

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 014 546**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.10.2022 PCT/KR2022/016384**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.05.2023 WO23075379**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2022 E 22887575 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2025 EP 4310975**

54 Título: **Aditivo para electrolito no acuoso, y electrolito no acuoso y batería secundaria de litio que incluyen el mismo**

30 Prioridad:

26.10.2021 KR 20210143853

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

23.04.2025

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SHIN, WON KYUNG;
AHN, KYOUNG HO;
HAN, JUN HYEOK;
OH, YOUNG HO;
LEE, CHUL HAENG;
LEE, WON TAE;
JI, SU HYEON y
JEONG, YOU KYEONG**

74 Agente/Representante:

QUIRÓS MARÍN, María

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 3 014 546 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

Aditivo para electrolito no acuoso, y electrolito no acuoso y batería secundaria de litio que incluyen el mismo

5 **Campo técnico**

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

10 Esta solicitud reivindica prioridad sobre las solicitudes de patente coreana n.ºs 10-2021-0143853, presentada el 26 de octubre de 2021, y 10-2022-0138354, presentada el 25 de octubre de 2022.

Campo técnico

15 La presente divulgación se refiere a un aditivo para un electrolito no acuoso, y a un electrolito no acuoso y a una batería secundaria de litio que incluyen el mismo.

Antecedentes de la técnica

20 Existe la necesidad de desarrollar tecnología para almacenar y utilizar de manera eficiente la energía eléctrica a medida que se desarrollan los dispositivos informáticos personales y las redes informáticas con el reciente desarrollo de la sociedad de la información y aumenta la dependencia concomitante de la sociedad en su conjunto con respecto a la energía eléctrica.

25 Particularmente, se han realizado estudios extensivos sobre baterías de iones de litio, que están en el foco de atención como energía limpia con bajas emisiones de dióxido de carbono, a medida que surge el interés por resolver problemas ambientales y hacer realidad una sociedad circular sostenible.

30 Dado que las baterías de iones de litio no sólo tienen la mayor densidad de energía teórica entre los dispositivos de almacenamiento de electricidad, sino que también pueden miniaturizarse para ser aplicables a un dispositivo informático personal y tienen una alta tensión de funcionamiento, las baterías de iones de litio también están en el foco de atención como fuentes de energía para almacenamiento de energía y fuentes de energía para vehículos eléctricos, así como fuentes de energía de ordenadores portátiles y teléfonos móviles.

35 La batería de iones de litio está compuesta principalmente por un electrodo positivo formado por un óxido de metal de transición que contiene litio, un electrodo negativo capaz de almacenar litio, un electrolito que se convierte en un medio para transferir iones de litio, y un separador, y, entre ellos, se ha realizado una cantidad significativa de investigación sobre el electrolito, mientras que el electrolito se conoce como un componente que afecta principalmente a la estabilidad o seguridad de la batería. El documento WO 2021/020005 A1 divulga aditivos para baterías de litio.

40 A medida que se carga y descarga la batería secundaria de litio, el rendimiento del electrodo positivo puede degradarse mientras que un material activo de electrodo positivo se colapsa estructuralmente debido a un producto de descomposición de una sal de litio incluida en el electrolito y, además, los iones de metales de transición pueden disolverse a partir de una superficie del electrodo positivo durante el colapso estructural del electrodo positivo. 45 Puesto que los iones de metales de transición así disueltos se electrodepositan en el electrodo positivo o el electrodo negativo para aumentar la resistencia del electrodo positivo, degradar el electrodo negativo, o destruir una interfase sólido-electrolito (SEI), se producen una descomposición adicional del electrolito y la degradación de la vida útil y el aumento de la resistencia de la batería resultantes.

50 Un fenómeno de degradación del rendimiento de la batería de este tipo tiende a acelerarse aún más cuando aumenta el potencial del electrodo positivo o cuando la batería se expone a una alta temperatura.

55 Por tanto, para suprimir la disolución de los iones de metales de transición a partir del electrodo positivo o impedir la degradación del electrodo negativo, se necesita de manera urgente investigar una composición de electrolito capaz de formar una película de SEI estable sobre una superficie del electrodo.

Divulgación de la invención

Problema técnico

60 Un aspecto de la presente divulgación proporciona un aditivo para un electrolito no acuoso que puede formar una película estable y de baja resistencia sobre una superficie de un electrodo incluso a una alta temperatura.

65 Otro aspecto de la presente divulgación proporciona un electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, que puede mejorar las características de capacidad a baja temperatura y la durabilidad a alta temperatura formando una película robusta sobre la superficie del electrodo incluyendo el aditivo para un electrolito no acuoso, y una

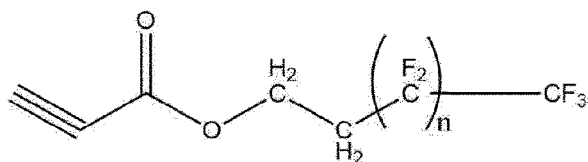
batería secundaria de litio que incluye el mismo.

Solución técnica

5 Según un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un aditivo para un electrolito no acuoso que incluye un compuesto representado por la fórmula 1:

[Fórmula 1]

10



en el que, en la fórmula 1,

15 n es un número entero de 2 a 20.

