

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 977 419**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.09.2019** **PCT/KR2019/012608**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2020** **WO20067779**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2019** **E 19865995 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2024** **EP 3734738**

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

30 Prioridad:

28.09.2018 KR 20180116475

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.08.2024

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.0%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR

72 Inventor/es:

OH, JEONG WOO;
LEE, CHUL HAENG y
KIM, HYUNG TAE

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 977 419 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 no acuosa de electrolito y batería secundaria de litio que incluye la misma

5 **Campo técnico****Referencia cruzada a solicitudes relacionadas**

10 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente coreana n.º 2018-0116475, presentada el 28 de septiembre de 2018, en la Oficina Coreana de Propiedad Intelectual.

Campo técnico

15 La presente invención se refiere a una disolución no acuosa de electrolito que tiene estabilidades a alta temperatura y baja temperatura mejoradas y a una batería secundaria de litio en la que se mejoran las características de almacenamiento a alta temperatura, características de salida a baja temperatura y características de duración de la vida útil por ciclo incluyendo la disolución no acuosa de electrolito.

Antecedentes de la técnica

20 La demanda de baterías secundarias como fuente de energía se ha aumentado significativamente a medida que ha aumentado el desarrollo y la demanda de la tecnología con respecto a dispositivos móviles, y, entre estas baterías secundarias, se han comercializado y usado ampliamente las baterías secundarias de litio que tienen alta densidad de energía y alta tensión.

25 Una batería secundaria de litio se prepara mediante un procedimiento en el que, después de recubrirse un colector de corriente con un material activo de electrodo de grosor apropiado o formar el propio material activo de electrodo en forma de una película que tiene una longitud apropiada, el producto resultante se enrolla o se apila con un separador aislante para preparar un conjunto de electrodos, el conjunto de electrodos se aloja en una lata o un receptáculo similar a la misma, y luego se inyecta en la misma electrolito.

30 La carga y descarga de la batería secundaria de litio se realiza mientras se repite un proceso de intercalar y desintercalar iones de litio desde un electrodo positivo de óxido de litio-metal en y a partir de un electrodo negativo de grafito. En este caso, puesto que el litio es muy reactivo, el litio reacciona con el electrodo de carbono para formar Li_2CO_3 , LiO o LiOH y, por tanto, se forma una película sobre una superficie del electrodo negativo.

35 La película se denomina "interfase sólido-electrolito (SEI)", en la que la SEI formada en una etapa inicial de carga impide una reacción de los iones de litio con el electrodo negativo de carbono u otros materiales durante la carga y descarga. Además, la SEI sólo deja pasar los iones de litio actuando como un túnel de iones. El túnel de iones desempeña un papel en la prevención del colapso de una estructura del electrodo negativo de carbono debido a la intercalación conjunta del electrodo negativo de carbono y los disolventes orgánicos de una disolución de electrolito que tiene alto peso molecular que solvata los iones de litio y se mueve con los mismos.

40 Por tanto, para mejorar las características de almacenamiento a alta temperatura y las características de duración de la vida útil por ciclo de la batería secundaria de litio, debe formarse una SEI robusta en el electrodo negativo de la batería secundaria de litio. Una vez que se forma la SEI durante la primera carga, la SEI puede impedir la reacción de los iones de litio con el electrodo negativo u otros materiales durante los ciclos repetidos de carga y descarga provocados por el uso posterior de la batería, y la SEI puede actuar como un túnel de iones que sólo deja pasar los iones de litio entre la disolución de electrolito y el electrodo negativo.

45 Puesto que se ajusta según sea necesario el tipo o cantidad de adición de un disolvente orgánico no acuoso, un aditivo de disolución de electrolito, o una sal de litio incluidos en una disolución de electrolito convencional, había una limitación en que se aumenta la capacidad irreversible de la batería secundaria y se degradan las características de salida debido a la descomposición de una superficie del electrodo positivo durante el almacenamiento a alta temperatura o una reacción continua entre el electrodo negativo y la disolución de electrolito provocada por la degradación de la SEI.

50 Para abordar la limitación, se ha usado un disolvente orgánico a base de carbonato de etileno (EC), que puede mejorar las características de salida, en lugar de un disolvente de carbonato de propileno capaz de provocar una reacción de descomposición irreversible con un material de grafito.

55 Sin embargo, el carbonato de etileno es desventajoso porque su temperatura de funcionamiento está limitada debido a un alto punto de fusión, puede ser difícil de mantener las características a alta temperatura, y se reduce significativamente el rendimiento de batería a una baja temperatura.

60 Por tanto, existe la necesidad de desarrollar una técnica para proporcionar una disolución no acuosa de electrolito

que tenga características de almacenamiento a alta temperatura y características de duración de la vida útil por ciclo mejoradas mejorando las desventajas que pueden producirse cuando se usa el carbonato de etileno como disolvente orgánico.

5 Documento de la técnica anterior

Publicación de solicitud de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 2017-0110995

El documento EP 3 699 998 divulga una disolución no acuosa de electrolito que incluye una sal de litio, un disolvente orgánico y un primer aditivo.

El documento KR 10-2018-0026358 se refiere a un electrolito polimérico en gel, que incluye un polímero de matriz y una disolución de electrolito impregnada en el polímero de matriz.

El documento JP 2005-319459 proporciona un método para producir un medio de registro óptico.

El documento JP 2012-241060 se refiere a composiciones de resina curables.

20 Divulgación de la invención

Problema técnico

Un aspecto de la presente invención proporciona una disolución no acuosa de electrolito que incluye un oligómero que tiene una estructura específica y simultáneamente minimiza la cantidad de carbonato de etileno, como primer disolvente orgánico, para mejorar las estabildades a alta temperatura y baja temperatura.

Otro aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio en la que las características de almacenamiento a alta temperatura, las características de salida a baja temperatura y las características de duración de la vida útil por ciclo son excelentes incluyendo la disolución no acuosa de electrolito.

Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una disolución no acuosa de electrolito que incluye:

35 una sal de litio de 1,2 M a 3,3 M,

un primer disolvente orgánico compuesto por carbonato de etileno,

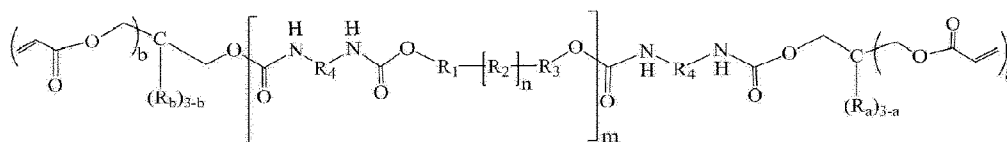
40 un segundo disolvente orgánico que excluye el carbonato de etileno, y

un oligómero representado por la fórmula 1 como primer aditivo,

en la que el primer disolvente orgánico se incluye en una cantidad del 0,1 % en peso al 12 % en peso basado en el peso total de la disolución no acuosa de electrolito, y

45 en la que la disolución no acuosa de electrolito comprende además al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto aromático que contiene flúor que tiene 9 átomos de carbono o menos, un compuesto de éster de carbonato que tiene un enlace insaturado y un anhídrido de ácido.

50 [Fórmula 1]



En la fórmula 1,

55 R_1 es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor o $\text{R}_1'\text{--O--}$, en el que R_1' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor,

60 R_2 es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un

elemento de flúor o $R_2'-O-$, en el que R_2' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor,

R_3 es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor o $R_3'-O-$, en el que R_3' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor,

R_4 es un grupo hidrocarbonado alifático o un grupo hidrocarbonado aromático,

R_a y R_b son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono,

m y n son cada uno independientemente un número entero de 1 a 5, y

a y b son cada uno independientemente un número entero de 1 a 3.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye la disolución no acuosa de electrolito según la presente invención.

Efectos ventajosos

Una disolución no acuosa de electrolito de la presente invención puede mejorar su capacidad de impregnación incluyendo una sal de litio de alta concentración y un oligómero que tiene una estructura específica. Además, puesto que la disolución no acuosa de electrolito de la presente invención disminuye la resistencia debido al agotamiento de iones de Li durante la carga y descarga de alta tasa incluyendo carbonato de etileno que tiene baja estabilidad frente a oxidación y estabilidad térmica en una cantidad del 10 % en peso o menos, pueden mejorarse las estabilidades a alta temperatura y baja temperatura. Por tanto, si se usa la disolución no acuosa de electrolito de la presente invención que incluye el oligómero que tiene una estructura específica y el 10 % en peso o menos del carbonato de etileno, puede lograrse una batería secundaria que tiene características de almacenamiento a alta temperatura, características de salida a baja temperatura y características de duración de la vida útil por ciclo mejoradas.

Modo para llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle para permitir un entendimiento más claro de la presente invención. En este caso, se entenderá que las expresiones o los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como el significado definido en los diccionarios usados habitualmente. Se entenderá además que las expresiones o los términos deben interpretarse como que tienen un significado que es consistente con su significado en el contexto de la técnica relevante y la idea técnica de la invención, basándose en el principio de que un inventor puede definir de manera apropiada el significado de las palabras o los términos para explicar mejor la invención.

Los términos usados en la presente memoria descriptiva se usan para describir simplemente realizaciones a modo de ejemplo, pero no se pretende que limiten la invención. Los términos de una forma singular pueden incluir formas plurales a menos que se haga referencia a lo contrario.

Se entenderá adicionalmente que los términos "incluir", "comprender" o "tener" en esta memoria descriptiva especifican la presencia de características, números, etapas, elementos mencionados, o combinaciones de los mismos, pero no excluyen la presencia o adición de una o más de otras características, números, etapas, elementos, o combinaciones de los mismos.

En la presente memoria descriptiva, la expresión "%" indica el % en peso a menos que se mencione de manera explícita lo contrario.

Antes de describir la presente invención, las expresiones "a" y "b" en la descripción de "a a b átomos de carbono" en la memoria descriptiva indica cada una un número de átomos de carbono incluidos en un grupo funcional específico. Es decir, el grupo funcional puede incluir de "a" a "b" átomos de carbono. Por ejemplo, la expresión "grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono" indica un grupo alquileo que incluye de 1 a 5 átomos de carbono, es decir, $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2(CH_2)CH-$, $-CH(CH_2)CH_2-$ y $-CH(CH_2)CH_2CH_2-$.

En este caso, la expresión "grupo alquileo" indica un grupo hidrocarbonado ramificado o no ramificado divalente insaturado. En una realización, el grupo alquileo puede estar sustituido o no sustituido. El grupo alquileo puede incluir un grupo metileno, un grupo etileno, un grupo propileno, un grupo isopropileno, un grupo butileno, un grupo isobutileno, un grupo terc-butileno, un grupo pentileno y un grupo 3-pentileno, pero la presente invención no se limita a los mismos, y cada uno de los mismos puede sustituirse de manera selectiva en otra realización a modo de ejemplo.

