

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 027 959**

51 Int. Cl.:

**H01M 10/0525** (2010.01)

**H01M 10/056** (2010.01)

**C07D 231/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.08.2022 PCT/KR2022/012370**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.02.2023 WO23022544**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.08.2022 E 22858781 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.04.2025 EP 4258408**

54 Título: **Disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio y batería secundaria de litio que incluye la misma**

30 Prioridad:

**20.08.2021 KR 20210110204**

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

**17.06.2025**

73 Titular/es:

**LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.00%)  
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu  
Seoul 07335, KR**

72 Inventor/es:

**PARK, SUNG GUK;  
LEE, CHUL HAENG;  
OH, JEONG WOO;  
PARK, BYUNG CHUN;  
KIM, HYUNG TAE y  
SEO, YOUNG MI**

74 Agente/Representante:

**QUIRÓS MARÍN, María**

ES 3 027 959 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

Disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio y batería secundaria de litio que incluye la misma

5 **Campo técnico**

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente coreana n.º 10-2021-0110204, presentada el 20 de agosto de 2021, en la Oficina de Propiedad Intelectual de Corea.

10 La presente invención se refiere a una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio y a una batería secundaria de litio que incluye la misma.

**Antecedentes de la técnica**

15 Una batería secundaria de litio se prepara generalmente mediante un método en el que, después de formarse un conjunto de electrodos interponiendo un separador entre un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo formado por un óxido de metal de transición que contiene litio, y un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo capaz de almacenar iones de litio, se inserta el conjunto de electrodos en una carcasa de batería, se inyecta en la misma una disolución de electrolito no acuoso, que se convierte en un medio para transferir los iones de litio, y luego se sella la carcasa de batería.

20 Las baterías secundarias de litio pueden miniaturizarse y tener una densidad de energía y una tensión de funcionamiento altas y, por tanto, se han aplicado a diversos campos tales como dispositivos móviles, productos electrónicos, y vehículos eléctricos. A medida que se diversifican los campos de aplicación de las baterías secundarias de litio, están aumentando gradualmente los requisitos de propiedades físicas y, en particular, está requiriéndose el desarrollo de baterías secundarias de litio que puedan accionarse de manera estable y que tengan características de vida útil larga incluso en condiciones de alta temperatura.

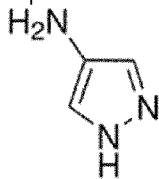
25 Mientras tanto, cuando la batería secundaria de litio se acciona en condiciones de alta tensión y/o alta temperatura, los aniones  $PF_6^-$  pueden descomponerse térmicamente a partir de una sal de litio tal como  $LiPF_6$  contenida en la disolución de electrolito para generar un ácido de Lewis tal como  $PF_5$ , que reacciona con la humedad para generar HF. Los productos de descomposición tales como  $PF_5$  y HF no sólo pueden destruir la película formada sobre la superficie del electrodo, sino que también pueden provocar la reacción de descomposición del disolvente orgánico, pueden reaccionar con el producto de descomposición del material activo de electrodo positivo para eluir iones de metal de transición, y los iones de metal de transición eluidos pueden electrodeponerse sobre el electrodo negativo para destruir la película formada sobre la superficie del electrodo negativo.

30 Si la reacción de descomposición de electrolito continúa en la película destruida tal como se describió anteriormente, se deteriora adicionalmente el rendimiento de la batería y, por tanto, está requiriéndose el desarrollo de una batería secundaria capaz de mantener un rendimiento excelente incluso en condiciones de alta tensión y alta temperatura.

35 El documento WO 2012/067102 A1 describe una batería secundaria no acuosa que comprende un electrolito no acuoso que comprende (A) un derivado de cicloalcano que tiene al menos un grupo alquil éter que contiene un enlace insaturado, y o bien (B) un compuesto de éter azacorona donde al menos uno de los átomos de nitrógeno contiene un enlace insaturado o bien (C) un compuesto heterocíclico que contiene nitrógeno. Como ejemplo específico de un compuesto (C) se menciona 4-amino-1,2-pirazol, es decir, el siguiente compuesto:

**Divulgación de la invención**50 **Problema técnico**

Un aspecto de la presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuoso, que puede eliminar eficazmente los productos de descomposición generados debido a una sal de litio al incluir un compuesto a base de

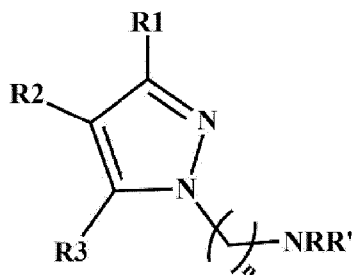


55 aminopirazol, y una batería secundaria de litio que incluye la misma.

**Solución técnica**

60 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una disolución de electrolito no acuoso que incluye: una sal de litio; un disolvente orgánico; y un compuesto representado por la fórmula 1 siguiente.

[Fórmula 1]



5 En la fórmula 1,

R y R' son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono,

10 R1 a R3 son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y  
n es un número entero de 1 a 10.

15 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye: un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo; un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo; un separador dispuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo; y la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio.

#### Efectos ventajosos

20 La disolución de electrolito no acuoso según la presente invención incluye un compuesto a base de aminopirazol, que puede suprimir eficazmente la generación de productos de descomposición al suprimir una reacción de descomposición de las sales de litio, evitando de ese modo la destrucción de una película de electrodo y la elución de metales de transición debido a los productos de descomposición. Además, a través de esto, en última instancia, puede proporcionarse una batería secundaria de litio que tiene propiedades electroquímicas mejoradas.

#### Mejor modo de llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle la presente invención.

30 En general, un anión incluido en una sal de litio tal como  $\text{LiPF}_6$ , que se usa ampliamente en una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio, forma productos de descomposición tales como fluoruro de hidrógeno (HF) y  $\text{PF}_5$  mediante descomposición térmica o humedad. Estos productos de descomposición tienen propiedades ácidas y deterioran la película o la superficie del electrodo en la batería.