Según otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona un electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que incluye una sal de litio, un disolvente orgánico no acuoso, y el aditivo para un electrolito no acuoso,

20 en el que el aditivo para un electrolito no acuoso está presente en una cantidad del 9,0 % en peso o menos basándose en el peso total del electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio.

Según otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye el electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio.

25

Efectos ventajosos

Dado que un compuesto representado por la fórmula 1 de la presente divulgación incluye un grupo alquilo sustituido con flúor con resistencia a la oxidación y retardo de la llama excelentes, así como un grupo propargilo en su estructura, puede formarse una película robusta que contiene un elemento de flúor sobre una superficie de un electrodo. Por tanto, si el compuesto se incluye como aditivo, puede proporcionarse un electrolito no acuoso capaz de formar una interfase electrodo-electrolito con resistencia baja y retardo de la llama y durabilidad a alta temperatura altos. Además, puede lograrse una batería secundaria de litio capaz de lograr características de almacenamiento y características de ciclo excelentes a temperaturas bajas y altas porque pueden mejorarse las características de salida de la batería, pueden reducirse la generación de calor y el fenómeno de hinchamiento, que están provocados por una reacción adicional entre los electrolitos cuando se exponen a altas temperaturas, y puede promoverse una mejora del rendimiento a bajas temperaturas incluyendo el electrolito no acuoso. El electrolito no acuoso de la presente divulgación puede ser particularmente adecuado para una batería de salida alta en la que se usa un material activo de alta capacidad, tal como un material activo de electrodo positivo a base de alto contenido de níquel.

40

Breve descripción de los dibujos

Los siguientes dibujos adjuntos a la memoria descriptiva ilustran ejemplos preferidos de la presente divulgación a modo de ejemplo, y sirven para permitir que se entiendan adicionalmente conceptos técnicos de la presente divulgación junto con la descripción detallada de la invención proporcionada a continuación y, por tanto, la presente divulgación no debe interpretarse sólo con los asuntos en tales dibujos.

45

La figura 1 es un gráfico de ^1H -RMN de un compuesto representado por la fórmula 1-1.

50

Modo para llevar a cabo la invención

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

Se entenderá que las expresiones o los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no se interpretarán como el significado definido en los diccionarios usados habitualmente. Se entenderá adicionalmente que debe interpretarse que las expresiones o los términos tienen un significado que es compatible 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 adecuada el significado de las expresiones o los términos para explicar mejor la invención.

60

Además, 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 en forma singular pueden incluir formas en plural a menos que se haga referencia a lo contrario.

5 Antes de describir la presente divulgación, se entenderá adicionalmente que los términos “incluir”, “comprender”, o “tener” en esta memoria descriptiva especifican la presencia de características, números, etapas, elementos, o combinaciones de los mismos mencionados, pero no excluye la presencia o adición de una o más de otras características, números, etapas, elementos, o combinaciones de los mismos.

10 Las expresiones “a” y “b” en la descripción de “de a a b átomos de carbono” en la presente memoria descriptiva indican, cada una, el 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, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, y $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

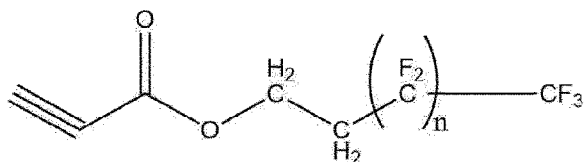
15 La expresión “grupo alquileo” indica un grupo hidrocarbonado insaturado divalente ramificado o no ramificado. En una realización, el grupo alquileo puede estar sustituido o no sustituido. El grupo alquileo puede incluir un grupo metileno, un grupo etileno, un grupo propileno, un grupo isopropileno, un grupo butileno, un grupo isobutileno, un grupo terc-butileno, un grupo pentileno, y un grupo 3-pentileno.

20 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 por un elemento distinto de hidrógeno, por ejemplo, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o flúor.

25 Aditivo para electrolito no acuoso

Un aditivo para un electrolito no acuoso según una realización de la presente divulgación incluye un compuesto representado por la fórmula 1 a continuación.

30 [Fórmula 1]



35 En la fórmula 1,

n es un número entero de 2 a 20.

40 El compuesto representado por la fórmula 1 puede formar una película de interfase sólido-electrolito (SEI) robusta que contiene un elemento de flúor sobre una superficie de un electrodo negativo mientras un triple enlace ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) incluido en su estructura molecular, es decir, un grupo propargilo, provoca una reacción electroquímica durante una reacción de descomposición electroquímica. Además, un grupo alquilo sustituido con flúor que tiene retardo de la llama e incombustibilidad excelentes, que está incluido en la estructura molecular, puede actuar como eliminador de radicales provocado por el elemento de flúor y puede formar simultáneamente una película de pasivación capaz de garantizar una excelente resistencia a la oxidación sobre una superficie de un electrodo positivo. Si la película estable se forma sobre la superficie del electrodo tal como se describió anteriormente, puesto que se controla una reacción secundaria entre el electrodo y una disolución de electrolito, puede proporcionarse una batería secundaria de litio con características de vida útil a temperatura ambiente y a baja temperatura mejoradas.