Además, a menos que se defina lo contrario en la memoria descriptiva, la expresión "sustitución" indica que al

menos un hidrógeno unido a un carbono está sustituido con un elemento distinto de hidrógeno, por ejemplo, un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono o un elemento de flúor.

Además, a menos que se especifique lo contrario en la presente invención, la expresión “*” indica la porción de enlace entre los mismos o diferentes átomos o extremos de una fórmula.

Además, a menos que se defina lo contrario en la memoria descriptiva, la expresión “peso molecular” indica un peso molecular promedio en peso (Mw).

Como resultado de una cantidad significativa de investigación realizada para mejorar las características a alta temperatura y baja temperatura de una disolución no acuosa de electrolito que incluye carbonato de etileno que tiene baja estabilidad frente a oxidación y estabilidad térmica como disolvente orgánico, los presentes inventores hallaron que las características de almacenamiento a alta temperatura y las características de salida a baja temperatura de la disolución no acuosa de electrolito se mejoran cuando se incluye un oligómero que tiene una estructura específica y la cantidad del carbonato de etileno que tiene baja estabilidad frente a oxidación y estabilidad térmica se ajusta simultáneamente para que sea del 10 % en peso o menos, y, además, cuando se incluye una sal de litio que tiene una alta concentración de 1,2 M o más, conduciendo de ese modo a completar la presente invención.

Disolución no acuosa de electrolito

Específicamente, una disolución no acuosa de electrolito de la presente invención incluye:

una sal de litio de 1,2 M a 3,3 M,

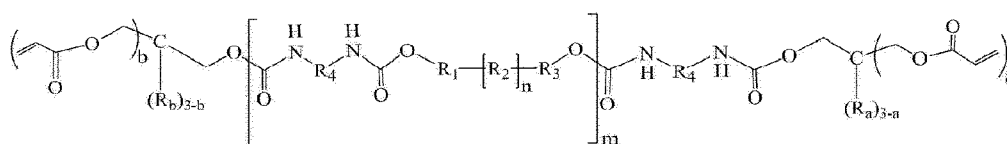
un primer disolvente orgánico compuesto por carbonato de etileno,

un segundo disolvente orgánico que excluye el carbonato de etileno, y

un oligómero representado por la fórmula 1 como primer aditivo,

en la que el primer disolvente orgánico se incluye en una cantidad del 0,1 % en peso al 12 % en peso basado en el peso total de la disolución no acuosa de electrolito.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1,

R₁ es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor o R₁'-O-, en el que R₁' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor,

R₂ es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor o R₂'-O-, en el que R₂' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor,

R₃ es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor o R₃'-O-, en el que R₃' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor,

R₄ es un grupo hidrocarbonado alifático o un grupo hidrocarbonado aromático,

R_a y R_b son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono,

m y n son cada uno independientemente un número entero de 1 a 5, y

a y b son cada uno independientemente un número entero de 1 a 3.

(1) Sal de litio

La sal de litio es una sal de litio usada en una disolución no acuosa de electrolito habitual, en la que, específicamente, la sal de litio puede incluir Li^+ como catión, y puede incluir uno seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, ClO_4^- , BF_4^- , AlO_4^- , AlCl_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BC_4O_8^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- y $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ como anión, y, además de los mismos, puede usarse sin limitación una sal de litio usada normalmente en una disolución de electrolito de una batería secundaria de litio.

Específicamente, la sal de litio puede incluir un único material seleccionado del grupo que consiste en LiCl , LiBr , LiI , LiBF_4 , LiClO_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiAlCl_4 , LiAlO_4 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCH_3CO_2 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiCH_3SO_3 , bis (fluorosulfonil)imida de litio (LiFSI , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$), bisperfluoroetanosulfonimida de litio (LiBETI , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$) y (bis)trifluorometanosulfonimida de litio (LiTFSI , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$) o una mezcla de dos o más de los mismos, y, más específicamente, la sal de litio puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en LiPF_6 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ y $\text{Li}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}$.

La sal de litio puede cambiarse de manera apropiada en un intervalo utilizable normalmente, pero puede incluirse en una concentración de 1,2 M o más, por ejemplo, de 1,2 M a 3,3 M, particularmente de 1,5 M a 3,3 M, y más particularmente de 2 M a 3,2 M para obtener un efecto óptimo de formar una película para impedir la corrosión de una superficie del electrodo.

Actualmente, el calor de reacción generado por una reacción electroquímica (por ejemplo, sobrecarga) o química (por ejemplo, caja caliente) en la mayoría de las baterías secundarias aumenta la temperatura interna de la batería, y, cuando la temperatura alcanza una temperatura por encima de un punto de inflamación, puesto que el oxígeno circundante se combina para conducir a un fenómeno de fuga térmica, puede inflamarse la batería secundaria. Por tanto, una reducción en la potencia calorífica de un electrolito ha surgido como un factor muy importante para aumentar la seguridad a alta temperatura de la batería secundaria.

Con respecto a la disolución no acuosa de electrolito de la presente invención, puede reducirse la resistencia debido al agotamiento de iones de Li durante la carga y descarga de alta tasa incluyendo sal de litio de alta concentración que tiene una concentración de 1,2 M o más, particularmente, 1,5 M o más.

Además, en la disolución no acuosa de electrolito de la presente invención, en un caso en el que la concentración de la sal de litio satisface el intervalo anterior, las características de elevada transferencia de cationes de litio (Li^+) (es decir, el número de transferencia de cationes) puede asegurarse debido a un aumento en los cationes de litio presentes en la disolución no acuosa de electrolito, y puede lograrse un efecto de reducir resistencia a la difusión de los iones de litio para obtener un efecto de mejorar las características de capacidad de ciclo. En un caso en el que la concentración de la sal de litio es de 3,3 M o menos, por ejemplo, 3,2 M o menos, un aumento en la viscosidad de la disolución de electrolito puede impedirse mientras que se asegura la velocidad de movimiento de los iones de litio. En un caso en el que la concentración máxima de la sal de litio es mayor de 3,3 M, la viscosidad de la disolución no acuosa de electrolito puede aumentarse de manera excesiva para reducir la capacidad de impregnación de la disolución de electrolito.

(2) Primer disolvente orgánico

Puede incluirse carbonato de etileno como primer disolvente orgánico, y puede incluirse en una cantidad del 0,1 % en peso al 12 % en peso, particularmente del 1 % en peso al 10 % en peso, y más particularmente del 3 % en peso al 10 % en peso basado en el peso total de la disolución no acuosa de electrolito.

El carbonato de etileno es un disolvente que tiene una alta constante dieléctrica, en el que el carbonato de etileno es ventajoso porque puede mejorar las características de salida aumentando la conductividad iónica de la disolución de electrolito cuando se usa en la disolución de electrolito. Sin embargo, con respecto al carbonato de etileno, puesto que su punto de fusión es alto y las características a alta temperatura son difíciles de mantener, es desventajoso porque su temperatura de funcionamiento está limitada y se reducen la estabilidad frente a oxidación y la estabilidad térmica durante el almacenamiento a alta temperatura.

Por tanto, en la presente invención, puesto que el carbonato de etileno, como primer disolvente orgánico, se incluye en una cantidad del 12 % en peso o menos, por ejemplo, el 10 % en peso o menos basado en el peso total de la disolución no acuosa de electrolito, puede aumentarse la conductividad iónica de la disolución no acuosa de electrolito para asegurar las características de salida así como las características de almacenamiento a alta temperatura y características de salida a baja temperatura de la disolución no acuosa de electrolito. Si el carbonato de etileno, como primer disolvente orgánico, se incluye en una cantidad de menos del 0,1 % en peso, puesto que es difícil que se forme una interfase sólido-electrolito (SEI) robusta, se aumenta la capacidad irreversible de la batería secundaria mediante una reacción secundaria continua entre un electrodo negativo y la disolución de electrolito y pueden degradarse las características de salida. Además, si la cantidad del carbonato de etileno es del 10 % en

peso o más y es particularmente mayor del 12 % en peso, puesto que se deterioran la estabilidad frente a oxidación y el rendimiento a baja temperatura de la disolución no acuosa de electrolito, las características de almacenamiento y características de duración de la vida útil por ciclo del electrolito no acuoso muestran una tendencia a deteriorarse en un entorno exotérmico que afecta a las reacciones de oxidación y descomposición de la disolución no acuosa de electrolito, tal como sobrecarga y caja caliente.

(3) Segundo disolvente orgánico

El segundo disolvente orgánico no está particularmente limitado siempre que pueda minimizar la descomposición debido a la reacción de oxidación durante la carga y descarga de la batería secundaria y puede presentar características deseadas con un aditivo, y el segundo disolvente orgánico puede incluir específicamente al menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en un disolvente orgánico a base de carbonato cíclico que excluye el carbonato de etileno, un disolvente orgánico a base de carbonato lineal, un disolvente orgánico a base de éster lineal y un disolvente orgánico a base de éster cíclico.

Ejemplos específicos del disolvente orgánico a base de carbonato cíclico que excluye carbonato de etileno puede ser al menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en carbonato de propileno (PC), carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno, carbonato de vinileno y carbonato de fluoroetileno (FEC).

Además, ejemplos específicos del disolvente orgánico a base de carbonato lineal puede ser al menos un disolvente orgánico 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, entre estos, el disolvente orgánico a base de carbonato lineal puede incluir carbonato de etilmetilo (EMC).

Ejemplos específicos del disolvente orgánico a base de éster lineal puede ser al menos un disolvente orgánico 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.

Ejemplos específicos del disolvente orgánico a base de éster cíclico puede ser al menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, σ -valerolactona y ε -caprolactona.

Específicamente, para preparar una disolución no acuosa de electrolito que tiene alta conductividad iónica en la presente invención, es deseable que el primer disolvente orgánico se mezcle con el disolvente orgánico a base de carbonato lineal que tiene baja viscosidad y baja constante dieléctrica y se use.

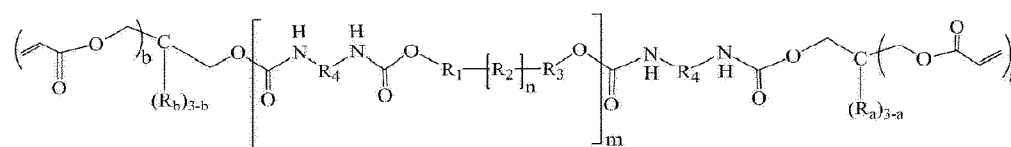
Además, en la presente invención, al menos un disolvente orgánico del disolvente orgánico a base de carbonato cíclico que excluye el primer disolvente orgánico, el disolvente orgánico a base de carbonato lineal, el disolvente orgánico a base de éster lineal y el disolvente orgánico a base de éster cíclico puede incluirse además en un disolvente mixto del primer disolvente orgánico y el disolvente orgánico a base de carbonato lineal.