35 Los metales de transición en el electrodo positivo se eluyen fácilmente en la disolución de electrolito debido a los productos de descomposición de la disolución de electrolito, los cambios estructurales del electrodo positivo debido a la carga y descarga repetidas, o similares, y los metales de transición eluidos vuelven a depositarse sobre el electrodo positivo para aumentar la resistencia del electrodo positivo. Además, cuando los metales de transición eluidos se mueven hacia el electrodo negativo a través de la disolución de electrolito, los metales de transición eluidos se electrodepositan sobre el electrodo negativo, provocando la destrucción de una película de interfase sólido-electrolito (SEI) y una reacción de descomposición de electrolito adicional, provocando de ese modo limitaciones tales como el consumo de iones litio y el aumento de la resistencia.

40 Además, cuando la batería se activa inicialmente, se forma una película protectora sobre cada uno del electrodo positivo y el electrodo negativo mediante una reacción de la disolución de electrolito, y cuando la película se vuelve inestable debido al motivo descrito anteriormente, se produce una descomposición de electrolito adicional durante la carga y descarga o la exposición a alta temperatura, promoviendo de ese modo la degradación de la batería y generando gas.

45 Con el fin de resolver las limitaciones anteriores, los presentes inventores han hallado que el compuesto representado por la fórmula 1 se incluye en la disolución de electrolito no acuoso y, por tanto, es posible reducir la reacción de descomposición de la disolución de electrolito y suprimir la elución de los metales de transición y la generación de gas. En particular, cuando el material activo de electrodo negativo a base de silicio se usa para garantizar una alta capacidad, la reacción de descomposición de la película de SEI por el material de ácido de Lewis generado por la descomposición de la disolución de electrolito puede intensificarse, y cuando se introduce el material activo de electrodo positivo a base de alto contenido de Ni, la estabilidad térmica puede deteriorarse rápidamente, y los presentes inventores han confirmado que esta limitación puede resolverse a través del

compuesto representado por la fórmula 1.

A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle cada componente que constituye la presente invención.

#### Disolución de electrolito no acuoso

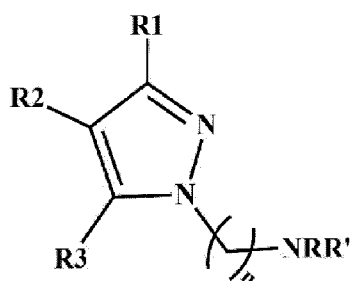
La presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, incluyendo la disolución de electrolito no acuoso una sal de litio, un disolvente orgánico, y un compuesto representado por la fórmula 1 siguiente.

A continuación en el presente documento, se describirá con detalle cada componente.

(1) Compuesto representado por la fórmula 1

La disolución de electrolito no acuoso de la presente invención incluye un compuesto representado por la fórmula 1 siguiente:

[Fórmula 1]



En la fórmula 1,

R y R' son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono,

R1 a R3 son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y

n es un número entero de 1 a 10.

El compuesto representado por la fórmula 1 puede actuar como base de Lewis porque los elementos de nitrógeno incluidos en los grupos pirazol y amina tienen pares de electrones no covalentes y no participan en la deslocalización. Por tanto, la reacción entre  $PF_5$  y la humedad puede suprimirse mediante una reacción de combinación con  $PF_5$  que es el producto de descomposición de la sal de litio y, por tanto, hay un efecto de supresión de la formación de HF.

El pirazolio, que es un catión de un líquido iónico usado convencionalmente como aditivo de electrolito, ya ha formado un enlace adicional para mostrar una propiedad catiónica y, por tanto, no hay grupo funcional capaz de unirse a  $PF_5$  y, por tanto, no es posible tener el mismo efecto que el compuesto representado por la fórmula 1 de la presente solicitud, pero existe la diferencia de que el compuesto representado por la fórmula 1 tiene un par de electrones no covalentes y, por tanto, puede unirse a  $PF_5$ .

En una realización de la presente invención, al menos uno de entre R1 a R3 en la fórmula 1 puede ser un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente un grupo metilo.

En una realización de la presente invención, R2 en la fórmula 1 puede ser un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente un grupo metilo.

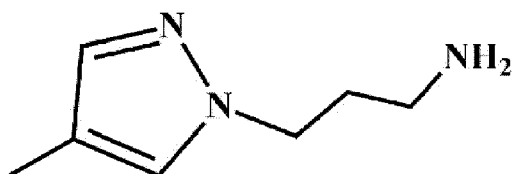
En una realización de la presente invención, cada uno de R1 y R3 en la fórmula 1 puede ser hidrógeno.

En una realización de la presente invención, cada uno de R y R' en la fórmula 1 puede ser hidrógeno.

En una realización de la presente invención, n en la fórmula 1 puede ser un número entero de 1 a 8, específicamente un número entero de 1 a 5, y más específicamente un número entero de 2 a 4.

En una realización de la presente invención, la fórmula 1 puede ser la fórmula 1a a continuación.

[Fórmula 1a]



5 En una realización de la presente invención, el compuesto representado por la fórmula 1a tiene una forma en la que un grupo amina está sustituido en N en el anillo y, por tanto, tiene la ventaja de mayor estabilidad en comparación con la estructura en la que un grupo funcional NH está presente en el anillo.

10 En una realización de la presente invención, la cantidad del compuesto representado por la fórmula 1 puede estar en un intervalo del 0,1 % en peso al 5 % en peso, preferiblemente del 0,1 % en peso al 1 % en peso, y más preferiblemente del 0,1 % en peso al 0,5 % en peso basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

15 Cuando la cantidad del compuesto representado por la fórmula 1 es del 0,1 % en peso o más, se suprime la descomposición de  $PF_5$  y, por tanto, puede mostrarse suficientemente el efecto de reducción de HF, cuando la cantidad es del 5 % en peso o menos, es preferible en cuanto a evitar los aumentos de resistencia inicial cuando se acciona la batería.