50 Particularmente, puesto que el compuesto representado por la fórmula 1 de la presente divulgación contiene un grupo etileno ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) en un grupo de unión entre un grupo funcional acrilato y el grupo alquilo sustituido con flúor terminal, se mejora la flexibilidad estructural aumentando la cadena molecular. Por tanto, el compuesto de la presente divulgación puede formar una película con una durabilidad más mejorada sobre la superficie del electrodo negativo en comparación con otros compuestos en los que un grupo alquilo sustituido con flúor está unido directamente a un grupo funcional acrilato o un grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) está contenido entre un grupo funcional acrilato y un grupo alquilo sustituido con flúor terminal.

60 Además, puesto que el compuesto representado por la fórmula 1 incluye dos elementos de oxígeno en la estructura molecular, se mejora la seguridad de la oxidación en comparación con un compuesto que incluye tres o más elementos de oxígeno y, por tanto, puede mejorarse la estabilidad a alta tensión y puede mejorarse la durabilidad del electrolito.

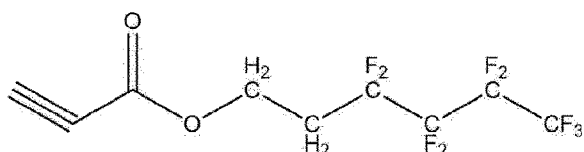
Tal como se describió anteriormente, en un caso en el que el compuesto representado por la fórmula 1 que incluye dos elementos de oxígeno, el grupo propargilo, y el grupo etileno (-CH₂-CH₂-) entre el grupo funcional acrilato y el grupo alquilo sustituido con flúor terminal, como grupo de unión, en la estructura molecular se incluye como aditivo de electrolito, puede formarse una película de interfase electrodo-electrolito que tiene baja resistencia, alto retardo de la llama y durabilidad a alta temperatura, y propiedades flexibles incluso a bajas temperaturas. Por tanto, puesto que puede prepararse un electrolito no acuoso capaz de mejorar las características de salida y reducir una reacción exotérmica debido a una reacción secundaria adicional cuando se expone a condiciones de alta temperatura, tales como abuso térmico, puede lograrse una batería secundaria de litio capaz de reducir un fenómeno de hinchamiento de batería mientras que tiene excelentes características de almacenamiento y características de ciclo a temperaturas bajas y altas.

Específicamente, en la fórmula 1, n puede ser un número entero de 3 a 15, y, más específicamente, n puede ser un número entero de 4 a 10.

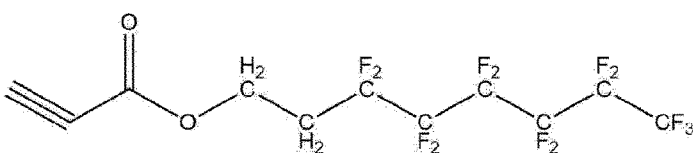
Si el número entero de n satisface el intervalo anterior, puesto que pueden mejorarse las propiedades térmicas del propio compuesto, puede esperarse la estabilidad de una película formada a partir del mismo. Particularmente, en la fórmula 1, en un caso en el que n es 16 o más, más particularmente, en un caso en el que n es mayor de 20, puesto que la viscosidad y la apolaridad del material aumentan cuando el elemento de flúor está contenido en exceso, se reduce la solubilidad en el electrolito y, por tanto, puede reducirse la conductividad iónica para provocar un rendimiento deficiente de la batería.

Preferiblemente, el compuesto representado por la fórmula 1 puede incluir al menos uno de los compuestos representados por las fórmulas 1-1 a 1-3.

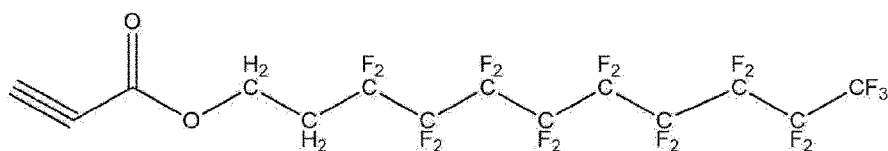
[Fórmula 1-1]



[Fórmula 1-2]



[Fórmula 1-3]



Electrolito no acuoso para batería secundaria de litio

Además, el electrolito no acuoso según una realización de la presente divulgación incluye el aditivo para un electrolito no acuoso que incluye el compuesto representado por la fórmula 1.

El electrolito no acuoso puede incluir además una sal de litio, un disolvente orgánico no acuoso, y otros aditivos de electrolito.

(1) Aditivo para electrolito no acuoso

Puesto que la descripción del compuesto representado por la fórmula 1 coincide con la descripción anterior, se omitirá la descripción del mismo.

Según una realización de la presente divulgación, el aditivo para un electrolito no acuoso puede estar presente en una cantidad del 9,0 % en peso o menos, específicamente, del 0,1 % en peso al 7,0 % en peso basándose en el peso total del electrolito no acuoso.

5 En un caso en el que la cantidad del aditivo para un electrolito no acuoso satisface el intervalo anterior, puesto que puede suprimirse de manera eficaz la disolución del metal de transición a partir del electrodo positivo a altas temperaturas formando una película estable, puede lograrse una excelente durabilidad a alta temperatura. Es decir, si el aditivo para un electrolito no acuoso está presente en una cantidad del 0,1 % en peso o más en el electrolito no acuoso, puesto que el efecto de formación de película se mejora para formar una película de SEI estable incluso durante el almacenamiento a alta temperatura, se impiden un aumento de la resistencia y una disminución de la capacidad incluso después del almacenamiento a alta temperatura y, por tanto, puede mejorarse el rendimiento global. Además, si el aditivo para un electrolito no acuoso está presente en una cantidad del 7,0 % en peso o menos, puesto que puede impedirse el aumento de la resistencia impidiendo la formación de una película excesivamente gruesa durante la carga inicial mientras se controla la viscosidad del electrolito de modo que pueda disolverse fácilmente una sal de litio, puede impedirse la degradación de las características de salida y la capacidad inicial de la batería secundaria.