El segundo disolvente orgánico puede incluirse en una cantidad residual que excluye el primer disolvente orgánico y el aditivo basado en el peso total del electrolito no acuoso.

(4) Primer aditivo

La disolución no acuosa de electrolito de la presente invención puede incluir un oligómero representado por la siguiente fórmula 1 como primer aditivo para reducir la viscosidad y la tensión superficial.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1,

R_1 es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor o $R_1'-O-$, en el que R_1' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor,

R_2 es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor o $R_2'-O-$, en el que R_2' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor,

5 R_3 es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor o $R_3'-O-$, en el que R_3' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor,

10 R_4 es un grupo hidrocarbonado alifático o un grupo hidrocarbonado aromático,

R_a y R_b son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono,

m y n son cada uno independientemente un número entero de 1 a 5, y

15 a y b son cada uno independientemente un número entero de 1 a 3.

En general, en un caso en el que la sal de litio se incluye en una alta concentración de 1,2 M o más en la disolución no acuosa de electrolito, pueden reducirse las propiedades de humectación del electrolito mientras que se aumenta la viscosidad de la disolución no acuosa de electrolito. En la presente invención, la tensión superficial y la viscosidad de la disolución no acuosa de electrolito, que se aumentan por la sal de litio de alta concentración, pueden reducirse incluyendo el oligómero representado por la fórmula 1 como primer aditivo.

Es decir, con respecto a un polímero que tiene una estructura principal de óxido de alquileo habitual que se usa en una disolución no acuosa de electrolito convencional, puesto que la seguridad frente a la reducción es baja, se forma una película que se rompe fácilmente a altas temperaturas sobre una superficie del electrodo negativo durante la carga inicial. La película es desventajosa porque provoca una reacción secundaria para aumentar la resistencia interfacial entre el electrodo y la disolución de electrolito.

En cambio, puesto que el oligómero representado por la fórmula 1 de la presente invención contiene un grupo uretano ($-NH-C(O)O-$) y un grupo alquileo sustituido con flúor, como parte hidrófoba, en su cadena principal así como un grupo funcional acrilato como grupo hidrófilo capaz de formar una reticulación en ambos extremos de la cadena principal por sí mismo, el oligómero representado por la fórmula 1 de la presente invención puede presentar una afinidad equilibrada por un electrodo positivo o separador (capa de SRS), como parte hidrófila, y un electrodo negativo o material textil de separador, como parte hidrófoba, para actuar como tensioactivo.

Por tanto, puesto que la disolución no acuosa de electrolito de la presente invención puede mejorar la resistencia interfacial reduciendo la tensión superficial con el electrodo incluyendo además el oligómero representado por la fórmula 1 incluso si la viscosidad se aumenta incluyendo la sal de litio de alta concentración que tiene una concentración de 1,2 M o más, particularmente, 1,5 M o más, puede obtenerse un efecto de mejorar la capacidad de impregnación de la disolución de electrolito con respecto al electrodo y el separador.

Además, puesto que el oligómero representado por la fórmula 1 es electroquímicamente estable, el oligómero representado por la fórmula 1 no sólo tiene una alta estabilidad frente a reducción, sino que también posee la capacidad de disociar la sal de litio y, por tanto, el oligómero representado por la fórmula 1 puede minimizar una reacción de reducción sobre la superficie del electrodo negativo y puede mejorar la movilidad de los iones de litio.

Por tanto, con respecto a la disolución no acuosa de electrolito de la presente invención que incluye el oligómero representado por la fórmula 1, puesto que se reduce una reacción secundaria con el electrodo y se mejora el efecto de estabilizar la interfase entre el electrodo y el electrolito en comparación con una disolución no acuosa de electrolito que usa un polímero que tiene una estructura principal de óxido de alquileo, tal como óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, que se ha comercializado durante la preparación de una disolución no acuosa de electrolito convencional, o dialquilsiloxano, fluorosiloxano, o un polímero de injerto y un copolímero de bloque que tiene unidades de los mismos, pueden mejorarse las características de salida y las características de duración de la vida útil por ciclo iniciales de la batería secundaria de litio.

En la fórmula 1, R_4 puede ser un grupo hidrocarbonado alifático.

El grupo hidrocarbonado alifático puede incluir un grupo hidrocarbonado alicíclico o un grupo hidrocarbonado lineal. Específicamente, el grupo hidrocarbonado alicíclico puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo cicloalquileo sustituido o no sustituido que tiene de 4 a 20 átomos de carbono; un grupo cicloalquilenilo sustituido o no sustituido que tiene de 4 a 20 átomos de carbono; y un grupo heterocicloalquilenilo sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono.

El grupo hidrocarbonado lineal puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un grupo alcoxilenilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un grupo alquilenilo sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20

átomos de carbono; y un grupo alquilileno sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono.

Además, en la fórmula 1, R_4 puede ser un grupo hidrocarbonado aromático.

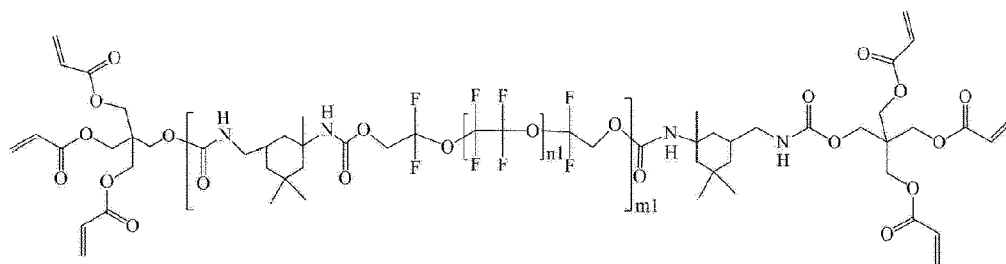
- 5 El grupo hidrocarbonado aromático puede incluir un grupo arileno sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono; o un grupo heteroarileno sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono.

10 Específicamente, en la fórmula 1, R_1 es $R_1'-O-$, en el que R_1' puede ser un grupo alquileno que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor, R_2 es $R_2'-O-$, en el que R_2' puede ser un grupo alquileno que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor, R_3 puede ser un grupo alquileno que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor y R_4 puede ser un grupo hidrocarbonado alifático.

15 Más específicamente, en la fórmula 1, R_1 es $R_1'-O-$, en el que R_1' puede ser un grupo alquileno que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor, R_2 es $R_2'-O-$, en el que R_2' puede ser un grupo alquileno que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor, R_3 puede ser un grupo alquileno que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor y R_4 puede ser un grupo hidrocarbonado alifático.

20 Específicamente, el oligómero representado por la fórmula 1 puede ser un oligómero representado por la fórmula 1a a continuación.

[Fórmula 1a]



En la fórmula 1a,

m_1 y n_1 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 5.

Específicamente, en la fórmula 1a, m_1 y n_1 son cada uno independientemente un número entero de 3 a 5.

Además, el oligómero representado por la fórmula 1 puede incluirse en una cantidad del 0,1 % en peso al 22 % en peso, particularmente del 0,1 % en peso al 20 % en peso, y más particularmente del 0,5 % en peso al 10 % en peso basado en el peso total de la disolución no acuosa de electrolito.

En un caso en el que la cantidad del oligómero es del 0,1 % en peso o más, la capacidad de impregnación de la disolución no acuosa de electrolito con respecto al electrodo puede mejorarse reduciendo la tensión superficial, y, en un caso en el que la cantidad del oligómero es del 22 % en peso o menos, por ejemplo, el 20 % en peso o menos, es posible impedir desventajas tales como un aumento en la resistencia debido a la cantidad excesiva del oligómero añadido y la reducción de capacidad y la limitación de movimiento de los iones de litio resultantes, por ejemplo, una disminución de la conductividad iónica.

Un intervalo de peso molecular promedio en peso (M_w) del oligómero representado por la fórmula 1 puede controlarse mediante el número de unidades de repetición, y el peso molecular promedio en peso (M_w) del oligómero representado por la fórmula 1 puede estar en un intervalo de 1.000 g/mol a 100.000 g/mol, particularmente de 1.000 g/mol a 50.000 g/mol, y más particularmente de 1.000 g/mol a 10.000 g/mol. Preferiblemente, el peso molecular promedio en peso (M_w) del oligómero representado por la fórmula 1 puede estar en un intervalo de 1.000 g/mol a 5.000 g/mol.

En un caso en el que el peso molecular promedio en peso del oligómero está dentro del intervalo anterior, puede mejorarse de manera eficaz la resistencia mecánica de la disolución no acuosa de electrolito que incluye el oligómero.

Si el peso molecular promedio en peso del oligómero representado por la fórmula 1 es de menos de 1.000 g/mol, puesto que no puede esperarse una resistencia mecánica adecuada y se requiere el uso de una cantidad mayor de

un iniciador de polimerización o se requiere un procedimiento de polimerización adicional exigente, puede complicarse un procedimiento de formación del electrolito polimérico en gel. Si el peso molecular promedio en peso del oligómero es mayor de 100.000 g/mol, puesto que las propiedades físicas del propio oligómero se vuelven rígidas y se disminuye la afinidad con el disolvente de electrolito, la disolución es difícil y, por tanto, no puede esperarse la formación de un electrolito polimérico en gel uniforme y excelente.

El peso molecular promedio en peso puede medirse usando cromatografía de permeación en gel (GPC). Por ejemplo, se prepara una muestra que tiene una concentración predeterminada y, luego se estabiliza el dispositivo Alliance 4, un sistema de medición mediante GPC. Cuando se estabiliza el sistema, se inyectan una muestra patrón y la muestra en el sistema para obtener un cromatograma y, luego puede calcularse un peso molecular a partir de los resultados obtenidos usando un método analítico (sistema: Alliance 4, columna: Ultrahydrogel linearX2, eluyente: NaNO₃ 0,1 M (tampón fosfato de pH 7,0, velocidad de flujo: 0,1 ml/min, temp: 40 °C, inyección: 100 µl).

(5) Segundo aditivo

Además, la disolución no acuosa de electrolito de la presente invención incluye además al menos un compuesto de un compuesto aromático que contiene flúor que tiene 9 átomos de carbono o menos, un compuesto de éster de carbonato que tiene un enlace insaturado y un anhídrido de ácido para mejorar las características de almacenamiento y las características de ciclo de la disolución no acuosa de electrolito durante la sobrecarga.