20 (2) Aditivo

La disolución de electrolito no acuoso de la presente invención puede incluir además opcionalmente los siguientes aditivos según sea necesario con el fin de evitar que la disolución de electrolito se descomponga provocando el colapso de un electrodo en un ambiente de alta tensión, o mejorar adicionalmente las características de descarga a alta tasa a baja temperatura, la estabilidad a alta temperatura, la protección frente a sobrecarga, y un efecto de supresión de hinchamiento de la batería a altas temperaturas.

25 El aditivo puede ser al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en un compuesto a base de carbonato cíclico, un compuesto a base de carbonato sustituido con halógeno, un compuesto a base de sulfona, un compuesto a base de sulfato, un compuesto a base de fosfato o a base de fosfito, un compuesto a base de borato, un compuesto a base de nitrilo, un compuesto a base de amina, un compuesto a base de silano, un compuesto a base de benceno, y un compuesto a base de sal de litio.

30 El compuesto a base de carbonato cíclico puede ser al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en carbonato de vinileno (VC) y carbonato de vinilileno (VEC), y específicamente puede ser carbonato de vinileno.

El compuesto a base de carbonato sustituido con halógeno puede ser carbonato de fluoroetileno (FEC).

35 El compuesto a base de sulfona es un material capaz de formar una película de interfase sólido-electrolito (SEI) estable sobre la superficie de un electrodo negativo mediante una reacción de reducción, y puede ser al menos un compuesto cualquiera seleccionado del grupo que consiste en 1,3-propanosulfona (PS), 1,4-butanosulfona, etenosulfona, 1,3-propenosulfona (PRS), 1,4-butenosulfona, y 1-metil-1,3-propenosulfona, y específicamente puede ser 1,3-propanosulfona (PS).

40 El compuesto a base de sulfato es un material capaz de formar una película de SEI estable que no se agrieta ni siquiera durante el almacenamiento a alta temperatura al descomponerse eléctricamente sobre la superficie de un electrodo negativo, y puede ser al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en sulfato de etileno (ESa), sulfato de trimetileno (TMS), o sulfato de metiltrimetileno (MTMS).

45 El compuesto a base de fosfato o el compuesto a base de fosfito puede ser al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en difluoro(bisoxalato)fosfato de litio, difluorofosfato de litio, tris(trimetilsilil)fosfato, tris(trimetilsilil)fosfito, tris(2,2,2-trifluoroetil)fosfato, y tris(trifluoroetil)fosfito.

El compuesto a base de borato puede ser tetrafenilborato de litio.

50 El compuesto a base de nitrilo puede ser al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en succinonitrilo (SN), adiponitrilo (ADN), acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, valerionitrilo, caprilonitrilo, heptanonitrilo, ciclopentanocarbonitrilo, ciclohexanocarbonitrilo, 2-fluorobenzonitrilo, 4-fluorobenzonitrilo, difluorobenzonitrilo, trifluorobenzonitrilo, fenilacetnitrilo, 2-fluorofenilacetnitrilo, 4-fluorofenilacetnitrilo, bis(2-cianoetil)éter de etilenglicol (ASA3), 1,3,6-hexanotricarbonitrilo (HTCN), 1,4-diciano-2-buteno (DCB), y 1,2,3-tris(2-cianoetil)propano

(TCEP).

El compuesto a base de amina puede ser al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en trietanolamina y etilendiamina, y el compuesto a base de silano puede ser tetravinilsilano.

El compuesto a base de benceno puede ser al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en monofluorobenceno, difluorobenceno, trifluorobenceno, y tetrafluorobenceno.

El compuesto a base de sal de litio es un compuesto diferente de la sal de litio incluida en la disolución de electrolito no acuoso, y puede ser al menos un compuesto cualquiera seleccionado del grupo que consiste en difluorofosfato de litio (LiDFP;  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ), bisoxalatoborato de litio (LiBOB;  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ), tetrafluoroborato de litio ( $\text{LiBF}_4$ ), y difluoro(bisoxalato)fosfato de litio (LiDFOP).

Preferiblemente, la disolución de electrolito no acuoso según una realización de la presente invención puede incluir además al menos un aditivo cualquiera seleccionado del grupo que consiste en carbonato de vinileno (VC), carbonato de viniletileno (VEC), carbonato de fluoroetileno (FEC), 1,3-propanosultona (PS), 1,3-propenosultona (PRS), sulfato de etileno (ESa), succinonitrilo (SN), adiponitrilo (ADN), bis(2-cianoetil)éter de etilenglicol (ASA3), 1,3,6-hexanotricarbonitrilo (HTCN), 1,4-diciano-2-buteno (DCB), 1,2,3-tris(2-cianoetil)propano (TCEP), difluorooxalatoborato de litio (LiODFB), tetrafluoroborato de litio ( $\text{LiBF}_4$ ), difluoro(bisoxalato)fosfato de litio (LiDFOP), y difluorofosfato de litio (LiDFP).

Más preferiblemente, la disolución de electrolito no acuoso según una realización de la presente invención puede incluir además al menos un aditivo cualquiera seleccionado del grupo que consiste en carbonato de vinileno (VC), 1,3-propanosultona (PS), sulfato de etileno (ESa), y difluorofosfato de litio (LiDFP). En este caso, se forman rápidamente películas sobre el electrodo positivo y el electrodo negativo para suprimir la descomposición del compuesto representado por la fórmula 1 de la presente invención y, por tanto, hay un efecto de aumento de la cantidad residual del compuesto capaz de unirse a  $\text{PF}_5$ .

Mientras tanto, la cantidad del aditivo puede estar en un intervalo del 0,1 % en peso al 10 % en peso, preferiblemente del 0,3 % en peso al 5 % en peso basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso. Cuando el contenido de aditivo está dentro del intervalo anterior, hay un efecto de supresión de reacciones secundarias a través de la formación de las películas sobre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

### (3) Disolvente orgánico

La disolución de electrolito no acuoso de la presente invención incluye un disolvente orgánico.