Específicamente, el aditivo para un electrolito no acuoso puede estar presente en una cantidad del 0,1 % en peso al 5 % en peso, más específicamente, del 0,5 % en peso al 3 % en peso basándose en el peso total del electrolito no acuoso.

(2) Sal de litio

Como sal de litio puede usarse sin limitación cualquier sal de litio usada normalmente en un electrolito para una batería secundaria de litio, y, por ejemplo, la sal de litio puede incluir Li^+ como catión, y puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$, AlCl_4^- , AlO_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , CH_3CO_2^- , CF_3CO_2^- , AsF_6^- , SbF_6^- , CH_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BC_4O_8^- , $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$, $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$, $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, y SCN^- como anión.

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_2 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCH_3CO_2 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiCH_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (bis(fluorosulfonil)imida de litio, LiFSI), $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ (bis(pentafluoroetanosulfonil)imida de litio, LiBETI), y $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio, LiTFSI) o una mezcla de dos o más de los mismos, y, como ejemplo representativo, la sal de litio puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en LiBF_4 , LiClO_4 , LiPF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$, y $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$.

La sal de litio puede cambiarse de manera adecuada en un intervalo utilizable normalmente, pero puede incluirse en una concentración de 0,8 M a 3,0 M, específicamente, de 1,0 M a 3,0 M en el electrolito para obtener un efecto óptimo de formar una película para impedir la corrosión de la superficie del electrodo.

Si la concentración de la sal de litio es menor de 0,8 M, puesto que se reduce la movilidad de los iones de litio, pueden degradarse las características de capacidad, y, si la concentración de la sal de litio es mayor de 3,0 M, puesto que se aumenta de manera excesiva la viscosidad del electrolito no acuoso, puede reducirse la capacidad de impregnación del electrolito y puede reducirse el efecto de formación de película.

(3) Disolvente orgánico no acuoso

Como disolvente orgánico no acuoso pueden usarse sin limitación diversos disolventes orgánicos no acuosos usados normalmente en un electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, en el que, específicamente, el tipo del mismo no está limitado siempre que pueda minimizarse la descomposición debido a una reacción de oxidación durante la carga y descarga de la batería secundaria y puedan mostrarse propiedades deseadas junto con un aditivo.

Por ejemplo, como disolvente orgánico no acuoso puede usarse un disolvente orgánico a base de carbonato cíclico altamente viscoso que disocia bien la sal de litio en el electrolito debido a la alta permitividad. Además, para preparar un electrolito que tenga mayor conductividad iónica, el disolvente orgánico a base de carbonato cíclico puede mezclarse con al menos uno de un disolvente orgánico a base de carbonato lineal y/o un disolvente orgánico a base de éster lineal en una razón adecuada y usarse como disolvente orgánico no acuoso.

Específicamente, para preparar un electrolito que tenga alta conductividad iónica, (i) el disolvente orgánico a base de carbonato cíclico y (ii) al menos un disolvente del disolvente orgánico a base de carbonato lineal y el disolvente orgánico a base de éster lineal pueden mezclarse en una razón en volumen de 10:90 a 80:20, específicamente, de 30:70 a 50:50 y usarse como disolvente orgánico no acuoso de la presente divulgación.

El disolvente orgánico a base de carbonato cíclico es un disolvente orgánico altamente viscoso que puede disociar

bien la sal de litio en el electrolito debido a la alta permitividad, en el que ejemplos específicos del disolvente orgánico a base de carbonato cíclico pueden ser al menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno, y carbonato de vinileno, y, entre ellos, el disolvente orgánico a base de carbonato cíclico puede incluir al menos uno de carbonato de etileno y carbonato de propileno.

Además, el disolvente orgánico a base de carbonato lineal es un disolvente orgánico que tiene baja viscosidad y baja permitividad, en el que, como ejemplo representativo, puede usarse al menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo, carbonato de etilo y metilo (EMC), carbonato de metilo y propilo, y carbonato de etilo y propilo, y el disolvente orgánico a base de carbonato lineal puede incluir específicamente carbonato de etilo y metilo (EMC).

Además, ejemplos específicos del disolvente orgánico a base de éster lineal pueden 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 (EP), propionato de propilo (PP), y propionato de butilo, y, entre ellos, el disolvente orgánico a base de éster lineal puede incluir al menos uno de propionato de etilo y propionato de propilo.

El disolvente orgánico de la presente divulgación puede incluir además al menos un disolvente orgánico a base de éster cíclico seleccionado del grupo que consiste en γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, σ -valerolactona, y ϵ -caprolactona, si es necesario.

El resto excluyendo otros componentes excepto el disolvente orgánico, por ejemplo, el aditivo para un electrolito no acuoso de la presente divulgación, la sal de litio, y otros aditivos, en el electrolito no acuoso de la presente divulgación, puede ser en su totalidad el disolvente orgánico no acuoso a menos que se indique lo contrario.