Específicamente, el compuesto aromático que contiene flúor que tiene 9 átomos de carbono o menos puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en fluorobenceno, 1,2-difluorobenceno, 1,3-difluorobenceno, 1,4-difluorobenceno, 1,2,3-trifluorobenceno, 1,2,4-trifluorobenceno, 1,3,5-trifluorobenceno, 1,2,3,4-tetrafluorobenceno, 1,2,3,5-tetrafluorobenceno, 1,2,4,5-tetrafluorobenceno, pentafluorobenceno, hexafluorobenceno, 2-fluorotolueno, 3-fluorotolueno, 4-fluorotolueno, 2,3-difluorotolueno, 2,4-difluorotolueno, 2,5-difluorotolueno, 2,6-difluorotolueno, 3,4-difluorotolueno, benzotrifluoruro, 2-fluorobenzotrifluoruro, 3-fluorobenzotrifluoruro, 4-fluorobenzotrifluoruro, 3-fluoro-o-xileno, 4-fluoro-o-xileno, 2-fluoro-m-xileno, 5-fluoro-m-xileno, 2-metilbenzotrifluoruro, 3-metilbenzotrifluoruro, 4-metilbenzotrifluoruro y octafluorotolueno.

El compuesto aromático que contiene flúor puede incluirse en una cantidad del 0,01 % en peso o más y menos del 10 % en peso, por ejemplo, del 0,1 % en peso al 5 % en peso o menos basado en el peso total de la disolución no acuosa de electrolito. Si la cantidad del compuesto aromático que contiene flúor es de menos del 0,01 % en peso, un efecto de mejorar la seguridad frente a sobrecarga es insignificante, y, si la cantidad del compuesto aromático que contiene flúor es mayor del 10 % en peso, puesto que aumenta la resistencia debido a la cantidad excesiva del aditivo, existe la posibilidad de que una reacción secundaria en la disolución de electrolito se produzca de manera excesiva durante la carga y descarga de la batería.

Además, como ejemplo específico, el compuesto de éster de carbonato que tiene un enlace insaturado puede incluir al menos uno de un compuesto de carbonato de vinileno, tal como carbonato de vinileno, carbonato de metilvinileno, carbonato de etilvinileno, carbonato de 4,5-dimetilvinileno, carbonato de 4,5-dietilvinileno, carbonato de fluoroetileno, o carbonato de trifluorometilvinileno; un carbonato de viniletileno, tal como carbonato de 4-viniletileno, carbonato de 4-metil-4-viniletileno, carbonato de 4-etil-4-viniletileno, carbonato de 4-n-propil-4-viniletileno, carbonato de 5-metil-4-viniletileno, carbonato de 4,4-diviniletileno o carbonato de 4,5-diviniletileno; y un compuesto de carbonato de metilenetileno, tal como carbonato de 4,4-dimetil-5-metilenetileno o carbonato de 4,4-dietil-5-metilenetileno. Entre ellos, carbonato de vinileno, carbonato de 4-viniletileno, carbonato de 4-metil-4-viniletileno o carbonato de 4,5-diviniletileno, particularmente, carbonato de vinileno o carbonato de 4-viniletileno es preferible, y puede usarse una mezcla de dos o más de los mismos.

El compuesto de éster de carbonato que tiene un enlace insaturado puede incluirse en una cantidad del 0,01 % en peso o más y menos del 10 % en peso, por ejemplo, del 0,1 % en peso al 5 % en peso o menos basado en el peso total de la disolución no acuosa de electrolito. Si la cantidad del compuesto de éster de carbonato que tiene un enlace insaturado es de menos del 0,01 % en peso, el efecto de mejorar las características de ciclo puede ser insignificante, y, si la cantidad del compuesto de éster de carbonato que tiene un enlace insaturado es mayor del 10 % en peso, puesto que se genera gas durante el almacenamiento a alta temperatura, puede aumentar la presión interna de la batería.

Además, como ejemplo representativo, el anhídrido de ácido puede incluir al menos un anhídrido de carboxilo seleccionado del grupo que consiste en anhídrido succínico, anhídrido glutárico, anhídrido maleico, anhídrido citracónico, anhídrido glutacónico, anhídrido itacónico, anhídrido diglicólico, anhídrido ciclohexanodicarboxílico, dianhídrido ciclopentanotetracarboxílico y anhídrido fenilsuccínico.

El anhídrido de ácido puede incluirse en una cantidad del 0,01 % en peso o más y menos del 10 % en peso, por ejemplo, del 0,1 % en peso al 5 % en peso o menos basado en el peso total de la disolución no acuosa de electrolito. Si la cantidad del anhídrido de ácido es de menos del 0,01 % en peso, el efecto de mejorar las características de ciclo puede ser insignificante, y, si la cantidad del anhídrido de ácido es mayor del 10 % en peso, existe la posibilidad de que la reacción secundaria en la disolución no acuosa de electrolito se produce de manera

excesiva durante la carga y descarga de la batería.

(6) Aditivo adicional

- 5 Además, para mejorar adicionalmente las características de descarga de alta tasa a baja temperatura, estabilidad a alta temperatura, protección frente a sobrecarga, y el efecto de mejorar el hinchamiento durante el almacenamiento a alta temperatura, la disolución no acuosa de electrolito para una batería secundaria de litio de la presente invención puede incluir además un aditivo adicional capaz de formar una película conductora de iones más estable sobre la superficie del electrodo, si es necesario.
- 10 Como ejemplo representativo, el aditivo adicional puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto a base de sultona, un compuesto a base de sulfato, un compuesto a base de nitrilo, un compuesto a base de fosfato, un compuesto a base de borato y un compuesto a base de sal de litio.
- 15 El compuesto a base de sultona puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,3-propanosultona (PS), 1,4-butanosultona, etanosultona, 1,3-propenosultona (PRS), 1,4-butenosultona y 1-metil-1,3-propenosultona.
- 20 El compuesto a base de sulfato puede incluir sulfato de etileno (Esa), sulfato de trimetileno (TMS) o sulfato de metiltrimetileno (MTMS), y puede incluirse en una cantidad del 3 % en peso o menos basado en el peso total de la disolución no acuosa de electrolito.
- 25 El compuesto a base de nitrilo puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en succinonitrilo (SN), adiponitrilo (Adn), acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, valeronitrilo, caprilonitrilo, heptanonitrilo, ciclopentanocarbonitrilo, ciclohexanocarbonitrilo, 2-fluorobenzonitrilo, 4-fluorobenzonitrilo, difluorobenzonitrilo, trifluorobenzonitrilo, fenilacetnitrilo, 2-fluorofenilacetnitrilo y 4-fluorofenilacetnitrilo.
- 30 El compuesto a base de nitrilo puede incluirse en una cantidad del 5 % en peso al 8 % en peso, por ejemplo, del 6 % en peso al 8 % en peso basado en el peso total de la disolución no acuosa de electrolito. En un caso en el que la cantidad total del compuesto a base de nitrilo en la disolución no acuosa de electrolito es mayor del 8 % en peso, puesto que aumenta la resistencia debido a un aumento en la película formada sobre la superficie del electrodo, puede degradarse el rendimiento de batería.
- 35 El compuesto a base de fosfato puede incluirse al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en difluorobis(oxalato)fosfato de litio, difluorofosfato de litio, fosfito de trimetilsililo y fosfato de tris(2,2,2-trifluoroetileno), y puede incluirse en una cantidad del 3 % en peso o menos basado en el peso total de la disolución no acuosa de electrolito.
- 40 El compuesto a base de borato puede incluir borato de tetrafenilo o oxalildifluoroborato de litio, y puede incluirse en una cantidad del 3 % en peso o menos basado en el peso total de la disolución no acuosa de electrolito.
- 45 El compuesto a base de sal de litio es un compuesto diferente de la sal de litio incluida en la disolución no acuosa de electrolito, en el que el compuesto a base de sal de litio puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en LiPO_2F_2 , LiODFB, LiBOB (bis(oxalato)borato de litio ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)), y LiBF_4 , y puede incluirse en una cantidad del 3 % en peso o menos basado en el peso total de la disolución no acuosa de electrolito.
- 50 Los aditivos pueden usarse como mezcla de dos o más de los mismos, y pueden incluirse en una cantidad del 20 % en peso o menos, particularmente del 0,01 % en peso al 20 % en peso, y más particularmente del 0,1 % en peso al 10 % en peso, por ejemplo, del 0,1 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total de la disolución no acuosa de electrolito. Si la cantidad de los aditivos es mayor del 20 % en peso, existe la posibilidad de que la reacción secundaria en la disolución no acuosa de electrolito se produzca de manera excesiva durante la carga y descarga de la batería. Particularmente, puesto que los aditivos para formar una SEI pueden no descomponerse suficientemente a altas temperaturas cuando se añaden cantidades excesivas de los aditivos para formar una SEI, los aditivos para formar una SEI pueden estar presentes en forma de un material sin reaccionar o precipitados en la disolución de electrolito a temperatura ambiente. Por consiguiente, puede producirse una reacción secundaria en la que se degradan las características de vida útil o resistencia de la batería secundaria.
- 55

Batería secundaria de litio

- 60 Además, en la presente invención, puede proporcionarse una batería secundaria de litio que incluye la disolución no acuosa de electrolito descrita anteriormente.
- La batería secundaria de litio 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 la disolución no acuosa de electrolito descrita anteriormente.
- 65

Específicamente, la batería secundaria de litio de la presente invención puede prepararse inyectando la disolución no acuosa de electrolito de la presente invención en un conjunto de electrodos formado apilando secuencialmente el electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador dispuesto de manera selectiva entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. En este caso, cualquier electrodo positivo, electrodo negativo y separador, que se han usado normalmente en la preparación de una batería secundaria de litio, puede usarse como electrodo positivo, electrodo negativo y separador que constituyen el conjunto de electrodos.

El electrodo positivo y el electrodo negativo, que constituyen la batería secundaria de litio de la presente invención, pueden prepararse mediante un método convencional y usarse.

(1) Electrodo positivo

El electrodo positivo puede prepararse formando una capa de mezcla de material de electrodo positivo sobre un colector de electrodo positivo. La capa de mezcla de material de electrodo positivo puede formarse recubriendo el colector de electrodo positivo con una suspensión de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo, un aglutinante, un agente conductor y un disolvente, y luego secando y laminando el colector de electrodo positivo recubierto.

El colector de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y, por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbón cocido o aluminio o acero inoxidable que se trata superficialmente con uno de carbono, níquel, titanio, plata, o similar.