Como disolvente orgánico pueden usarse sin limitación diversos disolventes orgánicos usados normalmente en un electrolito de litio. Por ejemplo, el disolvente orgánico puede ser un disolvente a base de carbonato cíclico, un disolvente a base de carbonato lineal, un disolvente a base de éster lineal, un disolvente a base de éster cíclico, un disolvente a base de nitrilo, o una mezcla de los mismos, y puede incluir preferiblemente una mezcla de un disolvente a base de carbonato cíclico y un disolvente a base de carbonato lineal.

El disolvente a base de carbonato cíclico es un disolvente orgánico altamente viscoso que puede disociar bien la sal de litio en el electrolito debido a la alta permitividad, y puede ser al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno, y carbonato de vinileno, y puede incluir preferiblemente carbonato de etileno (EC) o carbonato de propileno (PC).

Además, el disolvente a base de carbonato lineal es un disolvente orgánico que tiene baja viscosidad y baja permitividad, y puede ser al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo, carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de metilpropilo, y carbonato de etilpropilo, y puede incluir preferiblemente carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de dimetilo (DMC), o carbonato de dietilo (DEC).

Con el fin de preparar un electrolito que tiene alta conductividad iónica, es deseable usar una mezcla del disolvente a base de carbonato cíclico y el disolvente a base de carbonato lineal como disolvente orgánico.

El disolvente a base de éster lineal puede incluir uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo, y propionato de butilo, y puede ser preferiblemente propionato de metilo, propionato de etilo, o propionato de propilo.

El disolvente a base de éster cíclico puede ser al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en  $\gamma$ -butirolactona,  $\gamma$ -valerolactona,  $\gamma$ -caprolactona,  $\sigma$ -valerolactona, y  $\epsilon$ -caprolactona.

El disolvente a base de nitrilo puede ser al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en

succinonitrilo, acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, valeronitrilo, caprilonitrilo, heptanonitrilo, ciclopentanocarbonitrilo, ciclohexanocarbonitrilo, 2-fluorobenzonitrilo, 4-fluorobenzonitrilo, difluorobenzonitrilo, trifluorobenzonitrilo, fenilacetoneitrilo, 2-fluorofenilacetoneitrilo y 4-fluorofenilacetoneitrilo, y puede ser preferiblemente succinonitrilo.

- 5 La parte restante, excepto las cantidades de los otros componentes excepto el disolvente orgánico, por ejemplo, el compuesto representado por la fórmula 1, el aditivo, y la sal de litio en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso puede ser en su totalidad disolventes orgánicos a menos que se indique lo contrario.

10 (4) Sal de litio

La disolución de electrolito no acuoso de la presente invención incluye una sal de litio.

15 Como sal de litio puede usarse sin limitación cualquier sal de litio usada normalmente en un electrolito para una batería secundaria de litio, y específicamente, la sal de litio puede incluir  $\text{Li}^+$  como catión, y puede incluir al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{AlO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{BC}_4\text{O}_8^-$ ,  $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{CHF}^-$ ,  $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$ ,  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ ,  $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ ,  $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ ,  $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ , y  $\text{SCN}^-$  como anión.

- 20 Específicamente, la sal de litio puede ser al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$  ( $\text{LiFSI}$ ),  $\text{LiTFSI}$ , bis(pentafluoroetanosulfonil)imida de litio ( $\text{LiBETI}$ ),  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ , bis(oxalato)borato de litio ( $\text{LiBOB}$ ), difluoro(oxalato)borato de litio ( $\text{LiFOB}$ ), difluoro(bisoxalato)fosfato de litio ( $\text{LiDFOP}$ ), tetrafluoro(oxalato)fosfato de litio ( $\text{LiTFOP}$ ), y fluoromalonato(difluoro)borato de litio ( $\text{LiFMDFB}$ ), y puede ser preferiblemente  $\text{LiPF}_6$ .

- 25 En una realización de la presente invención, la concentración de la sal de litio en la disolución orgánica no acuosa que contiene la sal de litio y el disolvente orgánico puede estar en un intervalo de 0,5 M a 4,0 M, preferiblemente de 0,5 M a 3,0 M, y más preferiblemente de 0,8 M a 2,0 M. Cuando la concentración de la sal de litio está dentro del intervalo anterior, se garantiza suficientemente el efecto de mejora del rendimiento a baja temperatura y las características de ciclo, y se evita que se aumenten excesivamente la viscosidad y la tensión superficial, obteniendo de ese modo una impregnabilidad de electrolito apropiada.

30 Batería secundaria de litio

- 35 A continuación, se describirá una batería secundaria de litio según la presente invención.

La batería secundaria de litio según la presente invención incluye un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo, un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y una disolución de electrolito no acuoso, y, en este caso, el electrolito no acuoso es la disolución de electrolito no acuoso según la presente invención. Dado que la disolución de electrolito no acuoso se ha descrito anteriormente, se omitirá una descripción de la misma y se describirán otros componentes a continuación.

40 (1) Electrodo positivo

- 45 El electrodo positivo según la presente invención puede incluir un material activo de electrodo positivo y puede prepararse recubriendo un colector de electrodo positivo con una suspensión de electrodo positivo que contiene el material activo de electrodo positivo, un aglutinante, un agente conductor, un disolvente, etc., y luego secando y laminando el colector de electrodo positivo recubierto.

- 50 El colector de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y, por ejemplo, puede usarse acero inoxidable; aluminio; níquel; titanio; carbono sinterizado; o aluminio o acero inoxidable cuya superficie se trata con carbono, níquel, titanio, plata, o similares.

- 55 El material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de intercalar y desintercalar litio de manera reversible, y puede ser al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en LCO ( $\text{LiCoO}_2$ ); LNO ( $\text{LiNiO}_2$ ); LMO ( $\text{LiMnO}_2$ );  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ;  $\text{LiCoPO}_4$ ; LFP ( $\text{LiFePO}_4$ ); y un óxido de metal de transición compuesto de litio que incluye níquel (Ni), cobalto (Co), y manganeso (Mn).

