodo positivo dentro del intervalo anterior permite que la capa de material activo del electrodo positivo tenga una buena estabilidad estructural, reduciendo así la pérdida de capacidad y el aumento de impedancia causados por una estructura del material activo del electrodo positivo comprometida. Un límite inferior del porcentaje del primer material activo del electrodo positivo puede incluir el siguiente valor numérico: 80% en peso, 85% en peso u 88% en peso; y un límite superior del porcentaje del primer material activo del electrodo positivo puede incluir el siguiente valor numérico: 90% en peso, 95% en peso o 98.5% en peso.

En una realización de esta solicitud, el Dv50 del primer material activo del electrodo positivo varía de 3 μm a 20 μm , y preferiblemente, de 5 μm a 16 μm ; y el Dv90 del primer material activo del electrodo positivo varía de 12 μm a 45 μm , y preferiblemente, de 18 μm a 40 μm .

El uso del primer material activo del electrodo positivo dentro del intervalo de distribución de tamaño de partículas anterior mejora aún más el rendimiento de migración de electrones e iones de la placa de electrodo positivo, mejorando así el rendimiento de ciclo y el rendimiento cinético de la batería secundaria de iones de litio. Un límite inferior del Dv50 del primer material activo del electrodo positivo puede incluir el siguiente valor numérico: 3 μm , 5 μm , 7 μm o 10 μm ; y un límite superior del Dv50 del primer material activo del electrodo positivo puede incluir el siguiente valor numérico: 12 μm , 15 μm o 20 μm . Un límite inferior del Dv90 del primer material activo del electrodo positivo puede incluir el siguiente valor numérico: 5 μm , 7 μm o 10 μm ; y un límite superior del Dv90 del primer material activo del electrodo positivo puede incluir el siguiente valor numérico: 12 μm , 14 μm o 16 μm .

En una realización de esta solicitud, el Dv50 del segundo material activo del electrodo positivo varía de 6 μm a 18 μm , y preferiblemente, de 10 μm a 16 μm ; y el Dv90 del segundo material activo del electrodo positivo varía de 15 μm a 32 μm , y preferiblemente, de 18 μm a 30 μm . El uso del segundo material activo del electrodo positivo dentro del intervalo de distribución de tamaño de partículas anterior mejora aún más el rendimiento de migración de electrones e iones de la placa de electrodo positivo, mejorando así el rendimiento de ciclo y el rendimiento cinético de la batería secundaria de iones de litio. Un límite inferior del Dv50 del segundo material activo del electrodo positivo puede incluir el siguiente valor numérico: 6 μm , 8 μm , 10 μm o 12 μm ; y un límite superior del Dv50 del segundo material activo del electrodo positivo puede incluir el siguiente valor numérico: 14 μm , 16 μm o 18 μm . Un límite inferior del Dv90 del segundo material activo del electrodo positivo puede incluir el siguiente valor numérico: 15 μm , 17 μm , 18 μm , 19 μm , 21 μm o 23 μm . Un límite superior del Dv90 del segundo material activo del electrodo positivo puede incluir el siguiente valor numérico: 25 μm , 27 μm , 29 μm , 30 μm o 32 μm .

En esta solicitud, Dv50 indica un tamaño de partículas en la distribución de tamaño de partículas basada en volumen, donde los tamaños de partículas de 50% de las partículas no son mayores que este tamaño de partículas. Dv90 indica un tamaño de partículas en la distribución de tamaño de partículas basada en volumen, donde los tamaños de partículas de 90% de las partículas no son mayores que este tamaño de partículas.

En una realización de esta solicitud, el segundo material activo del electrodo positivo satisface: $X \geq 300 \text{ mAh/g}$ e $Y/X \leq 40\%$. Indica que el segundo material activo del electrodo positivo tiene una capacidad específica alta y puede liberar una gran cantidad de iones de litio durante la primera carga para compensar la pérdida de litio activo causada por una SEI generada. Durante la primera descarga, hay suficientes iones de litio para intercalarse en el primer material activo del electrodo positivo, aumentando de manera efectiva una capacidad de descarga específica de la batería, aumentando así la densidad de energía de la batería secundaria de iones de litio. X es una capacidad de carga específica inicial del segundo material activo del electrodo positivo, e Y es una capacidad de descarga específica inicial del segundo material activo del electrodo positivo. En una realización de esta solicitud, la capa de material activo del electrodo positivo incluye una primera capa de material activo del electrodo positivo y una segunda capa de material activo del electrodo positivo, la primera capa de material activo del electrodo positivo incluye el primer material activo del electrodo positivo y la segunda capa de material activo del electrodo positivo incluye el segundo material activo del electrodo positivo. En esta solicitud, se pueden preparar las suspensiones por separado del primer material activo del electrodo positivo y el segundo material activo del electrodo positivo, y luego las suspensiones resultantes se aplican secuencialmente sobre la primera superficie y la segunda superficie del colector de corriente del electrodo positivo para formar la primera capa de material activo del electrodo positivo y la segunda capa de material activo del electrodo positivo por separado. En algunas realizaciones de esta solicitud, se proporciona a la primera superficie y/o la segunda superficie del colector de corriente del electrodo positivo secuencialmente la primera capa de material activo del electrodo positivo y la segunda capa de material activo del electrodo positivo. En algunas realizaciones de esta solicitud, se proporciona a la primera superficie y/o la segunda superficie del colector de corriente del electrodo positivo secuencialmente la segunda capa de material activo del electrodo positivo y la primera capa de material activo del electrodo positivo. En algunas realizaciones de esta solicitud, se proporciona a la primera superficie/la segunda superficie del colector de corriente del electrodo positivo secuencialmente la primera capa de material activo del electrodo positivo y la segunda capa de material activo del electrodo positivo, y se proporciona a la segunda superficie/la primera superficie del colector de corriente del electrodo positivo secuencialmente la primera capa de material activo del electrodo positivo y la segunda capa de material activo del electrodo positivo. El segundo material activo del electrodo positivo en cualquiera de las realizaciones anteriores puede usarse como material de suplemento de litio para el electrodo positivo en la placa de electrodo positivo.

En la placa de electrodo positivo de esta solicitud, el colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado, y puede ser un colector de corriente de electrodo positivo bien conocido en la técnica, por ejemplo, lámina de aluminio, lámina de aleación de aluminio o un colector de corriente compuesto. En esta solicitud, ni el espesor del colector de corriente del electrodo positivo ni el espesor de la capa de material activo del electrodo positivo están particularmente limitados. Ni el espesor de la primera capa de material activo del electrodo positivo ni el espesor de la segunda capa de material activo del electrodo positivo están particularmente limitados, con la condición de que puedan lograrse los objetivos de esta solicitud. Por ejemplo, el espesor del colector de corriente del electrodo positivo varía de 5 μm a 20 μm . El espesor de la capa de material activo del electrodo positivo varía de 30 μm a 120 μm . Opcionalmente, la placa de electrodo positivo puede incluir además una capa conductora. La capa conductora está intercalada entre el colector de corriente del electrodo positivo y la capa de material activo del electrodo positivo. La capa conductora no está limitada a una composición particular, y puede ser una capa conductora usada habitualmente en la técnica. La capa conductora incluye un agente conductor y un aglutinante.