El material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de intercalar y desintercalar de manera reversible litio, en el que el material activo de electrodo positivo puede incluir específicamente un óxido compuesto de litio-metal que incluye litio y al menos un metal tal como cobalto, manganeso, níquel o aluminio. Más específicamente, el óxido compuesto de litio-metal puede incluir un óxido a base de litio-manganeso (por ejemplo, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , etc.), un óxido a base de litio-cobalto (por ejemplo, LiCoO_2 , etc.), un óxido a base de litio-níquel (por ejemplo, LiNiO_2 , etc.), un óxido a base de litio-níquel-manganeso (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (donde $0 < Y < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ (donde $0 < Z < 2$), etc.), un óxido a base de litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Co}_{Y1}\text{O}_2$ (donde $0 < Y1 < 1$), etc.), un óxido a base de litio-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{LiCo}_{1-Y2}\text{Mn}_{Y2}\text{O}_2$ (donde $0 < Y2 < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Co}_{Z1}\text{O}_4$ (donde $0 < Z1 < 2$), etc.), un óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r)\text{O}_2$ (donde $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r < 1$ y $p+q+r=1$) o $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$ (donde $0 < p1 < 2$, $0 < q1 < 2$, $0 < r2 < 2$ y $p1+q1+r2=2$), etc.), o un óxido de litio-níquel-cobalto-metal de transición (M) (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{MS}_2)\text{O}_2$ (donde M se selecciona del grupo que consiste en aluminio (Al), hierro (Fe), vanadio (V), cromo (Cr), titanio (Ti), tántalo (Ta), magnesio (Mg) y molibdeno (Mo), y $p2$, $q2$, $r3$ y $s2$ son fracciones atómicas de cada uno de los elementos independientes, en el que $0 < p2 < 1$, $0 < q2 < 1$, $0 < r3 < 1$, $0 < s2 < 1$ y $p2+q2+r3+s2=1$), etc.), y puede incluirse uno cualquiera de los mismos o un compuesto de dos o más de los mismos.

Entre estos materiales, en cuanto a la mejora de las características de capacidad y la estabilidad de la batería, el óxido compuesto de litio-metal puede incluir LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ y $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$), u óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio (por ejemplo, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, etc.).

El material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99,5 % en peso, por ejemplo, del 85 % en peso al 95 % en peso basado en el peso total de contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo. En un caso en el que la cantidad del material activo de electrodo positivo es del 80 % en peso o menos, puesto que disminuye la densidad de energía, puede reducirse la capacidad.

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, en el que el aglutinante se añade habitualmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basado en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo. Si la cantidad del aglutinante es de menos del 1 % en peso, la adhesión entre el material activo de electrodo y el colector de corriente puede ser insuficiente, y, si la cantidad del aglutinante es mayor del 30 % en peso, puede mejorarse la adhesión, pero la cantidad del material activo de electrodo positivo se reduce hasta tal punto que puede reducirse la capacidad de la batería.

Ejemplos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno, un caucho fluorado, diversos copolímeros, y similares.

Además, el agente conductor puede añadirse en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso basado en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo.

El agente conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios

químicos adversos en la batería, y, por ejemplo, puede usarse un material conductor, tal como: polvo de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno (o negro de Denka), negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara o negro térmico; polvo de grafito tal como grafito natural con una estructura cristalina bien desarrollada, grafito artificial o grafito; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras de metal; polvo de metal tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno.

Como disolvente, puede usarse solos N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO), alcohol isopropílico, acetona, o agua o puede usarse una mezcla de los mismos. La cantidad del disolvente usado puede ajustarse de manera apropiada teniendo en cuenta el grosor del recubrimiento, el rendimiento de producción y la viscosidad, y, 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 incluye el material activo de electrodo positivo así como de manera selectiva el aglutinante y el agente conductor esté en un intervalo del 10 % en peso al 70 % en peso, por ejemplo, del 20 % en peso al 60 % en peso.

(2) Electrodo negativo

Además, el electrodo negativo puede prepararse formando una capa de mezcla de material de electrodo negativo sobre un colector de electrodo negativo. La capa de mezcla de material de electrodo negativo puede formarse recubriendo el colector de electrodo negativo con una suspensión que incluye un material activo de electrodo negativo, un aglutinante, un agente conductor y un disolvente, y luego secando y laminando el colector de electrodo negativo recubierto.

El colector de electrodo negativo generalmente tiene un grosor de 3 μm a 500 μm . 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, carbón cocido, cobre o acero inoxidable que se trata superficialmente con uno de carbono, níquel, titanio, plata, o similar, 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 fina para mejorar la fuerza de adhesión con el material activo de electrodo negativo, y el colector de electrodo negativo puede usarse en diversas formas como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de material textil no tejido, y similares.

Además, el material activo de electrodo negativo puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en metal de litio, un material de carbono capaz de intercalar/desintercalar de manera reversible los iones de litio, metal o una aleación de litio y el metal, un óxido compuesto metálico, un material que puede estar dopado y no dopado con litio, y un óxido de metal de transición.

Como material de carbono capaz de intercalar/desintercalar de manera reversible los iones de litio, 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 ambos de los mismos. Ejemplos del carbono cristalino pueden ser grafito tal como grafito natural o grafito artificial irregular, plano, en escamas, esférico o fibroso, y ejemplos del carbono amorfo pueden ser carbono blando (carbono sinterizado a baja temperatura) o carbono duro, carburo de brea de mesofase y coques cocidos.

Como metal o aleación de litio y metal, puede usarse un metal seleccionado del grupo que consiste en cobre (Cu), níquel (Ni), sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs), francio (Fr), berilio (Be), magnesio (Mg), calcio (Ca), estroncio (Sr), silicio (Si), antimonio (Sb), plomo (Pb), indio (In), zinc (Zn), bario (Ba), radio (Ra), germanio (Ge), aluminio (Al) y estaño (Sn), o una aleación de litio y el metal.

Como óxido compuesto metálico puede usarse uno seleccionado del grupo que consiste en PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , Bi_2O_5 , $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$) y $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: manganeso (Mn), Fe, Pb, o Ge; Me': Al, boro (B), fósforo (P), Si, elementos de los grupos I, II y III de la tabla periódica, o halógeno; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$).

El material, que puede estar dopado y no dopado con litio, puede incluir Si, SiO_x ($0 < x \leq 2$), una aleación de Si-Y (donde Y es un elemento seleccionado del grupo que consiste en metal alcalino, metal alcalinotérreo, un elemento del grupo 13, un elemento del grupo 14, metal de transición, un elemento de tierras raras, y una combinación de los mismos, y no es Si), Sn, SnO_2 y Sn-Y (donde Y es un elemento seleccionado del grupo que consiste en metal alcalino, metal alcalinotérreo, un elemento del grupo 13, un elemento del grupo 14, metal de transición, un elemento de tierras raras, y una combinación de los mismos, y no es Sn), y también puede usarse una mezcla de SiO_2 y al menos uno de los mismos. El elemento Y puede seleccionarse del grupo que consiste en Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, escandio (Sc), itrio (Y), Ti, zirconio (Zr), hafnio (Hf), ruterfordio (Rf), V, niobio (Nb), Ta, dubnio (Db), Cr, Mo, tungsteno (W), seaborgio (Sg), tecnecio (Tc), renio (Re), bohrio (Bh), Fe, Pb, rutenio (Ru), osmio (Os), hassio (Hs), rodio (Rh), iridio (Ir), paladio (Pd), platino (Pt), Cu, plata (Ag), oro (Au), Zn, cadmio (Cd), B, Al, galio (Ga), Sn, In, Ge,

P, arsénico (As), Sb, bismuto (Bi), azufre (S), selenio (Se), telurio (Te), polonio (Po), y una combinación de los mismos.

5 El óxido de metal de transición puede incluir óxido compuesto de titanio que contiene litio (LTO), óxido de vanadio y óxido de litio-vanadio.

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

10 El aglutinante es un componente que ayuda en la unión entre el agente conductor, el material activo y el colector de corriente, en el que el aglutinante se añade habitualmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basado en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo negativo. Ejemplos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un
15 polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno, un caucho fluorado, y diversos copolímeros de los mismos.

El agente conductor es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad del material activo de electrodo negativo, en el que el agente conductor puede añadirse en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso basado en
20 el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo negativo. Puede usarse sin limitación particular cualquier agente conductor siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y, por ejemplo, puede usarse un material conductor, tal como: polvo de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno (o negro de Denka), negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara o negro térmico; polvo de grafito tal como grafito natural con una estructura cristalina bien desarrollada, grafito artificial o
25 grafito; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras de metal; polvo de metal tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno.

30 El disolvente puede incluir agua o un disolvente orgánico, tal como NMP y alcohol, y puede usarse en una cantidad tal que se obtiene una viscosidad deseable cuando se incluyen el material activo de electrodo negativo, así como de manera selectiva el aglutinante y el agente conductor. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad de modo que la concentración del contenido de sólidos que incluye el material activo de electrodo negativo, así como de manera selectiva el aglutinante y el agente conductor esté en un intervalo del 50 % en peso al 75 % en peso, por
35 ejemplo, del 50 % en peso al 65 % en peso.

(3) Separador

Además, el separador desempeña un papel en el bloque de un cortocircuito interno entre ambos electrodos y la
40 impregnación del electrolito, en la que, después de mezclar una resina polimérica, una carga y un disolvente para preparar una composición de separador, la composición de separador se recubre directamente sobre el electrodo y se seca para formar una película de separador, o, después de someterse a colada la composición de separador sobre un soporte y secarse, el separador puede prepararse laminando una película de separador desprendida del
45 soporte en el electrodo.

Una película polimérica porosa usada normalmente, 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 etileno/metacrilato, puede usarse
50 sola o en una laminación con la misma como separador. Además, puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado por fibras de vidrio o fibras de poli(tereftalato de etileno) de alto punto de fusión, pero la presente invención no se limita al mismo.

En este caso, el separador poroso puede tener generalmente un diámetro de poro de 0,01 μm a 50 μm y una porosidad del 5 % al 95 %. Además, el separador poroso puede tener generalmente un grosor de 5 μm a 300 μm .
55

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 de bolsa o un tipo de botón.

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle según los ejemplos.
60 Sin embargo, la invención puede implementarse de muchas formas diferentes y no debe interpretarse como limitada a las realizaciones expuestas en el presente documento. Más bien, estas realizaciones de ejemplo se proporcionan de modo que esta descripción será exhaustiva y completa, y transmitirá totalmente el alcance de la presente invención a los expertos en la técnica.

65

Ejemplos

Ejemplo 1.

(Preparación de disolución no acuosa de electrolito)

Después de mezclarse 10 g de carbonato de etileno y 86,5 g de carbonato de etilmetilo (razón volumétrica de aproximadamente 1:11), se preparó un disolvente orgánico no acuoso disolviendo LiPF_6 para tener una concentración de 1,5 M. Después de eso, se preparó una disolución no acuosa de electrolito añadiendo 0,5 g del oligómero representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso: 3.500, $m_1=3$, $n_1=5$) y 3 g de carbonato de vinileno como aditivos a 96,5 g del disolvente orgánico no acuoso.