- 60 En una realización de la presente invención, el material activo de electrodo positivo puede tener una razón molar de níquel en el metal de transición del 70 % en mol o más, preferiblemente del 80 % en mol o más, y más preferiblemente del 85 % en mol o más.

- 65 En una realización de la presente invención, el óxido de metal de transición compuesto de litio puede ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en  $\text{LiNiCoMnO}_2$ ;  $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M}^1_y\text{M}^2_z\text{O}_2$  ( $\text{M}^1$  y  $\text{M}^2$  son cada uno

independientemente uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Mg, y Mo, y x, y, y z son cada uno independientemente una fracción atómica de elementos de composición de óxido, y  $0 \leq x < 0,5$ ,  $0 \leq y < 0,5$ ,  $0 \leq z < 0,5$ , y  $x+y+z=1$ ); y un compuesto representado por la fórmula 2 siguiente.

5 Específicamente, el material activo de electrodo positivo puede incluir un óxido de metal de transición compuesto de litio representado por la fórmula 2 siguiente:

[Fórmula 2]

10  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d)\text{O}_2$

En la fórmula 2,

15 M es al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, y Mo,

1+x, a, b, c, y d son cada uno independientemente una fracción atómica de elementos, y

20  $-0,2 \leq x \leq 0,2$ ,  $0,50 \leq a < 1$ ,  $0 < b \leq 0,3$ ,  $0 < c \leq 0,3$ ,  $0 \leq d \leq 0,1$ , y  $a+b+c+d=1$ .

1+x anterior representa una razón molar de litio en un óxido de metal de transición compuesto de litio, y x puede satisfacer  $-0,1 \leq x \leq 0,2$ , o  $0 \leq x \leq 0,2$ . Cuando la razón molar de litio satisface el intervalo anterior, la estructura cristalina del óxido de metal de transición compuesto de litio puede formarse de manera estable.

25 a anterior representa una razón molar de níquel entre todos los metales excluyendo litio en el óxido de metal de transición compuesto de litio, y puede satisfacer  $0,60 \leq a < 1$ ,  $0,70 \leq a < 1$ ,  $0,80 \leq a < 1$ , o  $0,85 \leq a < 1$ . Cuando la razón molar de níquel satisface el intervalo anterior, puede mostrarse alta densidad de energía y puede lograrse alta capacidad.

30 b anterior representa una razón molar de cobalto entre todos los metales excluyendo litio en el óxido de metal de transición compuesto de litio, y puede satisfacer  $0 < b \leq 0,25$ ,  $0 < b \leq 0,20$ ,  $0 < b \leq 0,15$ , o  $0 < b \leq 0,10$ . Cuando la razón molar de cobalto satisface el intervalo anterior, pueden lograrse buenas características de resistencia y características de rendimiento.

35 c anterior representa una razón molar de manganeso entre todos los metales excluyendo litio en el óxido de metal de transición compuesto de litio, y puede satisfacer  $0 < c \leq 0,25$ ,  $0 < c \leq 0,20$ ,  $0 < c \leq 0,15$ , o  $0 < c \leq 0,10$ . Cuando la razón molar de manganeso satisface el intervalo anterior, se muestra una excelente estabilidad estructural del material activo de electrodo positivo.

40 En una realización de la presente invención, el óxido de metal de transición compuesto de litio puede incluir al menos un elemento dopante seleccionado del grupo que consiste en W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, y Mo. Dicho de otro modo, d anterior que representa la razón molar del elemento dopante en todos los metales excluyendo litio en el óxido de metal de transición compuesto de litio puede satisfacer  $0 < d \leq 0,10$ ,  $0 < d \leq 0,08$ ,  $0 < d \leq 0,05$ , o  $0 < d \leq 0,03$ .

45 Más específicamente, el óxido de metal de transición compuesto de litio puede ser al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,7}\text{Mn}_{0,15}\text{Co}_{0,15})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$ , y  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,03}\text{Co}_{0,06}\text{Al}_{0,01})\text{O}_2$ .

50 El material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso, específicamente del 90 % en peso al 99 % en peso basándose en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo. En este caso, cuando la cantidad del material activo de electrodo positivo es del 80 % en peso o menos, dado que se reduce la densidad de energética, puede reducirse la capacidad.

55 El aglutinante es un componente que ayuda en la unión entre el material activo y el agente conductor y en la unión con el colector de corriente, y puede añadirse habitualmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basándose en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo. Ejemplos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un monómero de etileno-propileno-dieno, un monómero de etileno-propileno-dieno sulfonado, un caucho de estireno-butadieno, un caucho fluorado, o diversos copolímeros de los mismos.

Además, el agente conductor es un material que proporciona conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y puede añadirse en una cantidad del 0,5 % en peso al 20 % en peso basándose en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo.

65 Por ejemplo, el agente conductor puede ser al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en negro

de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, o negro térmico; polvo de grafito tal como grafito natural, grafito artificial, o grafito; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras de metal; polvo conductor tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio, o polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc o fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; o un material conductor tal como derivados de polifenileno.

Además, el disolvente de la suspensión de electrodo positivo puede incluir un disolvente orgánico, tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP), y puede usarse en una cantidad de modo que se obtenga la viscosidad deseable cuando se incluyen el material activo de electrodo positivo, el aglutinante, y el agente conductor. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad de modo que la concentración del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo que contiene el material activo de electrodo positivo, el aglutinante, y el agente conductor sea del 40 % en peso al 90 % en peso, preferiblemente del 50 % en peso al 80 % en peso.

## (2) Electrodo negativo

El electrodo negativo según la presente invención puede incluir un material activo de electrodo negativo y puede prepararse recubriendo un colector de electrodo negativo con una suspensión de electrodo negativo que contiene el material activo de electrodo negativo, un aglutinante, un agente conductor, un disolvente, etc., y luego secando y laminando el colector de electrodo negativo recubierto.