Una placa de electrodo negativo en esta solicitud puede incluir un colector de corriente de electrodo negativo y una capa de material activo de electrodo negativo dispuesta sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo negativo. El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado en esta solicitud, con la condición de que pueda lograr los objetivos de esta solicitud. Por ejemplo, puede incluir lámina de cobre, lámina de aleación de cobre, lámina de níquel, lámina de acero inoxidable, láminas de titanio, níquel espumado, cobre espumado, un colector de corriente compuesto o similares. La capa de material activo del electrodo negativo en esta solicitud incluye un material activo del electrodo negativo, un agente conductor y un espesante. El material activo del electrodo negativo en esta solicitud puede incluir uno o más de grafito natural, grafito artificial, una microperla de mesocarbono (MCMB), carbono duro, carbono blando, silicio, un compuesto de silicio-carbono, SiO_x ($0.5 < x < 1.6$), una aleación de Li-Sn, una aleación de Li-Sn-O, Sn, SnO , SnO_2 , titanato de litio con estructura de espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, una aleación de Li-Al, metal de litio o similares. En esta solicitud, ni el espesor del colector de corriente del electrodo negativo ni el espesor de la capa de material activo del electrodo negativo están particularmente limitados, siempre que puedan lograrse los objetivos de esta solicitud. Por ejemplo, el espesor del colector de corriente del electrodo negativo varía de $6\text{ }\mu\text{m}$ a $10\text{ }\mu\text{m}$, y el espesor de la capa de material activo del electrodo negativo varía de $30\text{ }\mu\text{m}$ a $120\text{ }\mu\text{m}$. En esta solicitud, el espesor de la placa de electrodo negativo no está particularmente limitado, con la condición de que se puedan lograr los objetivos de esta solicitud. Por ejemplo, el espesor de la placa de electrodo negativo varía de $50\text{ }\mu\text{m}$ a $150\text{ }\mu\text{m}$. Opcionalmente, la placa de electrodo negativo puede incluir además una capa conductora. La capa conductora está intercalada entre el colector de corriente del electrodo negativo y la capa de material activo del electrodo negativo. La capa conductora no se limita a una composición particular, y puede ser una capa conductora usada habitualmente en la técnica. La capa conductora incluye un agente conductor y un aglutinante. El agente conductor no está particularmente limitado, con la condición de que pueda lograr los objetivos de esta solicitud. Por ejemplo, el agente conductor puede incluir al menos uno de negro de carbono conductor (Super P), nanotubos de carbono (CNT), nanofibras de carbono, grafito en escamas, negro de acetileno, negro de carbono, negro de Ketjen, puntos de carbono o grafeno. El aglutinante no está particularmente limitado, y puede ser cualquier aglutinante conocido en la técnica con la condición de que pueda lograr los objetivos de esta solicitud. Por ejemplo, el aglutinante puede incluir al menos uno de poli(alcohol acrílico), poli(acrilato de sodio), poli(acrilato de potasio), poli(acrilato de litio), poliimida, poliamidaimida, caucho de estireno butadieno (SBR), poli(alcohol vinílico) (PVA), poli(fluoruro de vinilideno), poli(difluoruro de vinilideno) (PVDF), politetrafluoroetileno (PTFE), polivinilbutiral (PVB), resina acrílica a base de agua, carboximetilcelulosa (CMC), carboximetilcelulosa sódica (CMC-Na) o similares. El separador en esta solicitud no está particularmente limitado, con la condición de que pueda lograr los objetivos de esta solicitud. Por ejemplo, el separador puede ser al menos uno de un separador de poliolefinas (PO) a base de polietileno (PE) y polipropileno (PP), una película de poliéster (por ejemplo, una película de poli(tereftalato de etileno) (PET)), una película de celulosa, una película de poliimida (PI), una película de poliamida (PA), una película de spándex o aramida, una película tejida, una película no tejida (tela no tejida), una película microporosa, una película compuesta, un papel separador, una película laminada, una película hilada o similares. Por ejemplo, el separador puede incluir una capa de sustrato y una capa de tratamiento de superficie. La capa de sustrato puede ser una tela no tejida, película o película compuesta de una estructura porosa. La capa de sustrato puede estar hecha de al menos uno de polietileno, polipropileno, poli(tereftalato de etileno), poliimida o similares. Opcionalmente, se puede usar una película porosa de polipropileno, una película porosa de polietileno, una tela no tejida de polipropileno, una tela no tejida de polietileno o una película compuesta porosa de polipropileno-polietileno-polipropileno. Opcionalmente, se proporciona una capa de tratamiento de superficie sobre al menos una superficie de la capa de sustrato, y la capa de tratamiento de superficie puede ser una capa de polímero o una capa de sustancia inorgánica, o una capa formada por un polímero y una sustancia inorgánica. Por ejemplo, la capa de sustancia inorgánica incluye una partícula inorgánica y un aglutinante. La partícula inorgánica no está particularmente limitada y, por ejemplo, puede seleccionarse de al menos uno de óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de magnesio, óxido de titanio, dióxido de hafnio, óxido de estaño, óxido de cerio, óxido de níquel, óxido de zinc, óxido de calcio, óxido de circonio, óxido de itrio, carburo de silicio, boehmita, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, sulfato de bario o similares. El aglutinante no está particularmente limitado y, por ejemplo, puede seleccionarse de una combinación de uno o más de poli(fluoruro de vinilideno), un copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno, poliamida, poliacrilonitrilo, poli(acrilato de metilo), poli(ácido acrílico), poli(acrilato de metilo), polivinilpirrolidona, poli(éter vinílico), poli(metacrilato de metilo), politetrafluoroetileno y poli(hexafluoropropileno). La capa de polímero contiene un polímero, y el polímero está hecho de al menos uno de poliamida, poliacrilonitrilo, un polímero de acrilato, poli(ácido acrílico), poli(acrilato de metilo), polivinilpirrolidona, poli(éter vinílico), poli(fluoruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) o similares.

La batería de iones de litio de esta solicitud incluye además un electrolito. El electrolito puede ser uno o más de un electrolito en gel, un electrolito sólido y un electrolito líquido. El electrolito líquido incluye una sal de litio y un disolvente no acuoso. En algunas realizaciones de esta solicitud, la sal de litio puede incluir al menos una de LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiClO_4 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, LiCH_3SO_3 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, LiSiF_6 , LiBOB o difluoroborato de litio. Por ejemplo, se puede seleccionar LiPF_6 como la sal de litio porque puede proporcionar alta conductividad iónica y mejorar el rendimiento de ciclo. El disolvente no acuoso puede ser un compuesto de carbonato, un compuesto de carboxilato, un compuesto de éter, otro disolvente orgánico o una combinación de los mismos. El compuesto de carbonato puede ser un compuesto de carbonato lineal, un compuesto de carbonato cíclico, un compuesto de fluorocarbonato o una combinación de los mismos. Los ejemplos del compuesto de carbonato lineal son carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo (DPC), carbonato de metilo y propilo (MPC), carbonato de etileno-propilo (EPC), carbonato de etilo y metilo (MEC) y una combinación de los mismos. Los ejemplos del compuesto de carbonato cíclico son carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de butileno (BC), carbonato