(4) Otros aditivos

El electrolito no acuoso según la realización de la presente divulgación puede incluir además otros aditivos, que pueden formar una película estable sobre las superficies del electrodo negativo y del electrodo positivo sin aumentar significativamente la resistencia inicial junto con el efecto del aditivo usándose junto con el aditivo, o pueden actuar como agente complementario para suprimir la descomposición del disolvente en el electrolito no acuoso y mejorar la movilidad de los iones de litio.

Estos otros aditivos no están particularmente limitados siempre que puedan formar una película estable sobre las superficies del electrodo positivo y del electrodo negativo.

Específicamente, como ejemplo representativo, los otros aditivos pueden incluir al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en un compuesto a base de carbonato cíclico, un compuesto a base de carbonato sustituido con halógeno, un compuesto a base de nitrilo, un compuesto a base de fosfato, un compuesto a base de borato, y un compuesto a base de sal de litio.

Específicamente, el compuesto a base de carbonato cíclico puede mejorar la durabilidad de la batería formando una película de SEI estable principalmente sobre la superficie del electrodo negativo durante la activación de la batería. El compuesto a base de carbonato cíclico puede incluir carbonato de vinileno (VC) o carbonato de vinilileno, y puede estar presente en una cantidad del 3 % en peso o menos basándose en el peso total del electrolito no acuoso. En un caso en el que la cantidad del compuesto a base de carbonato cíclico en el electrolito no acuoso es mayor del 3 % en peso, pueden degradarse el rendimiento de inhibición de hinchamiento de celda y la resistencia inicial.

El compuesto a base de carbonato sustituido con halógeno puede incluir carbonato de fluoroetileno (FEC), y puede estar presente en una cantidad del 5 % en peso o menos basándose en el peso total del electrolito no acuoso. En un caso en el que la cantidad del compuesto a base de carbonato sustituido con halógeno es mayor del 5 % en peso, puede degradarse el rendimiento de inhibición de hinchamiento de celda.

Además, el compuesto a base de nitrilo puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en succinonitrilo, adiponitrilo (Adn), acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, valeronitrilo, caprilonitrilo, heptanonitrilo, ciclopentanocarbonitrilo, ciclohexanocarbonitrilo, 2-fluorobenzonitrilo, 4-fluorobenzonitrilo, difluorobenzonitrilo, trifluorobenzonitrilo, fenilacetnitrilo, 2-fluorofenilacetnitrilo, y 4-fluorofenilacetnitrilo.

El compuesto a base de nitrilo puede actuar como agente complementario para formar una película de SEI del electrodo negativo, puede actuar para suprimir la descomposición del disolvente en el electrolito, y puede actuar para mejorar la movilidad de los iones de litio. El compuesto a base de nitrilo puede estar presente en una cantidad del 8 % en peso o menos basándose en el peso total del electrolito no acuoso. En un caso en el que la cantidad del compuesto a base de nitrilo en el electrolito no acuoso es mayor del 8 % en peso, puesto que se aumenta la película formada sobre la superficie del electrodo para aumentar la resistencia, puede degradarse el rendimiento de la batería.

Además, puesto que el compuesto a base de fosfato estabiliza los aniones de PF_6 en el electrolito y ayuda a formar las películas de electrodo positivo y electrodo negativo, puede mejorarse la durabilidad de la batería. El compuesto a base de fosfato puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en difluoro(bisoxalato)fosfato de litio (LiDFOP), LiPO_2F_2 , fosfato de tris(trimetilsililo), fosfito de tris(trimetilsililo), fosfato de tris(2,2,2-trifluoroetilo), y fosfito de tris(trifluoroetilo), y puede estar presente en una cantidad del 3 % en peso o menos basándose en el peso total del electrolito no acuoso.

El compuesto a base de borato puede mejorar la movilidad de los iones de litio promoviendo la separación de pares iónicos de la sal de litio, puede reducir la resistencia interfacial de la película de SEI, y puede resolver problemas, tales como la generación de gas de ácido fluorhídrico, disociando un material, tal como LiF , que se forma durante una reacción de la batería y no se separa bien. El compuesto a base de borato puede incluir bis(oxalato)borato de litio (LiBOB , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$), oxalildifluoroborato de litio, o trimetilsililborato de tetrametilo (TMSB), y puede estar presente en una cantidad del 3 % en peso o menos basándose en el peso total del electrolito no acuoso.

Además, el compuesto a base de sal de litio es un compuesto diferente de la sal de litio incluida en el electrolito no acuoso, en el que el compuesto a base de sal de litio puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en LiODFB y LiBF_4 , y puede estar presente en una cantidad del 3 % en peso o menos basándose en el peso total del electrolito no acuoso.

Pueden mezclarse y usarse dos o más de los otros aditivos, y los otros aditivos pueden estar presentes en una cantidad del 10 % en peso o menos, particularmente del 0,01 % en peso al 10 % en peso, y preferiblemente del 0,1 % en peso al 5,0 % en peso basándose en el peso total del electrolito no acuoso.