El colector de electrodo negativo tiene generalmente un grosor de 3  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$ . El colector de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y, por ejemplo, puede usarse cobre; acero inoxidable; aluminio; níquel; titanio; carbono sinterizado; cobre o acero inoxidable cuya superficie se trata con uno de carbono, níquel, titanio, plata, o similares; una aleación de aluminio-cadmio, o similares. Además, de manera similar al colector de electrodo positivo, el colector de electrodo negativo puede tener rugosidad superficial final para mejorar la fuerza de unión con el material activo de electrodo negativo, y el colector de electrodo negativo puede usarse en diversas formas tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, y un cuerpo de material textil no tejido.

En una realización de la presente invención, el material activo de electrodo negativo puede incluir un material a base de silicio, y el material a base de silicio puede ser al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en Si,  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ), y una aleación de Si-Y (Y es un elemento seleccionado de entre un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un elemento del grupo 13, un elemento del grupo 14, un metal de transición, un elemento de tierras raras, y una combinación de los mismos, y no puede ser Si), y preferiblemente  $\text{SiO}$ .

La capacidad del material activo de electrodo negativo a base de silicio es aproximadamente 10 veces mayor que la del grafito y, por tanto, se reduce la carga de masa ( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), mejorando de ese modo el rendimiento de carga rápida de la batería. Sin embargo, existe una limitación en el sentido de que la tasa de pérdida de iones de litio debido a la reacción irreversible es alta y el cambio de volumen es grande, afectando de ese modo de manera adversa a la vida útil, y esta limitación puede resolverse aplicando la disolución de electrolito no acuoso descrita anteriormente. Sin embargo, un electrodo negativo que contiene el material activo de electrodo negativo a base de silicio contiene más componentes ricos en oxígeno (ricos en O) en la película de SEI que un electrodo negativo de grafito, y la película de SEI que contiene los componentes ricos en O tiende a descomponerse más fácilmente cuando está presente un ácido de Lewis, tal como HF o  $\text{PF}_5$ , en el electrolito. Por tanto, con respecto al electrodo negativo que contiene el material activo de electrodo negativo a base de silicio, existe la necesidad de suprimir la formación del ácido de Lewis, tal como HF y  $\text{PF}_5$ , o eliminar el ácido de Lewis formado con el fin de mantener de manera estable la película de SEI. Dado que la disolución de electrolito no acuoso según la presente invención incluye el compuesto representado por la fórmula 1, que puede suprimir la generación de ácido de Lewis o eliminar el ácido de Lewis generado, es posible resolver eficazmente la limitación de la descomposición de la película de SEI concomitante al uso del electrodo negativo que contiene el material activo a base de silicio.

En una realización de la presente invención, el material a base de silicio puede incluirse en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso, preferiblemente del 5 % en peso al 15 % en peso basándose en el peso total del material activo de electrodo negativo. Cuando el material a base de silicio se incluye en el intervalo anterior, hay un efecto de aumento de la capacidad del electrodo negativo y de mejora del rendimiento de carga rápida.

El material activo de electrodo negativo de la presente invención puede incluir además un material a base de carbono; un metal o una aleación de litio y el metal; un óxido compuesto de metal; un material que puede estar dopado y no dopado con litio; un metal de litio; y un óxido de metal de transición además del material a base de silicio.

Como material a base de carbono, puede usarse sin limitación particular un material activo de electrodo negativo a base de carbono usado generalmente en una batería secundaria de iones de litio, y como ejemplo típico, puede usarse carbono cristalino, carbono amorfo, o una mezcla de los mismos. Los ejemplos del carbono cristalino pueden incluir grafito tal como grafito natural o grafito artificial irregular, plano, escamoso, esférico, o fibroso, y los ejemplos

del carbono amorfo pueden incluir carbono blando (carbono sinterizado a baja temperatura) o carbono duro, carburo de brea de mesofase, coques sinterizados, o similares.

5 Como metal o aleación de litio y el metal, puede usarse un metal seleccionado del grupo que consiste en Cu, Ni, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al, y Sn, o una aleación de litio y el metal.

10 Como óxido compuesto de metal, puede usarse al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en PbO, PbO<sub>2</sub>, Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, GeO, GeO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Li<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 1), Li<sub>x</sub>WO<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 1), y Sn<sub>x</sub>Me<sub>1-x</sub>Me'<sub>y</sub>O<sub>z</sub> (donde: Me es Mn, Fe, Pb, o Ge; Me' es Al, B, P, Si, elementos de los grupos I, II y III de la tabla periódica, o halógeno; 0 < x ≤ 1; 1 ≤ y ≤ 3; y 1 ≤ z ≤ 8).

15 El material que puede estar dopado y no dopado con litio puede incluir Sn, SnO<sub>2</sub>, Sn-Y (en donde Y anterior es un elemento seleccionado del grupo que consiste en un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un elemento del grupo 13, un elemento del grupo 14, un metal de transición, un elemento de tierras raras, y una combinación de los mismos, y no es Sn), o similares.

20 En Si-Y y Sn-Y anteriores, el elemento Y puede ser al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db (dubnio), Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, y Po.

Los ejemplos del óxido de metal de transición pueden incluir óxido compuesto de titanio que contiene litio (LTO), óxido de vanadio, óxido de litio-vanadio, o similares.

25 El material activo de electrodo negativo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso basándose en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo negativo.

30 El aglutinante es un componente que ayuda en la unión entre el agente conductor, el material activo, y el colector de corriente, y se añade habitualmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basándose en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo negativo. Los ejemplos del aglutinante pueden incluir poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vínicico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un monómero de etileno-propileno-dieno, un monómero de etileno-propileno-dieno sulfonado, un caucho de estireno-butadieno, un caucho fluorado, diversos copolímeros de los mismos, o similares.