de viniletileno (VEC) y una combinación de los mismos. Los ejemplos del compuesto de fluorocarbonato son carbonato de fluoroetileno (FEC), 4,5-difluoro-1,3-dioxolan-2-ona, 4,4-difluoro-1,3-dioxolan-2-ona, 4,4,5-trifluoro-1,3-dioxolan-2-ona, 4,4,5,5-tetrafluoro-1,3-dioxolan-2-ona, 4-fluoro-5-metil-1,3-dioxolan-2-ona, 4-fluoro-4-metil-1,3-dioxolan-2-ona, 4,5-difluoro-4-metil-1,3-dioxolan-2-ona, 4,4,5-trifluoro-5-metil-1,3-dioxolan-2-ona, 4-(trifluorometil)-1,3-dioxolan-2-ona y una combinación de los mismos. Los ejemplos del compuesto de carboxilato son formiato de metilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de terc-butilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo, éster de γ -butirolactona, caprolactona, valerolactona, mevalonolactona, caprolactona y una combinación de los mismos. Los ejemplos del compuesto de éter son éter dibutílico, tetraglima, diglima, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, etoximetoxietano, 2-metiltetrahidrofurano, tetrahidrofurano y una combinación de los mismos. Ejemplos del otro disolvente orgánico son sulfóxido de dimetilo, 1,2-dioxolano, sulfolano, metilsulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, N-metil-2-pirrolidona, formamida, dimetilformamida, acetonitrilo, fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de trioctilo, éster de fosfato y una combinación de los mismos.

Durante la preparación de la capa de material activo del electrodo positivo en esta solicitud, el orden de adición del primer material activo del electrodo positivo y el segundo material activo del electrodo positivo no está particularmente limitado. Por ejemplo, se pueden mezclar directamente de manera uniforme durante la preparación de la suspensión, y la suspensión mezclada se puede aplicar sobre la primera superficie y/o la segunda superficie del colector de corriente del electrodo positivo. Alternativamente, se pueden preparar las suspensiones por separado del primer material activo del electrodo positivo y el segundo material activo del electrodo positivo, y luego las suspensiones resultantes se aplican secuencialmente sobre la primera superficie y/o la segunda superficie del colector de corriente del electrodo positivo para formar la primera capa de material activo del electrodo positivo y la segunda capa de material activo del electrodo positivo por separado.

Esta solicitud proporciona además un aparato electroquímico, que incluye la placa de electrodo positivo según una cualquiera de las realizaciones anteriores. El aparato electroquímico tiene rendimiento de ciclo a alta temperatura y densidad de energía volumétrica excelentes.

El aparato electroquímico de esta solicitud no está particularmente limitado, y puede ser cualquier aparato donde tengan lugar reacciones electroquímicas. En algunas realizaciones, el aparato electroquímico puede incluir, pero no se limita a: una batería secundaria de metal de litio, una batería secundaria de iones de litio (una batería de iones de litio), una batería secundaria de polímero de litio, una batería secundaria de polímero de iones de litio o similares.

Esta solicitud proporciona además un aparato electrónico, que incluye el aparato electroquímico según las realizaciones de esta solicitud. El aparato electrónico tiene rendimiento de ciclo a alta temperatura y densidad de energía volumétrica excelentes.

El aparato electrónico de esta solicitud no está particularmente limitado, y puede ser cualquier aparato electrónico conocido usado en la técnica anterior. En algunas realizaciones, el aparato electrónico puede incluir, pero no se limita a: un ordenador portátil ligero, un ordenador con entrada tipo bolígrafo, un ordenador portátil, un reproductor de libros electrónicos, un teléfono portátil, una máquina de fax portátil, una fotocopidora portátil, una impresora portátil, unos auriculares estéreo para colocar en la cabeza, un grabador de vídeo, un televisor con pantalla de cristal líquido, un limpiador portátil, un reproductor de CD portátil, un minidisco, un transceptor, un cuaderno electrónico, una calculadora, una tarjeta de memoria, una grabadora portátil, una radio, una fuente de alimentación de respaldo, un motor, un automóvil, una motocicleta, una bicicleta asistida, una bicicleta, un aparato de iluminación, un juguete, una consola de juegos, un reloj, una herramienta eléctrica, una linterna, una cámara, una batería de almacenamiento doméstico grande o un condensador de iones de litio.

Un procedimiento de preparación del aparato electroquímico es de sentido común para un experto en la técnica, y no está particularmente limitado en esta solicitud. Por ejemplo, el aparato electroquímico puede fabricarse en el siguiente procedimiento: una placa de electrodo positivo y una placa de electrodo negativo se apilan con un separador entre las mismas, y se colocan en una carcasa después de operaciones tales como enrollado y plegado según sea necesario. En la carcasa se inyecta un electrolito líquido y luego se sella. El separador usado es el separador anterior proporcionado en esta solicitud. Además, si es necesario, se puede colocar un elemento de prevención de sobrecorriente, una placa guía y similares en la carcasa para evitar el aumento de presión, sobrecarga y descarga en el aparato electroquímico.

Esta solicitud proporciona una placa de electrodo positivo, un aparato electroquímico que contiene la placa de electrodo positivo y un aparato electrónico. La placa de electrodo positivo incluye un colector de corriente de electrodo positivo y una capa de material activo del electrodo positivo dispuesta sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo positivo, donde la capa de material activo del electrodo positivo incluye un primer material activo del electrodo positivo representado por la fórmula química (1) y un segundo material activo del electrodo positivo representado por la fórmula química (2): $\text{Li}_{1+x}\text{Na}_a\text{Co}_{1+y}\text{Al}_z\text{Mg}_p\text{Ti}_u\text{MvO}_{2+w}$ (1), y $\text{Li}_{2+r}\text{Na}_s\text{M}_{1+q}\text{O}_{2+t}$ (2). La placa de electrodo positivo que tiene el primer material activo del electrodo positivo y el segundo material activo del electrodo positivo en esta solicitud puede tener un efecto totalmente sinérgico entre el primer material activo del electrodo positivo y el segundo material activo del electrodo positivo, mejorando de manera efectiva el rendimiento de ciclo a alta temperatura y la densidad de energía del aparato electroquímico.

Breve descripción de los dibujos

Para describir más claramente las soluciones técnicas de esta solicitud, a continuación se describen brevemente los dibujos adjuntos necesarios para describir las realizaciones. Obviamente, los dibujos adjuntos de la siguiente descripción muestran simplemente algunas realizaciones de esta solicitud.

5 La FIG. 1 es un diagrama estructural esquemático de una placa de electrodo positivo según una realización de esta solicitud;

La FIG. 2 es un diagrama estructural esquemático de una placa de electrodo positivo según otra realización de esta solicitud;

10 La FIG. 3 es un diagrama estructural esquemático de una placa de electrodo positivo según otra realización más de esta solicitud;

La FIG. 4 es un diagrama estructural esquemático de una placa de electrodo positivo según otra realización más de esta solicitud; y

La FIG. 5 es un diagrama estructural esquemático de una placa de electrodo positivo según otra realización más de esta solicitud.

15 En las figuras: 10. colector de corriente del electrodo positivo; 20. capa de material activo del electrodo positivo; 21. primera capa de material activo del electrodo positivo; 22. segunda capa de material activo del electrodo positivo; 31. primera superficie; y 32. segunda superficie.