Si la cantidad de los otros aditivos es menor del 0,01 % en peso, las características de almacenamiento a alta temperatura y el efecto de reducción de gases que van a lograrse a partir de los aditivos son insignificantes, y, si la cantidad de los otros aditivos es mayor del 10 % en peso, existe la posibilidad de que la reacción secundaria en el electrolito se produzca de manera excesiva durante la carga y descarga de la batería. Particularmente, puesto que los otros aditivos pueden no descomponerse suficientemente cuando se añade una cantidad en exceso de los otros aditivos, los otros aditivos pueden estar presentes en forma de un material sin reaccionar o precipitados en el electrolito a temperatura ambiente. Por consiguiente, puesto que se aumenta la resistencia, pueden degradarse las características de vida útil de la batería secundaria.

Batería secundaria de litio

A continuación, se describirá una batería secundaria de litio según la presente divulgación.

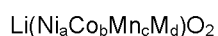
La batería secundaria de litio según la presente divulgación incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito no acuoso, y, en este caso, el electrolito no acuoso es el electrolito no acuoso según la presente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

(1) Electrodo positivo

El electrodo positivo según la presente divulgación puede incluir una capa de material activo de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo, y, si es necesario, la capa de material activo de electrodo positivo puede incluir además un agente conductor y/o un aglutinante.

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 (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, y $x+y+z=1$), y, más específicamente, puede incluir un óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto representado por la fórmula 2 a continuación en cuanto a la mejora de las características de capacidad y la estabilidad de la batería.

[Fórmula 2]



En la fórmula 2,

M es tungsteno (W), cobre (Cu), hierro (Fe), vanadio (V), cromo (Cr), titanio (Ti), zirconio (Zr), zinc (Zn), aluminio (Al), indio (In), tántalo (Ta), itrio (Y), lantano (La), estroncio (Sr), galio (Ga), escandio (Sc), gadolinio (Gd), samario (Sm), calcio (Ca), cerio (Ce), niobio (Nb), magnesio (Mg), boro (B), o molibdeno (Mo), y

ES 3 014 546 T3

a, b, c, y d son fracciones atómicas de cada uno de los elementos independientes,

en la que $0,55 \leq a < 1$, $0 < b \leq 0,3$, $0 < c \leq 0,3$, $0 \leq d \leq 0,1$, y $a+b+c+d=1$.

5 a, b, c, y d pueden satisfacer $0,60 \leq a \leq 0,95$, $0,01 \leq b \leq 0,20$, $0,01 \leq c \leq 0,20$, y $0 \leq d \leq 0,05$, respectivamente.

Específicamente, el óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto puede ser un óxido compuesto de litio-metal de transición que tiene un contenido de níquel entre los metales de transición del 55 % atm. o más, preferiblemente, el 60 % atm. o más, y un ejemplo representativo del mismo puede ser al menos uno seleccionado del grupo que
10 consiste en $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,3})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,7}\text{Mn}_{0,15}\text{Co}_{0,15})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$, y $\text{Li}(\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,06}\text{Mn}_{0,03}\text{Al}_{0,01})\text{O}_2$.

Además, aparte del óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto, el material activo de electrodo positivo puede
15 incluir al menos uno de óxido a base de litio-manganeso (por ejemplo, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , etc.), óxido a base de litio-cobalto (por ejemplo, LiCoO_2 , etc.), óxido a base de litio-níquel (por ejemplo, LiNiO_2 , etc.), 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.), óxido a base de litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Co}_{Y1}\text{O}_2$ (donde $0 < Y1 < 1$), etc.), 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.), u óxido de litio-níquel-cobalto-metal de transición (M) (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{M}_{S2})\text{O}_2$ (donde M se selecciona del grupo que consiste en Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg, y Mo, y p2, q2, r3, y S2 son fracciones atómicas de cada uno de los elementos independientes, donde $0 < p2 < 1$, $0 < q2 < 1$, $0 < r3 < 1$, $0 < S2 < 1$, y $p2+q2+r3+S2=1$)).

El material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 90 % en peso al 99 % en peso, específicamente, del 93 % en peso al 98 % en peso basándose en el peso total del contenido de sólidos en la capa
25 de material activo de electrodo positivo.

El agente conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico adverso en la batería, y, por ejemplo, puede usarse un material conductor, tal como: polvo de negro de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, o negro térmico; polvo de grafito tal como grafito natural con una estructura cristalina bien desarrollada, grafito artificial, o grafito; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras de metal; polvo conductor tal como
30 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 de metal conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno.

El agente conductor se añade habitualmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basándose en el peso total del contenido de sólidos en la capa de material activo de electrodo positivo.

El aglutinante es un componente que actúa para mejorar la adhesión entre las partículas de material activo de electrodo positivo y la adhesión entre el material activo de electrodo positivo y un colector de corriente, en el que el aglutinante se añade habitualmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basándose en el peso total del contenido de sólidos en la capa de material activo de electrodo positivo. Ejemplos del aglutinante pueden ser un aglutinante a base de resina fluorada incluyendo poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) o politetrafluoroetileno (PTFE); un aglutinante a base de caucho incluyendo un caucho de estireno-butadieno (SBR), un caucho de acrilonitrilo-butadieno, o un caucho de estireno-isopreno; un aglutinante a base de celulosa incluyendo carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, o celulosa regenerada; un aglutinante a base de polialcohol incluyendo poli(alcohol vinílico); un aglutinante a base de poliolefina incluyendo polietileno o polipropileno; un aglutinante a base de poliimida; un aglutinante a base de poliéster; y un aglutinante a base de silano.