(Preparación de conjunto de electrodos)

Se añadieron un material activo de electrodo positivo ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$; NCM), un agente conductor (negro de carbono), y un aglutinante (poli(fluoruro de vinilideno); PVDF) en una razón en peso de 94:3:3 a N-metil-2-pirrolidona (NMP), como disolvente, para preparar una suspensión de electrodo positivo. Se recubrió una película delgada de aluminio (Al) con un grosor de aproximadamente 20 μm , como colector de electrodo positivo, con la suspensión de electrodo positivo y se secó, y luego se prensó con rodilla la película delgada de Al recubierta para preparar un electrodo positivo.

Se añadieron un material activo de electrodo negativo (polvo de carbono), un agente conductor (negro de carbono), y un aglutinante (poli(fluoruro de vinilideno); PVDF) en una razón en peso de 96:1:3 a NMP, como disolvente, para preparar una suspensión de electrodo negativo. Se recubrió una película delgada de cobre (Cu) con un grosor de 10 μm , como colector de electrodo negativo, con la suspensión de electrodo negativo y se secó, y luego se prensó con rodillo la película delgada de Cu recubierta para preparar un electrodo negativo.

Se preparó un conjunto de electrodos apilando secuencialmente el electrodo positivo, el electrodo negativo y un separador formado por tres capas de polipropileno/polietileno/polipropileno (PP/PE/PP).

(Preparación de batería secundaria)

Se prepare una celda apilada con una capacidad de 2 Ah (bicelda (tipo A + tipo C, 7 apilamientos, celda con un tamaño de anchura $\times$ longitud $\times$ altura = 38 $\times$ 37 $\times$ 59) alojando el conjunto de electrodos ensamblada en una carcasa de batería. Después de inyectarse la disolución no acuosa de electrolito en la celda apilada, se almacenó la celda apilada a temperatura ambiente durante 3 días, se sometió a formación cargándose a una tasa de 1 C durante 3 horas a 45 °C a una tensión de 3 V hasta un estado de carga (SOC) del 50 %, y luego se curó térmicamente almacenándose a 60 °C durante 24 horas. Posteriormente, se realizaron procedimientos de desgasificación y prensado en caliente para preparar una batería secundaria de litio de tipo bolsa.

Ejemplo 2.

Se prepararon una disolución no acuosa de electrolito y una batería secundaria de litio que incluye la misma de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se disolvió LiPF_6 para tener una concentración de 2,0 M durante la preparación de un disolvente orgánico no acuoso.

Ejemplo 3.

Se prepararon una disolución no acuosa de electrolito y una batería secundaria de litio que incluye la misma de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se disolvió LiPF_6 para tener una concentración de 2,5 M durante la preparación de un disolvente orgánico no acuoso.

Ejemplo 4.

Se prepararon una disolución no acuosa de electrolito y una batería secundaria de litio que incluye la misma de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se disolvió LiPF_6 para tener una concentración de 3,0 M durante la preparación de un disolvente orgánico no acuoso.

Ejemplo 5.

Después de mezclarse 10 g de carbonato de etileno y 67 g (razón volumétrica de aproximadamente 1:8,8) de carbonato de etilmetilo, se preparó un disolvente orgánico no acuoso disolviendo LiPF_6 para tener una concentración de 1,5 M. Después de eso, se preparó una batería secundaria de litio que incluía una disolución no acuosa de electrolito de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se preparó la disolución no acuosa de electrolito añadiendo 20 g del oligómero representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso: 3.500, $m_1=3$, $n_1=5$) y 3 g de carbonato de vinileno como aditivos a 77 g del disolvente orgánico no acuoso.

Ejemplo 6.

Después de mezclarse 5 g de carbonato de etileno y 91,5 g de carbonato de etilmetilo, se preparó un disolvente orgánico no acuoso disolviendo LiPF_6 para tener una concentración de 1,5 M. Después de eso, se preparó una batería secundaria de litio que incluía una disolución no acuosa de electrolito de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se preparó la disolución no acuosa de electrolito añadiendo 0,5 g del oligómero representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso: 3.500, $m1=3$, $n1=5$) y 3 g de carbonato de vinileno como aditivos a 96,5 g del disolvente orgánico no acuoso.

Ejemplo 7.

Después de mezclarse 10 g de carbonato de etileno y 86,5 g de carbonato de etilmetilo, se preparó un disolvente orgánico no acuoso disolviendo LiPF_6 para tener una concentración de 1,5 M. Después de eso, se preparó una batería secundaria de litio que incluía una disolución no acuosa de electrolito de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se preparó la disolución no acuosa de electrolito añadiendo 0,5 g del oligómero representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso: 3.500, $m1=3$, $n1=5$) y 3 g de carbonato de vinileno como aditivos a 96,5 g del disolvente orgánico no acuoso.

Ejemplo 8.

Después de mezclarse 1 g de carbonato de etileno y 95,9 g de carbonato de etilmetilo, se preparó un disolvente orgánico no acuoso disolviendo LiPF_6 para tener una concentración de 1,5 M. Después de eso, se preparó una batería secundaria de litio que incluía una disolución no acuosa de electrolito de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se preparó la disolución no acuosa de electrolito añadiendo 0,1 g del oligómero representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso: 3.500, $m1=3$, $n1=5$) y 3 g de carbonato de vinileno como aditivos a 96,9 g del disolvente orgánico no acuoso.

Ejemplo 9.

Después de mezclarse 3 g de carbonato de etileno y 84 g de carbonato de etilmetilo, se preparó un disolvente orgánico no acuoso disolviendo LiPF_6 para tener una concentración de 1,5 M. Después de eso, se preparó una batería secundaria de litio que incluía una disolución no acuosa de electrolito de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se preparó la disolución no acuosa de electrolito añadiendo 10 g del oligómero representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso: 3.500, $m1=3$, $n1=5$) y 3 g de carbonato de vinileno como aditivos a 87 g del disolvente orgánico no acuoso.

Ejemplo 10.

Después de mezclarse 3 g de carbonato de etileno y 93,5 g de carbonato de etilmetilo, se preparó un disolvente orgánico no acuoso disolviendo LiPF_6 para tener una concentración de 1,5 M. Después de eso, se preparó una batería secundaria de litio que incluía una disolución no acuosa de electrolito de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se preparó la disolución no acuosa de electrolito añadiendo 0,5 g del oligómero representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso: 3.500, $m1=3$, $n1=5$) y 3 g de carbonato de vinileno como aditivos a 96,5 g del disolvente orgánico no acuoso.

Ejemplo 11.

Después de mezclarse 12 g de carbonato de etileno y 75 g de carbonato de etilmetilo, se preparó un disolvente orgánico no acuoso disolviendo LiPF_6 para tener una concentración de 1,5 M. Después de eso, se preparó una batería secundaria de litio que incluía una disolución no acuosa de electrolito de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se preparó la disolución no acuosa de electrolito añadiendo 10 g del oligómero representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso: 3.500, $m1=3$, $n1=5$) y 3 g de carbonato de vinileno como aditivos a 87 g del disolvente orgánico no acuoso.

Ejemplo 12.

Después de mezclarse 10 g de carbonato de etileno y 62 g de carbonato de etilmetilo, se preparó un disolvente orgánico no acuoso disolviendo LiPF_6 para tener una concentración de 1,5 M. Después de eso, se preparó una batería secundaria de litio que incluía una disolución no acuosa de electrolito de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se preparó la disolución no acuosa de electrolito añadiendo 25 g del oligómero representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso: 3.500, $m1=3$, $n1=5$) y 3 g de carbonato de vinileno como aditivos a 72 g del disolvente orgánico no acuoso.

Ejemplo comparativo 1.

Se preparó una batería secundaria de litio que incluía una disolución no acuosa de electrolito de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque, después de mezclarse 10 g de carbonato de etileno y 86,5 g (razón volumétrica

de aproximadamente 1:11) de carbonato de etilmetilo, se preparó un disolvente orgánico no acuoso disolviendo LiPF_6 para tener una concentración de 3,5 M.

Ejemplo comparativo 2.

Después de mezclarse 20 g de carbonato de etileno y 76,5 g de carbonato de etilmetilo, se preparó un disolvente orgánico no acuoso disolviendo LiPF_6 para tener una concentración de 1,5 M. Después de eso, se preparó una batería secundaria de litio que incluía una disolución no acuosa de electrolito de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1 excepto porque se preparó la disolución no acuosa de electrolito añadiendo 0,5 g del oligómero representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso: 3.500, $m_1=3$, $n_1=5$) y 3 g de carbonato de vinileno como aditivos a 96,5 g del disolvente orgánico no acuoso.

Ejemplo comparativo 3.

Después de mezclarse 15 g de carbonato de etileno y 62 g de carbonato de etilmetilo, se preparó un disolvente orgánico no acuoso disolviendo LiPF_6 para tener una concentración de 1,5 M. Después de eso, se preparó una batería secundaria de litio que incluía una disolución no acuosa de electrolito de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1 excepto porque se preparó la disolución no acuosa de electrolito añadiendo 20 g del oligómero representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso: 3.500, $m_1=3$, $n_1=5$) y 3 g de carbonato de vinileno como aditivos a 77 g del disolvente orgánico no acuoso.

Ejemplo comparativo 4.

Después de mezclarse 10 g de carbonato de etileno y 87 g de carbonato de etilmetilo, se preparó un disolvente orgánico no acuoso disolviendo LiPF_6 para tener una concentración de 1,5 M. Después de eso, se preparó una batería secundaria de litio que incluía una disolución no acuosa de electrolito de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1 excepto porque se preparó la disolución no acuosa de electrolito añadiendo 3 g de carbonato de vinileno como aditivo a 97 g del disolvente orgánico no acuoso.

Ejemplo comparativo 5.

Después de mezclarse 20 g de carbonato de etileno y 62 g (razón volumétrica de aproximadamente 2:8) de carbonato de etilmetilo, se preparó un disolvente orgánico no acuoso disolviendo LiPF_6 para tener una concentración de 1,5 M. Después de eso, se preparó una batería secundaria de litio que incluía una disolución no acuosa de electrolito de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1 excepto porque se preparó la disolución no acuosa de electrolito añadiendo 15 g del oligómero representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso: 3.500, $m_1=3$, $n_1=5$) y 3 g de carbonato de vinileno como aditivos a 82 g del disolvente orgánico no acuoso.