Descripción detallada

20 Para aclarar los objetivos, soluciones técnicas y ventajas de esta solicitud, a continuación se detalla más esta solicitud con referencia a los dibujos y realizaciones adjuntos. Obviamente, las realizaciones descritas son simplemente algunas, pero no todas, las realizaciones de esta solicitud. Todas las demás soluciones técnicas obtenidas por un experto en la técnica basándose en las realizaciones de esta solicitud entrarán dentro del alcance de protección de esta solicitud.

25 Cabe señalar que, en las realizaciones específicas de esta solicitud, se usa una batería secundaria de iones de litio como ejemplo de un aparato electroquímico para explicar esta solicitud, pero el aparato electroquímico de esta solicitud no se limita a la batería secundaria de iones de litio.

30 La FIG. 1 es un diagrama estructural esquemático de una placa de electrodo positivo según una realización de esta solicitud. Como se muestra en la FIG. 1, un colector de corriente de electrodo positivo 10 está recubierto con una capa de material activo del electrodo positivo 20 sobre una primera superficie 31 y una segunda superficie 32 en una dirección del espesor. Un primer material activo del electrodo positivo y un segundo material activo del electrodo positivo en la capa de material activo del electrodo positivo 20 se mezclan directamente de manera uniforme durante la preparación de la suspensión. La suspensión mezclada se aplica sobre la primera superficie 31 y la segunda superficie 32 del colector de corriente de electrodo positivo 10, o ciertamente, se puede aplicar solo sobre la primera superficie 31 o la segunda superficie 32, como se muestra en la FIG. 2. La FIG. 2 es un diagrama estructural esquemático de una placa de electrodo positivo según otra realización de esta solicitud. La capa de material activo del electrodo positivo 20 se aplica solo sobre la primera superficie 31 del colector de corriente del electrodo positivo 10 y no se aplica sobre la segunda superficie 32.

40 La FIG. 3 es un diagrama estructural esquemático de una placa de electrodo positivo según otra realización más de esta solicitud. Como se muestra en la FIG. 3, la capa de material activo del electrodo positivo 20 se aplica sobre parte de una superficie del colector de corriente del electrodo positivo 10. Por supuesto, la capa de material activo del electrodo positivo 20 puede aplicarse alternativamente sobre toda la superficie del colector de corriente del electrodo positivo 10.

45 La FIG. 4 y FIG. 5 son cada una un diagrama estructural esquemático de una placa de electrodo positivo según otra realización más de esta solicitud. Como se muestra en la FIG. 4 y FIG. 5, se preparan las suspensiones por separado del primer material activo del electrodo positivo y el segundo material activo del electrodo positivo en la capa de material activo del electrodo positivo 20, y las suspensiones resultantes se aplican secuencialmente sobre la primera superficie 31 y la segunda superficie 32 del colector de corriente del electrodo positivo 10. En estas dos realizaciones, la capa de material activo del electrodo positivo 20 incluye una primera capa de material activo del electrodo positivo 21 y una segunda capa de material activo del electrodo positivo 22. Como se muestra en la FIG. 4, la primera superficie 31/la segunda superficie 32 se recubre secuencialmente con la primera capa de material activo del electrodo positivo 21 y la segunda capa de material activo del electrodo positivo 22 en una dirección en la que la primera superficie 31/la segunda superficie 32 se extiende hacia fuera. Como se muestra en la FIG. 5, la primera superficie 31 se recubre secuencialmente con la primera capa de material activo del electrodo positivo 21 y la segunda capa de material activo del electrodo positivo 22 en una dirección en la que la primera superficie 31 se extiende hacia fuera, y la segunda superficie 32 se recubre secuencialmente con la segunda capa de material activo del electrodo positivo 22 y la primera

capa de material activo del electrodo positivo 21 en una dirección en la que la segunda superficie 32 se extiende hacia fuera.

Ejemplos

- 5 A continuación se detallan adicionalmente las realizaciones de esta solicitud usando ejemplos y ejemplos comparativos. Se realizaron varios ensayos y evaluaciones en los siguientes métodos. Además, a menos que se especifique lo contrario, "porcentaje" y "%" son una base de medición en masa.

Método y dispositivo de ensayo

Densidad compactada P de una placa de electrodo positivo

- 10 La densidad compactada P de la placa de electrodo positivo se calculó usando la fórmula: $P = m/V$. En la fórmula, m era la masa de la capa de material activo del electrodo positivo en una unidad de g, y v era un volumen de la capa de material activo del electrodo positivo en una unidad de cm^3 . El volumen v era un producto de un área Ar de la capa de material activo del electrodo positivo y un espesor de la capa de material activo del electrodo positivo.

Ensayo de Dv50 y Dv90 del material activo del electrodo positivo

- 15 Se usó un analizador láser de tamaño de partículas para ensayar el Dv50 y Dv90 de un primer material activo del electrodo positivo y un segundo material activo del electrodo positivo.

Ensayo de rendimiento de ciclo

- 20 A 45°C, una batería secundaria de iones de litio se cargó con corriente constante a 4.45 V a una velocidad de 1.5 C, se cargó con tensión constante a una corriente menor o igual a 0.05 C y después se descargó con corriente constante a 3.0 V a una velocidad de 1 C. Esto era un ciclo de carga-descarga. Se registró la capacidad de descarga de la batería secundaria de iones de litio para el primer ciclo.

La batería secundaria de iones de litio se cargó y descargó usando el método anterior, se registró una capacidad de descarga para cada ciclo hasta que la capacidad de descarga de la batería secundaria de iones de litio se degradó al 80% de la capacidad de descarga del primer ciclo, y se registró el número de ciclos de carga-descarga.

Ensayo de densidad de energía

- 25 A 25°C, una batería secundaria de iones de litio se cargó con corriente constante a 4.45 V a una velocidad de 0.2 C, se cargó con tensión constante a una corriente menor o igual a 0.05 C, se dejó reposar durante 30 minutos y después, se descargó con corriente constante a 3.0 V a una velocidad de 0.2 C. Se registraron una capacidad de descarga D_0 (Ah) y una plataforma de descarga P_0 (V) de la batería secundaria de iones de litio a una velocidad de 0.2 C. Se midió el volumen de la batería de iones de litio y se registró como V_0 (l). La densidad de energía de la batería secundaria de iones de litio se calculó de acuerdo con la siguiente fórmula: densidad de energía = $D_0 \times P_0 / m_0$, con una unidad de Wh/l.

Ensayo de capacidad de carga y descarga específica

"Preparación de una batería de botón"

- 35 Se mezclaron un material de suplemento de litio del electrodo positivo, un agente conductor negro de carbono conductor y un aglutinante poli(difluoruro de vinilideno) (PVDF) en una relación en masa de 90:5:5, con N-metilpirrolidona (NMP) añadida como disolvente, y la mezcla resultante se agitó para preparar una suspensión con un contenido de sólidos de 40%. La suspensión se aplicó con un raspador sobre un colector de corriente de lámina de aluminio para formar una capa de recubrimiento de 100 μm de espesor. La capa de recubrimiento se secó en un horno de secado al vacío durante 12 horas a 130°C, y después se cortó en una placa circular con un diámetro de 1 cm en un entorno seco usando una máquina punzonadora. Se usó una placa de metal de litio como contraelectrodo en una
- 40 caja de guantes, se seleccionó una membrana compuesta Ceglard como un separador y se añadió un electrolito líquido para ensamblar la batería de botón. El electrolito líquido era una solución orgánica obtenida mezclando carbonato de etileno (EC), carbonato de etilo y metilo (EMC) y carbonato de dietilo (DEC) en una relación en masa de 30:50:20. La concentración de una sal de litio en el electrolito líquido era de 1.15 mol/l.