35 El agente conductor es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad del material activo de electrodo negativo, y puede añadirse en una cantidad del 0,5 % en peso al 20 % en peso basándose en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo negativo. El agente conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y, por ejemplo, puede ser al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de horno, o negro térmico; polvo de grafito tal como grafito natural, grafito artificial, o grafito; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras de metal; polvo conductor tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio, o polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc o fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; o un material conductor tal como derivados de polifenileno.

45 El disolvente de la suspensión de electrodo negativo puede incluir agua; o un disolvente orgánico, tal como NMP o alcohol, y puede usarse en una cantidad de modo que se obtenga la viscosidad deseable cuando se incluyen el material activo de electrodo negativo, el aglutinante, el agente conductor, y similares. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad de modo que la concentración del contenido de sólidos en la suspensión que incluye el material activo de electrodo negativo, el aglutinante, y el agente conductor sea del 30 % en peso al 80 % en peso, preferiblemente del 40 % en peso al 70 % en peso.

### (3) Separador

55 La batería secundaria de litio según la presente invención incluye un separador entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

60 El separador separa el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporciona una trayectoria de movimiento de iones de litio, y como separador puede usarse sin limitación particular cualquier separador siempre que se use normalmente en una batería secundaria de litio, y particularmente, es preferible un separador que tenga excelente humectabilidad del electrolito y excelente estabilidad, así como baja resistencia a la transferencia de iones de electrolito.

65 Específicamente, como separador puede usarse una película polimérica porosa, por ejemplo, una película polimérica porosa preparada a partir de un polímero a base de poliolefina, tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno, y un copolímero de

5 etileno/metacrilato; o una estructura laminada que tiene dos o más capas de los mismos. Además, puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado por fibras de poli(tereftalato de etileno) o fibras de vidrio de alto punto de fusión. Además, puede usarse un separador recubierto que incluye un componente cerámico o un material polimérico para garantizar la resistencia al calor o la resistencia mecánica, y puede usarse el separador que tiene una estructura monocapa o multicapa.

10 La batería secundaria de litio según la presente invención tal como se describió anteriormente puede ser útil para dispositivos portátiles, tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles, y cámaras digitales, coches eléctricos tales como vehículos híbridos eléctricos (HEV), y similares.

15 Por tanto, según otra realización de la presente invención, se proporcionan un módulo de batería que incluye la batería secundaria de litio como celda unitaria y un bloque de baterías que incluye el módulo de batería.

20 El módulo de batería o el bloque de baterías puede usarse como fuente de alimentación de al menos un dispositivo de tamaño mediano y grande de una herramienta eléctrica; coches eléctricos incluyendo un vehículo eléctrico (EV), un vehículo híbrido eléctrico, y un vehículo híbrido eléctrico enchufable (PHEV); y un sistema de almacenamiento de energía.

25 La forma de la batería secundaria de litio de la presente invención no está particularmente limitada, pero puede usarse un tipo cilíndrico que usa una lata, un tipo prismático, un tipo bolsa, un tipo botón, o similares.

30 La batería secundaria de litio según la presente invención no sólo puede usarse en una celda de batería que se usa como fuente de alimentación de un dispositivo pequeño, sino que también puede usarse preferiblemente como celda unitaria en un módulo de batería de tamaño mediano y grande que incluye una pluralidad de celdas de batería.

35 A continuación en el presente documento, se describirá con detalle la presente invención con referencia a ejemplos específicos.

### 30 Modo de llevar a cabo la invención

#### 35 <Ejemplos>

#### 40 Ejemplo 1.

45 (Preparación de disolución de electrolito no acuoso)

50 Se preparó una disolución orgánica no acuosa mezclando carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilmetilo (EMC) en una razón en volumen de 30:70 y luego disolviendo  $\text{LiPF}_6$  en la mezcla para tener una concentración de 1,0 M. Se preparó una disolución de electrolito no acuoso (100 % en peso) mezclando el 0,5 % en peso del compuesto representado por la fórmula 1a y siendo el resto la disolución orgánica no acuosa.

(Preparación de batería secundaria de litio)

45 Se añadieron  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,03}\text{Co}_{0,06}\text{Al}_{0,01})\text{O}_2$  como material activo de electrodo positivo, un agente conductor (negro de carbono), y un aglutinante (poli(fluoruro de vinilideno)) a N-metil-2-pirrolidona (NMP) en una razón en peso de 97,6:0,8:1,6 para preparar una suspensión de electrodo positivo (contenido de sólidos: 60 % en peso). Se recubrió una película delgada de aluminio (Al) de 13,5  $\mu\text{m}$  de grosor, como colector de electrodo positivo, con la suspensión de electrodo positivo, se secó, y luego se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo.

50 Se añadieron un material activo de electrodo negativo (razón en peso de grafito:SiO=90,0:10,0), un aglutinante (SBR-CMC), y un agente conductor (negro de carbono) en una razón en peso de 97,6:0,8:1,6 a agua, que es un disolvente, para preparar una suspensión de electrodo negativo (contenido de sólidos: 60 % en peso). Se recubrió una película delgada de cobre (Cu) de 6  $\mu\text{m}$  de grosor, como colector de electrodo negativo, con la suspensión de electrodo negativo, se secó, y luego se prensó con rodillo para preparar un electrodo negativo.

55 Se preparó un conjunto de electrodos apilando secuencialmente el electrodo positivo, un separador poroso a base de poliolefina recubierto con partículas inorgánicas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), y el electrodo negativo.

60 Se alojó el conjunto de electrodos en una carcasa de batería de tipo bolsa, y se inyectó en la misma la disolución de electrolito no acuoso preparada para preparar una batería secundaria de litio.

#### Ejemplo 2.

65 Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se cambia la cantidad del compuesto representado por la fórmula 1a al 0,3 % en peso y se añade adicionalmente el 0,5 % en peso de carbonato de vinileno (VC) en la preparación de la disolución de electrolito no acuoso.

Ejemplo comparativo 1.

5 Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se añadió el compuesto representado por la fórmula 1a en la preparación de la disolución de electrolito no acuoso.

Ejemplo comparativo 2.