[Tabla 1]

Ejemplos	Sal de litio		Cantidad de primer disolvente orgánico (EC) añadido (g)	Segundo disolvente orgánico		Cantidad de oligómero de fórmula 1 añadido (g)	Tercer aditivo	
	Concentración	Tipo		Compuesto	Cantidad de adición (g)		Compuesto	Cantidad de adición (g)
Ejemplo 1	1,5 M	LiPF_6	10	EMC	86,5	0,5	VC	3
Ejemplo 2	2,0 M	LiPF_6	10	EMC	86,5	0,5	VC	3
Ejemplo 3	2,5 M	LiPF_6	10	EMC	86,5	0,5	VC	3
Ejemplo 4	3,0 M	LiPF_6	10	EMC	86,5	0,5	VC	3
Ejemplo 5	1,5 M	LiPF_6	10	EMC	67,0	20	VC	3
Ejemplo 6	1,5 M	LiPF_6	5	EMC	91,5	0,5	VC	3
Ejemplo 7	1,5 M	LiPF_6	10	DMC	86,5	0,5	VC	3
Ejemplo 8	1,5 M	LiPF_6	1	EMC	95,9	0,1	VC	3
Ejemplo 9	1,5 M	LiPF_6	3	EMC	84	10	VC	3
Ejemplo 10	1,5 M	LiPF_6	3	EMC	93,5	0,5	VC	3
Ejemplo 11	1,5 M	LiPF_6	12	EMC	75,0	10	VC	3
Ejemplo 12	1,5 M	LiPF_6	10	EMC	62,0	25	VC	3
Ejemplo	3,5 M	LiPF_6	10	EMC	86,5	0,5	VC	3

comparativo 1								
Ejemplo comparativo 2	1,5 M	LiPF ₆	20	EMC	76,5	0,5	VC	3
Ejemplo comparativo 3	1,5 M	LiPF ₆	15	EMC	62	20	VC	3
Ejemplo comparativo 4	1,5 M	LiPF ₆	10	EMC	87	-	VC	3
Ejemplo comparativo 5	1,5 M	LiPF ₆	20	EMC	62	15	VC	3

Ejemplos experimentales

Ejemplo experimental 1: Evaluación del grosor

5

Tasa de cambio durante el almacenamiento a alta temperatura

Después de cargarse de manera completa (SOC del 100 %) las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 12 y las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos comparativos 1 a 4 respectivamente a 0,33 C a 4,2 V y luego almacenarse a 60 °C durante 10 semanas, se midió entonces la tasa de aumento de volumen (tasa de cambio de grosor) en relación a la semana 0.

10

Con respecto a la tasa de aumento de volumen, se colocó la batería secundaria de litio antes del almacenamiento a alta temperatura en un cuenco lleno de etanol a 25 °C, se midió el volumen inicial usando TWD-PLS, un equipo TWD-150DM, se colocó la batería secundaria de litio después del almacenamiento a alta temperatura durante 10 semanas en el cuenco, y se calculó el aumento de volumen de la batería secundaria de litio en relación con la semana 0 a partir del aumento de volumen de etanol. Los resultados se calcularon como un porcentaje (%) y se presentan en la tabla 2 a continuación.

15

20 [Tabla 2]

	Tasa de aumento de volumen después del almacenamiento a 60 °C durante 10 semanas (%)
Ejemplo 1	3,5
Ejemplo 2	3,7
Ejemplo 3	4,1
Ejemplo 4	5,3
Ejemplo 5	3,1
Ejemplo 6	3,2
Ejemplo 7	7,5
Ejemplo 8	8,2
Ejemplo 9	4,8
Ejemplo 10	5,1
Ejemplo 11	4,0
Ejemplo 12	2,9
Ejemplo comparativo 1	10,6
Ejemplo comparativo 2	22,7
Ejemplo comparativo 3	21,5

Ejemplo comparativo 4	30,7
-----------------------	------

Haciendo referencia a la tabla 2, con respecto a las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 12 que incluyen la disolución no acuosa de electrolito de la presente invención, puede entenderse que la tasa de aumento de volumen después del almacenamiento a alta temperatura era del 8,2 % o menos. Particularmente, con respecto a la batería secundaria de litio del ejemplo 12 que tiene un alto contenido de oligómero y un alto contenido de carbonato de etileno, puede entenderse que, puesto que se formó una película robusta sobre la superficie del electrodo negativo, la tasa de aumento de volumen era la más baja al 2,9 %.

En cambio, las tasas de aumento de volumen después del almacenamiento a alta temperatura de la batería secundaria de litio del ejemplo comparativo 1 que incluye la disolución no acuosa de electrolito con una alta concentración de sal de litio y las baterías secundarias de litio de los ejemplos comparativos 2 y 3 que incluyen la disolución no acuosa de electrolito con un alto contenido de carbonato de etileno eran del 10,6 % o más, en las que puede entenderse que sus tasas de aumento de volumen aumentaron significativamente en comparación con las de las baterías secundarias de litio de los ejemplos 1 a 12 de la presente invención. Particularmente, la tasa de aumento de volumen después del almacenamiento a alta temperatura de la batería secundaria de litio del ejemplo comparativo 4 sin el oligómero representado por la fórmula 1 era del 30,7 %, en la que puede entenderse que la tasa de aumento de volumen era significativamente inferior a las de las baterías secundarias de litio de ejemplos 1 a 12 de la presente invención.

Ejemplo experimental 2: evaluación de la capacidad de descarga

Después de cargarse de manera completa las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 12 y las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos comparativos 1, 4 y 5 respectivamente a una tasa de 0,33 C a 4,2 V en condiciones de corriente constante-tensión constante y ajustarse el estado de carga (SOC) de cada batería secundaria de litio al 50 %, se cargó cada batería secundaria de litio a una tasa de 2,5 C durante 10 segundos para medir la capacidad de descarga inicial. Después de establecer la carga y descarga anteriores como un ciclo y realizarse 3 ciclos, se midió la capacidad de descarga después de los 3 ciclos, y los resultados de la misma se presentan en la tabla 3 a continuación. Se midió la capacidad de descarga usando el equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

[Tabla 3]

	Capacidad de descarga a 0,33 C (mAh)
Ejemplo 1	2010
Ejemplo 2	1995
Ejemplo 3	1982
Ejemplo 4	1963
Ejemplo 5	1927
Ejemplo 6	2001
Ejemplo 7	2023
Ejemplo 8	1890
Ejemplo 9	1931
Ejemplo 10	1923
Ejemplo 11	1920
Ejemplo 12	1830
Ejemplo comparativo 1	1720
Ejemplo comparativo 4	1620
Ejemplo comparativo 5	1592

Haciendo referencia a la tabla 3, con respecto a las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 12 que incluyen la disolución no acuosa de electrolito de la presente invención, puede entenderse que la mayoría de las capacidades de descarga después de 3 ciclos eran de 1.830 mAh o más.

En cambio, puede entenderse que las capacidades de descarga después de 3 ciclos de la batería secundaria de litio del ejemplo comparativo 1 que incluye la disolución no acuosa de electrolito con una alta concentración de sal de litio, la batería secundaria de litio del ejemplo comparativo 4 sin el oligómero representado por la fórmula 1, y la

batería secundaria de litio del ejemplo comparativo 5 que incluye la disolución no acuosa de electrolito que tiene un alto contenido de carbonato de etileno eran significativamente inferiores a las de las baterías secundarias de litio de los ejemplos 1 a 11 de la presente invención.

5 La capacidad de descarga después de 3 ciclos de la batería secundaria de litio del ejemplo 12 que incluye la disolución no acuosa de electrolito que tiene una gran cantidad del oligómero representado por la fórmula 1 era de 1.830 mAh, en la que puede entenderse que la capacidad de descarga disminuyó en comparación con la de la batería secundaria de litio preparada en el ejemplo 5 que contenía el 20 % en peso del oligómero.

10 Ejemplo experimental 3: Evaluación de características de resistencia a temperatura ambiente (25 °C)

Después de cargarse de manera completa las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 12 y las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos comparativos 1 y 3 a 5 respectivamente a una tasa de 0,33 C a 4,2 V en condiciones de corriente constante-tensión constante y ajustarse el estado de carga (SOC) de cada batería secundaria de litio al 50 %, se midió una caída de tensión, que se produjo cuando cada batería secundaria de litio se descargó inicialmente a una tasa de 2,5 C durante 10 segundos, usando el equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A). Se midió la resistencia de cada celda mediante la caída de tensión obtenida, y los resultados de la misma se enumeran en la tabla 4 a continuación.

20 [Tabla 4]

	Resistencia a 25 °C, 2,5C, 10 s (mohm)
Ejemplo 1	38,6
Ejemplo 2	39,2
Ejemplo 3	39,8
Ejemplo 4	41,2
Ejemplo 5	43,5
Ejemplo 6	38,9
Ejemplo 7	37,1
Ejemplo 8	44,5
Ejemplo 9	43,1
Ejemplo 10	43,4
Ejemplo 11	43,5
Ejemplo 12	46,1
Ejemplo comparativo 1	46,5
Ejemplo comparativo 3	49,5
Ejemplo comparativo 4	52,6
Ejemplo comparativo 5	55,1

Haciendo referencia a la tabla 4, si se comprobaron los valores de resistencia de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 11 que incluyen la disolución no acuosa de electrolito de la presente invención, los valores de resistencia eran menores a 43,5 mohm o menos, pero puede entenderse que la mayoría de los valores de resistencia de la batería secundaria de litio del ejemplo comparativo 1 que incluye la disolución no acuosa de electrolito con una alta concentración de sal de litio, las baterías secundarias de litio de los ejemplos comparativos 3 y 5 que incluyen la disolución no acuosa de electrolito que tiene un alto contenido de carbonato de etileno, y la batería secundaria de litio del ejemplo comparativo 4 sin el oligómero representado por la fórmula 1 aumentaron significativamente hasta 46,5 mohm o más.

Con respecto a la batería secundaria de litio del ejemplo 12 que incluye la disolución no acuosa de electrolito que tiene una cantidad excesiva del oligómero representado por la fórmula 1, su valor de resistencia era de 46,1 mohm, en la que puede entenderse que el valor de resistencia aumentó en comparación con los de las baterías secundarias de litio preparados en los ejemplos 1 a 11.

Ejemplo experimental 4: Evaluación de características de resistencia a baja temperatura (-10 °C)

Después de cargarse de manera completa las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 12 y las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos comparativos 1 a 4 respectivamente a una tasa de 0,33 C a 4,2 V en condiciones de corriente constante-tensión constante condición y ajustarse el estado de carga (SOC) de

cada batería secundaria de litio al 50 %, se descargó cada batería secundaria de litio a una tasa de 2,5 C durante 10 segundos para realizar la carga y descarga.

A continuación, después de envejecer a -10 °C durante 3 horas, se midió una caída de tensión, que se produjo cuando se descargó cada batería secundaria de litio a una tasa de 2,5 C durante 10 segundos a un SOC del 50 % (aproximadamente 3,67 V), usando el equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A). Se midió la resistencia de cada celda mediante la caída de tensión obtenida, y los resultados de la misma se enumeran en la tabla 5 a continuación.