"Ensayo de capacidad de carga específica"

- 45 Se usó el sistema LANHE CT2001A para realizar el ensayo de capacidad de carga específica en esta solicitud. La batería de botón que se iba a ensayar que contenía el material de suplemento de litio del electrodo positivo se dejó reposar durante 30 minutos en un entorno de $25 \pm 3^\circ\text{C}$, se cargó con corriente constante a una tensión de 4.4 V a 0.1 C (con una capacidad teórica en gramos de 400 mAh/g) y, a continuación, se cargó con tensión constante a una corriente de 0.025 C. Se registró la capacidad de carga.
- 50 Capacidad de carga específica de la batería de botón que contiene material de suplemento de litio del electrodo positivo = Capacidad de carga/masa del material de suplemento de litio del electrodo positivo.

"Ensayo de capacidad de descarga específica"

Se usó el sistema LANHE CT2001A para realizar el ensayo de capacidad de descarga específica en esta solicitud. La batería de botón que se iba a ensayar que contenía el material de suplemento de litio del electrodo positivo se dejó reposar durante 30 minutos en un entorno de $25 \pm 3^\circ\text{C}$, se cargó con corriente constante a una tensión de 4.4 V a 0.1 C (con una capacidad teórica en gramos de 400 mAh/g), se cargó con tensión constante a una corriente de 0.025 C, y se dejó reposar durante 5 minutos. La batería de botón se descargó a corriente constante a una tensión de corte de 2.5 V a 0.1 C y se registró una capacidad de descarga inicial. Capacidad de descarga específica de la batería de botón que contiene material de suplemento de litio del electrodo positivo = Capacidad de descarga/masa del material de suplemento de litio del electrodo positivo.

Ejemplo 1

"Preparación de una placa de electrodo positivo"

El primer material activo del electrodo positivo $\text{Li}_{0.998}\text{Na}_{0.002}\text{Co}_{0.976}\text{Al}_{0.021}\text{Mg}_{0.003}\text{Ti}_{0.001}\text{Y}_{0.001}\text{O}_2$, el segundo material activo del electrodo positivo $\text{Li}_{1.995}\text{Na}_{0.005}\text{NiO}_2$, un aglutinante PVDF y un agente conductor negro de carbono conductor se mezclaron en una relación de masa de 92.6:5.0:1.3:1.1, con un disolvente NMP añadido. La mezcla resultante se agitó a un sistema transparente uniforme al vacío para obtener una suspensión de electrodo positivo con un contenido de sólidos de 75%. La suspensión de electrodo positivo se aplicó uniformemente sobre un colector de corriente de electrodo positivo de lámina de aluminio con un espesor de 10 μm y se secó a 120°C para obtener la placa de electrodo positivo con un espesor de capa de recubrimiento de 110 μm . Una vez completadas las etapas anteriores, se completó el recubrimiento de una sola superficie de la placa de electrodo positivo. A continuación, se repitieron las etapas anteriores en la otra superficie de la placa de electrodo positivo para obtener la placa de electrodo positivo recubierta con materiales activos de electrodo positivo en ambas superficies. Una vez completado el recubrimiento, se realizó un prensado en frío y la placa de electrodo positivo se cortó a un tamaño de 74 mm x 867 mm y luego se soldó con lengüetas para su uso posterior.

"Preparación de una placa de electrodo negativo"

Un material activo de electrodo negativo: se mezclaron una mezcla de grafito y SiO (con una relación en masa de grafito a SiO de 4:1), un poli(ácido acrílico) (PAA) de aglutinante y negro de carbono conductor en una relación en masa de 95.7:3.2:1.1, con agua desionizada añadida como disolvente, para preparar una suspensión agitada uniformemente con un contenido de sólidos de 70%. La suspensión se aplicó uniformemente sobre un colector de corriente de lámina de cobre, se secó a 120°C y se prensó en frío para obtener la placa de electrodo negativo con una sola superficie recubierta con una capa de material activo, donde la capa de material activo del electrodo negativo tenía un espesor de 150 μm . Una vez completadas las etapas anteriores, se usó el mismo método para completar estas etapas en la parte posterior de la placa de electrodo negativo para obtener la placa de electrodo negativo con ambas superficies recubiertas. Una vez completado el recubrimiento, la placa de electrodo negativo se cortó a un tamaño de 76 mm x 851 mm y luego se soldó con lengüetas para su uso posterior.

"Preparación de un electrolito líquido"

En una atmósfera de argón seca, los disolventes orgánicos carbonato de etileno (EC), carbonato de etilo y metilo (EMC) y carbonato de dietilo (DEC) se mezclaron en una relación en masa de EC:EMC:DEC = 1:1:1 para obtener una solución orgánica, y luego se añadió una sal de litio el hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) a los disolventes orgánicos para su disolución y mezcla uniforme, para obtener el electrolito líquido con una concentración de sal de litio de 1 mol/l.

"Preparación de un separador"

Se usó una película de polipropileno (PP) (proporcionada por Celgard) con un espesor de 14 μm .

"Preparación de una batería de iones de litio"

El electrodo positivo, el separador y el electrodo negativo preparados anteriormente se apilaron en orden, de modo que el separador se intercaló entre los electrodos positivo y negativo para la separación, y se enrolló para obtener un conjunto de electrodos. El conjunto de electrodos se puso en una bolsa de envasado de película de aluminio-plástico, y se deshidrató a 80°C y se inyectó el electrolito líquido preparado. La batería de iones de litio se obtuvo después de procedimientos tales como envasado al vacío, reposo, formación y conformado. En el ejemplo 2, ejemplo 3, ejemplo 4, ejemplo 5, ejemplo 6, ejemplo 7, ejemplo 8, ejemplo 9, ejemplo 10, ejemplo 11, ejemplo 12 y ejemplo 13, las etapas de preparación en "Preparación de una placa de electrodo positivo", "Preparación de una placa de electrodo negativo", "Preparación de un electrolito líquido", "Preparación de un separador" y "Preparación de una batería de iones de litio" son las mismas que las del ejemplo 1. La tabla 1 muestra los cambios en los parámetros de preparación relacionados.