El electrodo positivo de la presente divulgación puede prepararse mediante un método de preparación de un electrodo positivo que se conoce en la técnica. Por ejemplo, el electrodo positivo puede prepararse mediante un método en el que un colector de electrodo positivo se recubre con una suspensión de electrodo positivo, que se prepara disolviendo o dispersando el material activo de electrodo positivo, el aglutinante, y/o el agente conductor en un disolvente, se seca, y luego se lamina para formar una capa de material activo de electrodo positivo, o un método en el que la capa de material activo de electrodo positivo se somete a colada sobre un soporte independiente y luego se lamina una película separada del soporte sobre el colector de electrodo positivo.

El colector de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico adverso 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 similares.

El disolvente puede incluir un disolvente orgánico, tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP), y puede usarse en una cantidad de modo que se obtenga la viscosidad deseable cuando se incluye el material activo de electrodo positivo, así como opcionalmente el aglutinante y el agente conductor. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad de modo que la concentración del contenido de sólidos en la suspensión de material activo que incluye el
65

material activo de electrodo positivo, así como opcionalmente el aglutinante y el agente conductor, está en un intervalo del 10 % en peso al 70 % en peso, preferiblemente, del 20 % en peso al 60 % en peso.

(2) Electrodo negativo

A continuación, se describirá un electrodo negativo.

El electrodo negativo según la presente divulgación incluye una capa de material activo de electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo, y la capa de material activo de electrodo negativo puede incluir además un agente conductor y/o un aglutinante, si es necesario.

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 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, y, específicamente, puede usarse metal de litio, un material de carbono capaz de intercalar/desintercalar de manera reversible iones de litio, o una mezcla del material de carbono y un material a base de silicio, que puede estar dopado y no dopado con litio.

Como material de carbono capaz de intercalar/desintercalar de manera reversible 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 el metal, puede usarse un metal seleccionado del grupo que consiste en Cu, níquel (Ni), sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs), francio (Fr), berilio (Be), Mg, Ca, Sr, silicio (Si), antimonio (Sb), plomo (Pb), In, Zn, bario (Ba), radio (Ra), germanio (Ge), 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 , $Li_xFe_2O_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), y $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$ (Me: manganeso (Mn), Fe, Pb, o Ge; Me': Al, 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 ($0 < x < 2$), 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, un 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, un 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, Sc, Y, Ti, Zr, hafnio (Hf), rutherfordio (Rf), V, Nb, Ta, dubnio (Db), Cr, Mo, W, seaborgio (Sg), tecnecio (Tc), renio (Re), bohrio (Bh), Fe, Pb, rutenio (Ru), osmio (Os), hasio (Hs), rodio (Rh), iridio (Ir), paladio (Pd), platino (Pt), Cu, plata (Ag), oro (Au), Zn, cadmio (Cd), B, Al, Ga, Sn, In, Ge, P, arsénico (As), Sb, bismuto (Bi), S, selenio (Se), telurio (Te), polonio (Po), y una combinación de los mismos.

El óxido de metal de transición puede incluir un 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 basándose en el peso total del contenido de sólidos en la capa de material activo de electrodo negativo.

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 basándose en el peso total del contenido de sólidos en la capa de material activo de electrodo negativo. El agente conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico adverso en la batería, y, por ejemplo, puede usarse un material conductor, tal como: grafito tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, y negro térmico; 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 de metal conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno.

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 basándose en el peso total del contenido de sólidos en la capa de material activo de electrodo negativo. Ejemplos

del aglutinante pueden ser un aglutinante a base de resina fluorada incluyendo poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) o politetrafluoroetileno (PTFE); un aglutinante a base de caucho incluyendo un caucho de estireno-butadieno (SBR), un caucho de acrilonitrilo-butadieno, o un caucho de estireno-isopreno; un aglutinante a base de celulosa incluyendo carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, o celulosa regenerada; un aglutinante a base de polialcohol incluyendo poli(alcohol vinílico); un aglutinante a base de poliolefina incluyendo polietileno o polipropileno; un aglutinante a base de poliimida; un aglutinante a base de poliéster; y un aglutinante a base de silano.

El electrodo negativo puede prepararse según un método de preparación de un electrodo negativo que se conoce en la técnica. Por ejemplo, el electrodo negativo puede prepararse mediante un método en el que un colector de electrodo negativo se recubre con una suspensión de material activo de electrodo negativo, que se prepara disolviendo o dispersando el material activo de electrodo negativo, así como opcionalmente el aglutinante y el agente conductor, en un disolvente, se lamina y se seca para formar una capa de material activo de electrodo negativo, o puede prepararse sometiendo a colada la capa de material activo de electrodo negativo sobre un soporte independiente y luego laminando una película separada del soporte sobre el colector de electrodo negativo.

El colector de electrodo negativo tiene generalmente un grosor de 3 μm a 500 μm . El colector de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad sin provocar ningún cambio químico adverso 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 similares, y una aleación de aluminio-cadmio. 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 tales 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.

El disolvente puede incluir agua o un disolvente orgánico, tal como NMP y alcohol, y puede usarse en una cantidad de modo que se obtenga la viscosidad deseable cuando se incluye el material activo de electrodo negativo, así como opcionalmente el aglutinante y el agente conductor. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad de modo que la concentración del contenido de sólidos incluyendo el material activo de electrodo negativo, así como opcionalmente el aglutinante y el agente conductor, está en un intervalo del 50 % en peso al 75 % en peso, preferiblemente, del 50 % en peso al 65 % en peso.