[Tabla 5]

	Resistencia a -10 °C, 2,5C, 10 s (mohm)
Ejemplo 1	90,1
Ejemplo 2	95,3
Ejemplo 3	101,5
Ejemplo 4	120,5
Ejemplo 5	99,4
Ejemplo 6	91,3
Ejemplo 7	150,3
Ejemplo 8	149,5
Ejemplo 9	151,4
Ejemplo 10	152,2
Ejemplo 11	153,5
Ejemplo 12	160,2
Ejemplo comparativo 1	170,5
Ejemplo comparativo 2	264,2
Ejemplo comparativo 3	312,4
Ejemplo comparativo 4	351,2

Haciendo referencia a la tabla 5, si se comprobaron los valores de resistencia de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 12 que incluyen la disolución no acuosa de electrolito de la presente invención, los valores de resistencia a una baja temperatura eran de aproximadamente 160,2 mohm o menos, pero puede entenderse que la mayoría de los valores de resistencia de la batería secundaria de litio del ejemplo comparativo 1 que incluye la disolución no acuosa de electrolito con una alta concentración de sal de litio, las baterías secundarias de litio de los ejemplos comparativos 2 y 3 que incluyen la disolución no acuosa de electrolito que tiene un alto contenido de carbonato de etileno, y la batería secundaria de litio del ejemplo comparativo 4 sin el oligómero representado por la fórmula 1 aumentaron significativamente hasta 170,5 mohm o más.

Con respecto a la batería secundaria de litio del ejemplo 12 que incluye la disolución no acuosa de electrolito que tiene una cantidad excesiva del oligómero representado por la fórmula 1, su valor de resistencia fue de 160,2 mohm, en la que puede entenderse que el valor de resistencia aumentó en comparación a los de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 11.

Ejemplo experimental 5: Prueba de evaluación de las características de duración de la vida útil por ciclo

Se cargaron las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 11 y las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos comparativos 1 a 4 respectivamente a una tasa de 0,33 C a 4,2 V en condiciones de corriente constante y se cargaron a una tensión constante de 4,2 V, se terminó la carga cuando la corriente de carga alcanzó 0,275 mA, y luego se dejaron reposar las baterías secundarias de litio durante 10 minutos y se descargaron a una corriente constante de 0,5 C a 3,0 V. Se estableció la carga y descarga anteriores como un ciclo, y se realizaron 300 ciclos de carga y descarga. En este caso, se midieron la capacidad de descarga después del primer ciclo y la capacidad de descarga después del ciclo 300º usando el equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A), y se calculó la retención de capacidad y se presenta en la tabla 6 a continuación.

[Tabla 6]

	Retención de capacidad después del ciclo 300º (%)
Ejemplo 1	85,2
Ejemplo 2	82,3
Ejemplo 3	79
Ejemplo 4	75,2
Ejemplo 5	72,6
Ejemplo 6	79,7
Ejemplo 7	82
Ejemplo 8	78,5
Ejemplo 9	77,1
Ejemplo 10	71,9
Ejemplo 11	77,5
Ejemplo 12	67,2
Ejemplo comparativo 1	68,1
Ejemplo comparativo 2	65,8
Ejemplo comparativo 3	58,4
Ejemplo comparativo 4	51,2

Tal como se ilustra en la tabla 6, puede entenderse que las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 11 que incluyen la disolución no acuosa de electrolito de la presente invención tenían una retención de capacidad (%) después de 300 ciclos del 71,9 % o más.

En cambio, puede entenderse que la mayoría de las retenciones de capacidad después de 300 ciclos de la batería secundaria de litio del ejemplo comparativo 1 que incluye la disolución no acuosa de electrolito con una alta concentración de sal de litio, las baterías secundarias de litio de los ejemplos comparativos 2 y 3 que incluyen la disolución no acuosa de electrolito que tiene un alto contenido de carbonato de etileno, y la batería secundaria de litio del ejemplo comparativo 4 sin el oligómero representado por la fórmula 1 se redujeron significativamente hasta el 68,1 % o menos.

Con respecto a la batería secundaria de litio del ejemplo 12 que incluye la disolución no acuosa de electrolito que tiene una cantidad excesiva del oligómero representado por la fórmula 1, su retención de capacidad después de 300 ciclos fue del 67,2 %, en la que puede entenderse que la retención de capacidad se redujo en comparación con las de las baterías secundarias de los ejemplos 1 a 11.

Es decir, con respecto a la batería secundaria del ejemplo 12, puesto que incluyó la disolución no acuosa de electrolito que tiene una cantidad excesiva del oligómero representado por la fórmula 1, puede entenderse que la tasa de cambio de grosor durante el almacenamiento a alta temperatura, la capacidad de descarga y las resistencias a temperatura ambiente (25 °C) y baja temperatura (-10 °C) se mejoraron en comparación con las de las baterías secundarias de los ejemplos comparativos 1 a 4, pero las características de duración de la vida útil por ciclo se degradaron en comparación con la batería secundaria del ejemplo comparativo 1. A partir de estos resultados, puede confirmarse que es deseable que la disolución no acuosa de la presente invención incluya el oligómero representado por la fórmula 1 en una cantidad del 20 % en peso o menos.

REIVINDICACIONES

1. Disolución no acuosa de electrolito que comprende:

una sal de litio de 1,2 M a 3,3 M,

un primer disolvente orgánico compuesto por carbonato de etileno,

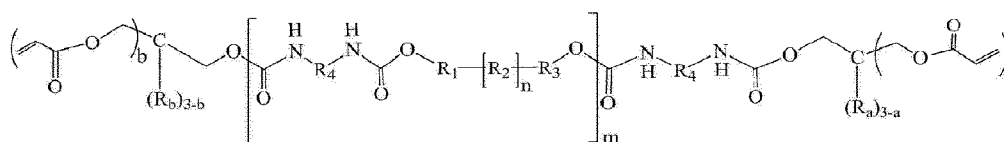
un segundo disolvente orgánico que excluye el carbonato de etileno, y

un oligómero representado por la fórmula 1 como primer aditivo,

en la que el primer disolvente orgánico se incluye en una cantidad del 0,1 % en peso al 12 % en peso basado en el peso total de la disolución no acuosa de electrolito, y

en la que la disolución no acuosa de electrolito comprende además al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto aromático que contiene flúor que tiene 9 átomos de carbono o menos, un compuesto de éster de carbonato que tiene un enlace insaturado y un anhídrido de ácido:

[Fórmula 1]



en la que, en la fórmula 1,

R₁ es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor o R₁'-O-, en el que R₁' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor,

R₂ es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor o R₂'-O-, en el que R₂' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor,

R₃ es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor o R₃'-O-, en el que R₃' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor,

R₄ es un grupo hidrocarbonado alifático o un grupo hidrocarbonado aromático,

R_a y R_b son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono,

m y n son cada uno independientemente un número entero de 1 a 5, y

a y b son cada uno independientemente un número entero de 1 a 3.

2. Disolución no acuosa de electrolito según la reivindicación 1, en la que la concentración de la sal de litio está en un intervalo de 1,5 M a 3,3 M.

3. Disolución no acuosa de electrolito según la reivindicación 1, en la que el primer disolvente orgánico se incluye en una cantidad del 1 % en peso al 10 % en peso basado en el peso total de la disolución no acuosa de electrolito.

4. Disolución no acuosa de electrolito según la reivindicación 1, en la que el segundo disolvente orgánico comprende al menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en un disolvente orgánico a base de carbonato cíclico que excluye el carbonato de etileno, un disolvente orgánico a base de carbonato lineal, un disolvente orgánico a base de éster lineal y un disolvente orgánico a base de éster cíclico.

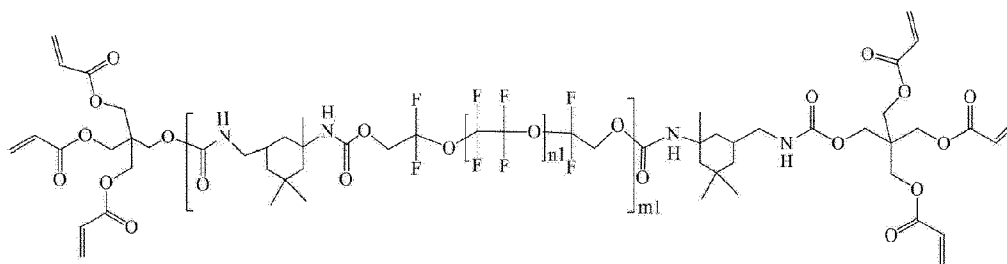
5. Disolución no acuosa de electrolito según la reivindicación 1, en la que el segundo disolvente orgánico es un disolvente orgánico a base de carbonato lineal.

6. Disolución no acuosa de electrolito según la reivindicación 1, en la que, en el oligómero representado por la fórmula 1, R_1 es $R_1'-O-$, en el que R_1' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor, R_2 es $R_2'-O-$, en el que R_2' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor, R_3 es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor y R_4 es un grupo hidrocarbonado alifático.

7. Disolución no acuosa de electrolito según la reivindicación 1, en la que, en la fórmula 1, R_1 es $R_1'-O-$, en el que R_1' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor, R_2 es $R_2'-O-$, en el que R_2' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor, R_3 es un grupo alquileo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con al menos un elemento de flúor y R_4 es un grupo hidrocarbonado alifático.

8. Disolución no acuosa de electrolito según la reivindicación 1, en la que el oligómero representado por la fórmula 1 es un oligómero representado por la fórmula 1a:

[Fórmula 1a]



en la que, en la fórmula 1a,

m_1 y n_1 son cada uno independientemente un número entero de 1 a 5.

9. Disolución no acuosa de electrolito según la reivindicación 1, en la que el primer aditivo se incluye en una cantidad del 0,1 % en peso al 22 % en peso basado en el peso total de la disolución no acuosa de electrolito.

10. Disolución no acuosa de electrolito según la reivindicación 1, en la que el compuesto aromático que contiene flúor que tiene 9 átomos de carbono o menos se incluye en una cantidad del 0,01 % en peso al 10 % en peso basado en el peso total de la disolución no acuosa de electrolito.

11. Disolución no acuosa de electrolito según la reivindicación 1, en la que el compuesto de éster de carbonato que tiene un enlace insaturado se incluye en una cantidad del 0,01 % en peso al 10 % en peso basado en el peso total de la disolución no acuosa de electrolito.

12. Disolución no acuosa de electrolito según la reivindicación 1, en la que el anhídrido de ácido comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en anhídrido succínico, anhídrido glutárico, anhídrido maleico, anhídrido citracónico, anhídrido glutacónico, anhídrido itacónico, anhídrido diglicólico, anhídrido ciclohexanodicarboxílico, dianhídrido ciclopentanotetracarboxílico y anhídrido fenilsuccínico.

13. Disolución no acuosa de electrolito según la reivindicación 1, en la que el anhídrido de ácido se incluye en una cantidad del 0,01 % en peso al 10 % en peso basado en el peso total de la disolución no acuosa de electrolito.

14. Batería secundaria de litio que comprende la disolución no acuosa de electrolito según la reivindicación 1.