Tabla 1

	Primer material activo del electrodo positivo	Segundo material activo del electrodo positivo	Relación en masa del primer material activo del electrodo positivo, segundo material activo del electrodo positivo, aglutinante y agente conductor	Densidad compactada de la placa de electrodo positivo (g/cm ³)
Ejemplo 1	Li _{0.998} Na _{0.002} Co _{0.976} Al _{0.021} Mg _{0.003} Ti _{0.001} Y _{0.001} O ₂	Li _{1.995} Na _{0.005} NiO ₂	92.6:5.0:1.3:1.1	4.15
Ejemplo 2	Li _{0.998} Na _{0.002} Co _{0.976} Al _{0.021} Mg _{0.003} Ti _{0.001} Y _{0.001} O ₂	Li _{1.995} Na _{0.005} NiO ₂	95.6:2.0:1.3:1.1	4.15
Ejemplo 3	Li _{0.998} Na _{0.002} Co _{0.976} Al _{0.021} Mg _{0.003} Ti _{0.001} Y _{0.001} O ₂	Li _{1.995} Na _{0.005} NiO ₂	87.6:10:1.3:1.1	4.15
Ejemplo 4	Li _{0.998} Na _{0.002} Co _{0.976} Al _{0.021} Mg _{0.003} Ti _{0.001} Y _{0.001} O ₂	Li _{1.995} Na _{0.005} NiO ₂	92.6:5.0:1.3:1.1	4.05
Ejemplo 5	Li _{0.998} Na _{0.002} Co _{0.976} Al _{0.021} Mg _{0.003} Ti _{0.001} Y _{0.001} O ₂	Li _{1.995} Na _{0.005} NiO ₂	92.6:5.0:1.3:1.1	4.28
Ejemplo 6	Li _{0.999} Na _{0.001} Co _{0.966} Al _{0.031} Mg _{0.005} Ti _{0.001} Y _{0.001} Zr _{0.001} O ₂	Li _{1.995} Na _{0.005} NiO ₂	92.6:5.0:1.3:1.1	4.15
Ejemplo 7	Li _{1.02} Na _{0.003} Co _{0.959} Al _{0.025} Mg _{0.004} Ti _{0.001} La _{0.001} O _{1.99}	Li _{1.995} Na _{0.005} NiO ₂	92.6:5.0:1.3:1.1	4.15
Ejemplo 8	Li _{0.998} Na _{0.002} Co _{0.976} Al _{0.021} Mg _{0.003} Ti _{0.001} Y _{0.001} O ₂	Li _{2.159} Na _{0.001} Ni _{0.46} Cu _{0.46} O ₂	92.6:5.0:1.3:1.1	4.15
Ejemplo 9	Li _{0.998} Na _{0.002} Co _{0.976} Al _{0.021} Mg _{0.003} Ti _{0.001} Y _{0.001} O ₂	Li _{1.839} Na _{0.001} Mn _{1.08} O ₂	92.6:5.0:1.3:1.1	4.15
Ejemplo 10	Li _{0.998} Na _{0.002} Co _{0.976} Al _{0.021} Mg _{0.003} Ti _{0.001} Y _{0.001} O ₂	Li _{2.14} Na _{0.04} Fe _{0.95} O _{2.04}	92.6:5.0:1.3:1.1	4.15
Ejemplo 11	Li _{0.998} Na _{0.002} Co _{0.976} Al _{0.021} Mg _{0.003} Ti _{0.001} Y _{0.001} O ₂	Li _{1.91} Na _{0.03} Co _{1.05} O _{2.02}	92.6:5.0:1.3:1.1	4.15
Ejemplo 12	Li _{0.998} Na _{0.002} Co _{0.976} Al _{0.021} Mg _{0.003} Ti _{0.001} Y _{0.001} O ₂	Li _{2.09} Na _{0.01} Fe _{0.91} O _{1.96}	92.6:5.0:1.3:1.1	4.15
Ejemplo 13	Li _{0.998} Na _{0.002} Co _{0.976} Al _{0.021} Mg _{0.003} Ti _{0.001} Y _{0.001} O ₂	Li _{2.1} Na _{0.04} Fe _{0.91} O _{1.98}	92.6:5.0:1.3:1.1	4.15

5 En el ejemplo comparativo 1, ejemplo comparativo 2, ejemplo comparativo 3, ejemplo comparativo 4 y ejemplo comparativo 5, las etapas de preparación en "Preparación de una placa de electrodo positivo", "Preparación de una placa de electrodo negativo", "Preparación de un electrolito líquido", "Preparación de un separador" y "Preparación de una batería de iones de litio" son las mismas que las del ejemplo 1. La tabla 2 muestra los cambios en los parámetros de preparación relacionados.

Tabla 2

	Primer material activo del electrodo positivo	Segundo material activo del electrodo positivo	Relación en masa del primer material activo del electrodo positivo, segundo material activo del electrodo positivo, aglutinante y agente conductor	Densidad compactada de la placa de electrodo positivo (g/cm ³)
Ejemplo comparativo 1	LiCoO ₂	/	97.6:0:1.3:1.1	4.15
Ejemplo comparativo 2	/	Li ₂ NiO ₂	0:97.6:1.3:1.1	3.72
Ejemplo comparativo 3	LiCoO ₂	Li ₂ NiO ₂	92.6:5.0:1.3:1.1	4.15
Ejemplo comparativo 4	LiCoO ₂	Li ₂ CuO ₂	92.6:5.0:1.3:1.1	4.15
Ejemplo comparativo 5	LiCoO ₂	Li ₂ Ni _{0.5} Cu _{0.5} O ₂	92.6:5.0:1.3:1.1	4.15

Nota: "/" en la Tabla 2 significa que no hay parámetros de preparación correspondientes.

Tabla 3

	Primer material activo del electrodo positivo	Porcentaje en masa del primer material activo del electrodo positivo (%)	Segundo material activo del electrodo positivo	Porcentaje en masa del segundo material activo del electrodo positivo (%)	Densidad compactada de la placa de electrodo positivo (g/cm ³)	Número de ciclos a alta temperatura	Densidad de energía (Wh/l)
Ejemplo 1	Li _{0.998} Na _{0.002} Co _{0.976} Al _{0.021} Mg _{0.003} Ti _{0.001} Y _{0.001} O ₂	92.6	Li _{1.995} Na _{0.005} NiO ₂	5.0	4.15	729	778
Ejemplo 2	Li _{0.998} Na _{0.002} Co _{0.976} Al _{0.021} Mg _{0.003} Ti _{0.001} Y _{0.001} O ₂	95.6	Li _{1.995} Na _{0.005} NiO ₂	2.0	4.15	696	762
Ejemplo 3	Li _{0.998} Na _{0.002} Co _{0.976} Al _{0.021} Mg _{0.003} Ti _{0.001} Y _{0.001} O ₂	87.6	Li _{1.995} Na _{0.005} NiO ₂	10.0	4.15	675	741
Ejemplo 4	Li _{0.998} Na _{0.002} Co _{0.976} Al _{0.021} Mg _{0.003} Ti _{0.001} Y _{0.001} O ₂	92.6	Li _{1.995} Na _{0.005} NiO ₂	5.0	4.05	701	761
Ejemplo 5	Li _{0.998} Na _{0.002} Co _{0.976} Al _{0.021} Mg _{0.003} Ti _{0.001} Y _{0.001} O ₂	92.6	Li _{1.995} Na _{0.005} NiO ₂	5.0	4.28	712	801
Ejemplo 6	Li _{0.999} Na _{0.001} Co _{0.966} Al _{0.03} Mg _{0.005} Ti _{0.001} Y _{0.001} Zr _{0.001} O ₂	92.6	Li _{1.995} Na _{0.005} NiO ₂	5.0	4.15	718	777
Ejemplo 7	Li _{1.02} Na _{0.003} Co _{0.959} Al _{0.025} Mg _{0.004} Ti _{0.001} La _{0.001} O _{1.99}	92.6	Li _{1.995} Na _{0.005} NiO ₂	5.0	4.15	731	779
Ejemplo 8	Li _{0.998} Na _{0.002} Co _{0.976} Al _{0.021} Mg _{0.003} Ti _{0.001} Y _{0.001} O ₂	92.6	Li _{2.159} Na _{0.001} Ni _{0.46} Cu _{0.46} O ₂	5.0	4.15	719	778
Ejemplo 9	Li _{0.998} Na _{0.002} Co _{0.976} Al _{0.021} Mg _{0.003} Ti _{0.001} Y _{0.001} O ₂	92.6	Li _{1.839} Na _{0.001} Mn _{1.08} O ₂	5.0	4.15	692	776
Ejemplo 10	Li _{0.998} Na _{0.002} Co _{0.976} Al _{0.021} Mg _{0.003} Ti _{0.001} Y _{0.001} O ₂	92.6	Li _{2.14} Na _{0.04} Fe _{0.95} O _{2.04}	5.0	4.15	707	775