10 Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto porque no se añadió el compuesto representado por la fórmula 1a en la preparación de la disolución de electrolito no acuoso.

<Ejemplo experimental 1: Medición del contenido de HF después del almacenamiento a alta temperatura>

15 Después de dejarse las disoluciones de electrolito no acuoso preparadas en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 a 60 °C durante 4 semanas, se midió el contenido de fluoruro de hidrógeno (HF) en las disoluciones de electrolito en ppm mediante valoración por neutralización ácido-base. Se usó Metrohm 785 DMP Titrino como equipo de medición, y se usó 0,1 N de disolución patrón de hidróxido de sodio como muestra de valoración. Específicamente, después de inyectarse aproximadamente 100 ml de agua destilada terciaria fría en un vaso de precipitados de 250 ml que tenía una barra magnética, se colocó el vaso de precipitados en un baño de hielo, se esperó hasta que alcanzó 3 °C, y luego, cuando alcanzó 3 °C, se sumergieron un electrodo y un tubo de dosificación en el vaso de precipitados y se agitó. Después de añadir cada una de las disoluciones de electrolito no acuoso del ejemplo 1 y del ejemplo comparativo 1 en el estado de agitación, se introdujo el peso exacto de la muestra para iniciar la valoración, y la concentración de HF medida a través de la valoración se muestra en la tabla 1 a continuación.

25 [Tabla 1]

	HF después del almacenamiento a alta temperatura (ppm)
Ejemplo 1	4,43
Ejemplo comparativo 1	67,1

30 A partir de los resultados de la tabla 1, puede confirmarse que la concentración de HF en la disolución de electrolito no acuoso del ejemplo 1 que incluye el compuesto representado por la fórmula 1a fue menor que aquella en la disolución de electrolito no acuoso del ejemplo comparativo 1 que no incluye el compuesto representado por la fórmula 1a. Es decir, puede observarse que el compuesto representado por la fórmula 1a de la presente solicitud suprime la reacción de descomposición de la sal de litio en la disolución de electrolito de modo que se reduce la concentración de HF, que es el producto de descomposición.

35 <Ejemplo experimental 2: Evaluación del almacenamiento a alta temperatura>

Después de activar cada una de las baterías secundarias de litio preparadas en el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 2 a una CC de 0,1 C, se realizó desgasificación.

40 Posteriormente, se cargó cada batería secundaria a una CC de 0,33 C hasta 4,20 V bajo una condición de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 25 °C, y luego se almacenó a 60 °C durante 8 semanas. Después de eso, se midieron las cantidades de gases generados en las baterías secundarias de litio, y los resultados se muestran en la tabla 2 a continuación.

45 [Tabla 2]

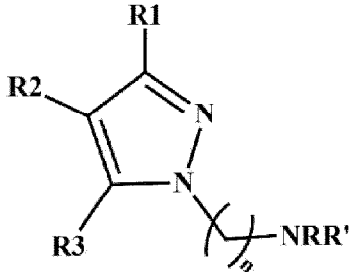
	Cantidad de CO <sub>2</sub> generado (μl)	Cantidad de CO generado (μl)	Cantidad de hidrocarburo generado (μl)	Total (μl)
Ejemplo 2	945	71	605	1.621
Ejemplo comparativo 2	1.160	70	749	1.979

50 A partir de los resultados de la tabla 2, puede confirmarse que las cantidades de gases generados en la batería del ejemplo 2 que incluye el compuesto representado por la fórmula 1a fueron mucho menores que aquellas en la batería del ejemplo comparativo 2 que no incluye el compuesto representado por la fórmula 1a. Es decir, cuando se usa la disolución de electrolito que incluye el compuesto representado por la fórmula 1a, puede observarse que se reducen las cantidades de gases generados, que son factores que deterioran el rendimiento de la batería y la seguridad después del almacenamiento a alta temperatura.

REIVINDICACIONES

1. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, que comprende una sal de litio, un disolvente orgánico, y un compuesto representado por la fórmula 1 siguiente:

[Fórmula 1]



en donde, en la fórmula 1,

R y R' son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono,

R1 a R3 son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y

n es un número entero de 1 a 10.

2. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde al menos uno de entre R1 a R3 en la fórmula 1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.
3. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde R2 en la fórmula 1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.
4. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde cada uno de R y R' en la fórmula 1 es hidrógeno.
5. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde la cantidad del compuesto representado por la fórmula 1 está en un intervalo del 0,1 % en peso al 5 % en peso basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.
6. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde la cantidad del compuesto representado por la fórmula 1 está en un intervalo del 0,1 % en peso al 1 % en peso basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.
7. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, que comprende además al menos un aditivo cualquiera seleccionado del grupo que consiste en carbonato de vinileno, 1,3-propanosultona, sulfato de etileno, y difluorofosfato de litio.
8. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde el disolvente orgánico comprende una mezcla de un disolvente a base de carbonato cíclico y un disolvente a base de carbonato lineal.
9. Batería secundaria de litio que comprende:
- un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo;
  - un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo;
  - un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y
  - la disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1.
10. Batería secundaria de litio según la reivindicación 9, en donde el material activo de electrodo positivo comprende un óxido de metal de transición compuesto de litio representado por la fórmula 2 siguiente:

[Fórmula 2]



5 en donde, en la fórmula 2,

M es al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, y Mo,

10  $1+x$ , a, b, c, y d son cada uno independientemente una fracción atómica de elementos, y

$-0,2 \leq x \leq 0,2$ ,  $0,50 \leq a < 1$ ,  $0 < b \leq 0,3$ ,  $0 < c \leq 0,3$ ,  $0 \leq d \leq 0,1$ , y  $a+b+c+d=1$ .

11. 15 Batería secundaria de litio según la reivindicación 9, en donde el material activo de electrodo positivo tiene una razón molar de níquel entre los metales de transición del 70 % en mol o más.

12. Batería secundaria de litio según la reivindicación 9, en donde el material activo de electrodo negativo comprende un material a base de silicio.