	Primer material activo del electrodo positivo	Porcentaje en masa del primer material activo del electrodo positivo (%)	Segundo material activo del electrodo positivo	Porcentaje en masa del segundo material activo del electrodo positivo (%)	Densidad compactada de la placa de electrodo positivo (g/cm ³)	Número de ciclos a alta temperatura	Densidad de energía (Wh/l)
Ejemplo 11	$\text{Li}_{0.998}\text{Na}_{0.002}\text{Co}_{0.976}\text{Al}_{0.021}\text{Mg}_{0.003}\text{Ti}_{0.001}\text{Y}_{0.001}\text{O}_2$	92.6	$\text{Li}_{1.91}\text{Na}_{0.03}\text{Co}_{1.05}\text{O}_{2.02}$	5.0	4.15	727	779
Ejemplo 12	$\text{Li}_{0.998}\text{Na}_{0.002}\text{Co}_{0.976}\text{Al}_{0.021}\text{Mg}_{0.003}\text{Ti}_{0.001}\text{Y}_{0.001}\text{O}_2$	92.6	$\text{Li}_{2.09}\text{Na}_{0.01}\text{Fe}_{0.91}\text{O}_{1.96}$	5.0	4.15	705	771
Ejemplo 13	$\text{Li}_{0.998}\text{Na}_{0.002}\text{Co}_{0.976}\text{Al}_{0.021}\text{Mg}_{0.003}\text{Ti}_{0.001}\text{Y}_{0.001}\text{O}_2$	92.6	$\text{Li}_{2.1}\text{Na}_{0.04}\text{Fe}_{0.91}\text{O}_{1.98}$	5.0	4.15	711	772
Ejemplo comparativo 1	LiCoO_2	97.6	/	/	4.15	405	740
Ejemplo comparativo 2	/	0	Li_2NiO_2	97.6	3.72	0	368
Ejemplo comparativo 3	LiCoO_2	92.6	Li_2NiO_2	5.0	4.15	416	767
Ejemplo comparativo 4	LiCoC_2	92.6	Li_2CuO_2	5.0	4.15	431	765
Ejemplo comparativo 5	LiCoC_2	92.6	$\text{Li}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_2$	5.0	4.15	425	767

Nota: "/" en la Tabla 3 significa que no hay parámetros de preparación correspondientes.

Del ejemplo 1, ejemplo 2, ejemplo 3, ejemplo 4, ejemplo 5, ejemplo 6, ejemplo 7, ejemplo 8, ejemplo 9, ejemplo 10, ejemplo 11, ejemplo 12, ejemplo 13, ejemplo comparativo 1, ejemplo comparativo 2, ejemplo comparativo 3, ejemplo comparativo 4 y ejemplo comparativo 5, se puede aprender que la batería de iones de litio que tenía el primer material activo del electrodo positivo y el segundo material activo del electrodo positivo en esta solicitud tenía un número significativamente mayor de ciclos a alta temperatura y excelente rendimiento de ciclo. El motivo puede ser el siguiente: el efecto sinérgico entre el primer material activo del electrodo positivo y el segundo material activo del electrodo positivo en esta solicitud podría expandir un canal de migración de iones de litio, mejorando así el rendimiento de ciclo a alta temperatura y la densidad de energía volumétrica de la batería secundaria de iones de litio. Sin embargo, la placa de electrodo positivo del ejemplo comparativo 1 tenía solo el primer material activo del electrodo positivo, LiCoO_2 , de una estructura en capas. La red cristalina del primer material activo del electrodo positivo tenía una alta densidad real, y la placa de electrodo positivo hecha del primer material activo del electrodo positivo tenía una alta densidad compactada. Sin embargo, la baja eficiencia coulombica inicial del electrodo negativo de grafito/ SiO dio como resultado una baja densidad de energía de la batería secundaria de iones de litio. La placa de electrodo positivo del ejemplo comparativo 2 tenía solo el segundo material activo del electrodo positivo, Li_2NiO_2 , que tenía una alta capacidad de carga específica inicial, pero una capacidad de descarga específica baja y una estabilidad de ciclos mala. Por lo tanto, la densidad de energía de la batería secundaria de iones de litio ensamblada usando la placa de electrodo positivo era bastante baja.

El porcentaje del primer material activo del electrodo positivo normalmente también afectaba al rendimiento de la batería secundaria de iones de litio. Del ejemplo 1, ejemplo 2 y ejemplo 3 se puede aprender que se podría obtener una batería secundaria de iones de litio con un rendimiento de ciclo a alta temperatura con la condición de que el porcentaje del primer material activo del electrodo positivo se mantuviera dentro del intervalo de esta solicitud.

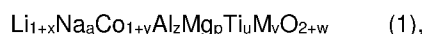
La densidad compactada del primer material activo del electrodo positivo normalmente también afectaba al rendimiento de la batería secundaria de iones de litio. Del ejemplo 1, ejemplo 4 y ejemplo 5 se puede aprender que, con la condición de que se usen el mismo primer material activo del electrodo positivo y el mismo segundo material activo del electrodo positivo, la batería secundaria de iones de litio preparada usando la placa de electrodo positivo que tiene densidad compactada dentro del intervalo de esta solicitud tenía un número significativamente mayor de ciclos a alta temperatura y un excelente rendimiento de ciclo.

Las descripciones anteriores son simplemente realizaciones preferidas de esta solicitud, pero no pretenden limitar esta aplicación.

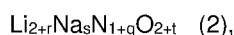
REIVINDICACIONES

1. Una placa de electrodo positivo, que comprende: un colector de corriente de electrodo positivo y una capa de material activo del electrodo positivo dispuesta sobre al menos una superficie del colector de corriente de electrodo positivo; caracterizado por que,

- 5 la capa de material activo del electrodo positivo comprende un primer material activo del electrodo positivo representado por la fórmula química (1) y un segundo material activo del electrodo positivo representado por la fórmula química (2):



- 10 en donde en la fórmula química (1), M comprende al menos uno de Zr, La o Y, $-0.1 < x < 0.1$, $0 < a < 0.005$, $-0.05 < y < 0.05$, $0.01 < z < 0.05$, $0.001 < p < 0.01$, $0 < u < 0.005$, $0 < v < 0.005$ y $-0.05 < w < 0.05$; y



en donde en la fórmula química (2), $-0.2 < r < 0.2$, $0 < s \leq 0.05$, $-0.1 < q < 0.1$, $-0.05 < t < 0.05$, y N comprende al menos uno de Ni, Cu, Mn, Fe o Co, y

- 15 en donde la relación en masa del primer material activo del electrodo positivo al segundo material activo del electrodo positivo varía de 4:1 a 200:1.

2. La placa de electrodo positivo según la reivindicación 1, caracterizada por que, $3.85 \text{ g/cm}^3 < P < 4.35 \text{ g/cm}^3$; P es una densidad compactada de la placa de electrodo positivo y se calcula usando la fórmula: $P = m/V$ en donde m es la masa de la capa de material activo del electrodo positivo y v es el volumen de la capa de material activo del electrodo positivo.

- 20 3. La placa de electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada por que, basándose en la masa total de la capa de material activo del electrodo positivo, el porcentaje en masa del primer material activo del electrodo positivo varía de 80% a 98.5%.

- 25 4. La placa de electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que, el Dv50 del primer material activo del electrodo positivo varía de $3 \mu\text{m}$ a $20 \mu\text{m}$, y el Dv90 del primer material activo del electrodo positivo varía de $12 \mu\text{m}$ a $45 \mu\text{m}$, determinándose el Dv50 y Dv90 usando un analizador láser del tamaño de partículas.

5. La placa de electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que, el Dv50 del segundo material activo del electrodo positivo va de $6 \mu\text{m}$ a $18 \mu\text{m}$, y el Dv90 del segundo material activo del electrodo positivo va de $15 \mu\text{m}$ a $32 \mu\text{m}$, determinándose el Dv50 y Dv90 usando un analizador láser del tamaño de partículas.

- 30 6. La placa de electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que, $X \geq 300 \text{ mAh/g}$, y $Y/X \leq 40\%$;

en donde X es una capacidad de carga específica inicial del segundo material activo del electrodo positivo, e Y es una capacidad de descarga específica inicial del segundo material activo del electrodo positivo, en donde la capacidad de carga específica inicial y la capacidad de descarga específica inicial se registraron usando un sistema LANHE CT2001A, de acuerdo con el procedimiento especificado en la descripción.

- 35 7. La placa de electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que, la placa de electrodo positivo satisface al menos una de las siguientes características:

(a) la densidad compactada P de la placa de electrodo positivo satisface: $4.05 \text{ g/cm}^3 < P < 4.30 \text{ g/cm}^3$;

- 40 (b) la relación en masa del primer material activo del electrodo positivo al segundo material activo del electrodo positivo varía de 9:1 a 100:1;

(c) basándose en la masa total de la capa de material activo del electrodo positivo, el porcentaje en masa del primer material activo del electrodo positivo varía de 85% a 98.5%;

(d) el Dv50 del primer material activo del electrodo positivo varía de $5 \mu\text{m}$ a $16 \mu\text{m}$, y el Dv90 del primer material activo del electrodo positivo varía de $18 \mu\text{m}$ a $40 \mu\text{m}$; o

- 45 (e) el Dv50 del segundo material activo del electrodo positivo varía de $10 \mu\text{m}$ a $16 \mu\text{m}$, y el Dv90 del segundo material activo del electrodo positivo varía de $18 \mu\text{m}$ a $30 \mu\text{m}$.

8. La placa de electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que, la capa de material activo del electrodo positivo comprende una primera capa de material activo del electrodo positivo y una segunda capa de material activo del electrodo positivo, la primera capa de material activo del electrodo positivo comprende el primer material activo del electrodo positivo y la segunda capa de material activo del electrodo positivo

- 50

comprende el segundo material activo del electrodo positivo.

9. Un aparato electroquímico, que comprende la placa de electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Un aparato electrónico, que comprende el aparato electroquímico según la reivindicación 9.

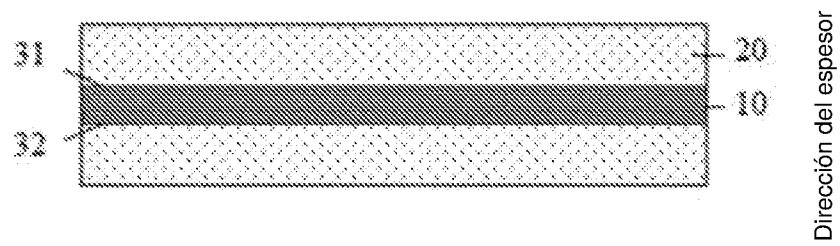


FIG. 1

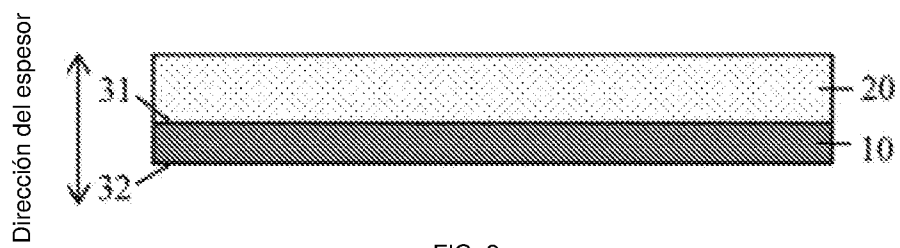


FIG. 2

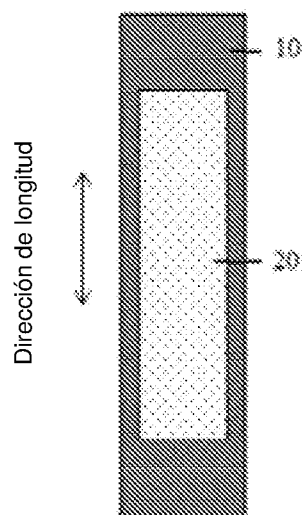


FIG. 3

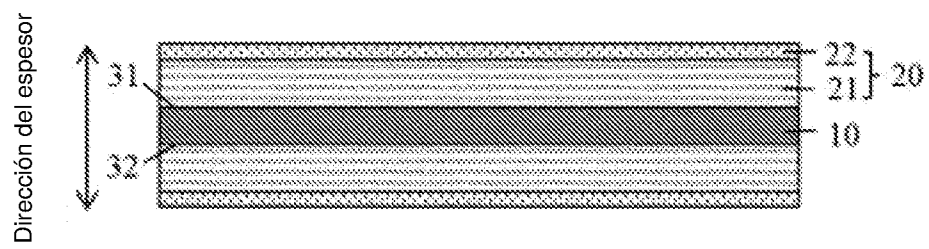


FIG. 4

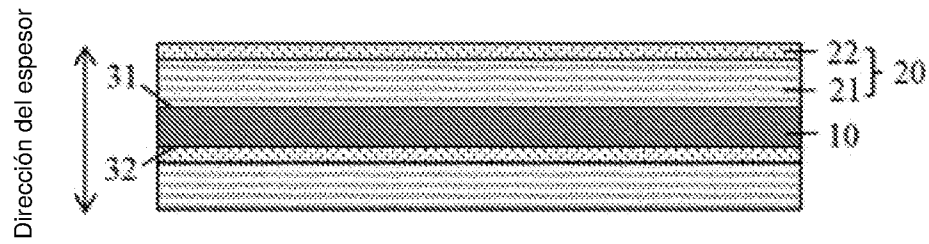


FIG. 5