(3) Separador

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

El separador separa el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporciona una trayectoria de movimiento de iones de litio, en el que como separador puede usarse sin limitación particular cualquier separador siempre que se use normalmente en una batería secundaria de litio, y particularmente, puede usarse un separador que tenga alta capacidad de retención de humedad para un electrolito, así como baja resistencia a la transferencia de iones de electrolito.

Específicamente, puede usarse una película polimérica porosa, por ejemplo, una película polimérica porosa preparada a partir de un polímero a base de poliolefina, tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno, y un copolímero de etileno/metacrilato, o una estructura laminada que tiene dos o más capas de los mismos. Además, puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado por fibras de poli(tereftalato de etileno) o fibras de vidrio de alto punto de fusión. Además, puede usarse un separador recubierto que incluye un componente cerámico o un material polimérico para garantizar la resistencia al calor o la resistencia mecánica, y puede usarse opcionalmente el separador que tiene una estructura monocapa o multicapa.

La batería secundaria de litio según la presente divulgación tal como se describió anteriormente puede usarse de manera adecuada en dispositivos portátiles, tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles, y cámaras digitales, y coches eléctricos tales como vehículos híbridos eléctricos (VHE).

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

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

La forma de la batería secundaria de litio de la presente divulgación no está particularmente limitada, pero puede usarse un tipo cilíndrico usando una lata, un tipo prismático, un tipo bolsa, o un tipo botón.

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

A continuación en el presente documento, se describirá con detalle la presente divulgación según los ejemplos.

En este caso, la invención puede realizarse 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 sea exhaustiva y completa, y transmita plenamente el alcance de la presente divulgación a los expertos en la técnica.

Ejemplos

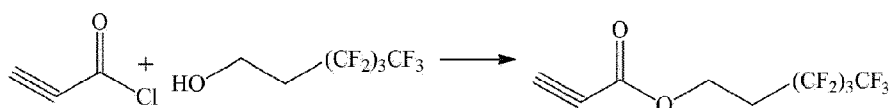
I. Síntesis de aditivos de electrolito no acuoso

Ejemplo de síntesis 1. Síntesis del compuesto representado por la fórmula 1-1

Se añadieron 500 ml de acetato de etilo a un reactor mantenido a 10 °C, y, después de disolver 52,82 g (0,2 moles) de alcohol 2-(perfluorobutil)etílico (fabricado por Sigma-Aldrich) y 24,3 g (0,24 moles) de trimetilamina (fabricada por Samchun Chemical Co., Ltd.), se añadieron lentamente 22,20 g de cloruro de propinoilo (0,24 moles, fabricado por TCL) gota a gota mientras se agitaba.

Luego, se agitaron adicionalmente los reactantes durante 2 horas a temperatura ambiente, y, después de completar la reacción, se añadieron 500 ml de agua para separar el agua y una fase orgánica, y se obtuvo la fase orgánica.

Después de lavar (aclara) la fase orgánica obtenida dos veces con agua destilada, se destiló a vacío el disolvente para obtener el compuesto de fórmula 1-1 (rendimiento: 75 %). En la figura 1 se ilustra un gráfico de ¹H-RMN (RMN de 500 MHz, Agilent DD1) del compuesto de fórmula 1-1.



Ejemplo de síntesis 2. Síntesis del compuesto representado por la fórmula 1-2

Se obtuvo el compuesto representado por la fórmula 1-2 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó alcohol 2-(perfluorohexil)etílico (fabricado por Sigma-Aldrich) en lugar de alcohol 2-(perfluorobutil)etílico (fabricado por Sigma-Aldrich) (rendimiento: 74 %).

Ejemplo de síntesis 3. Síntesis del compuesto representado por la fórmula 1-3

Se obtuvo el compuesto representado por la fórmula 1-3 de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó alcohol 2-(perfluorononil)etílico (fabricado por Sigma-Aldrich) en lugar de alcohol 2-(perfluorobutil)etílico (fabricado por Sigma-Aldrich) (rendimiento: 73 %).

II. Preparación de batería secundaria

Ejemplo 1.

(Preparación de electrolito no acuoso)

Después de disolver LiPF₆ en un disolvente orgánico no acuoso, en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), propionato de etilo (EP), y propionato de propilo (PP) en una razón en volumen de 30:20:30:20, de modo que la concentración del LiPF₆ fuera de 1,0 M, se preparó un electrolito no acuoso añadiendo el 0,5 % en peso del compuesto representado por la fórmula 1-1, que se obtuvo en el ejemplo de síntesis 1, como aditivo (véase la tabla 1 a continuación).

(Preparación de electrodo positivo)

Se añadieron un material activo de electrodo positivo (LiCoO₂), un agente conductor (negro de carbono), y un aglutinante (poli(fluoruro de vinilideno)) en una razón en peso de 97,5:1:1,5 a N-metil-2-pirrolidona (NMP), como disolvente, para preparar una suspensión de material activo de electrodo positivo (concentración de contenido de sólidos del 60 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo positivo de 15 μm de grosor (película delgada de Al) con la suspensión de material activo de electrodo positivo, se secó, y luego se prensó con rodillo para preparar un

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se preparó un electrolito no acuoso disolviendo LiPF_6 en un disolvente orgánico no acuoso para tener una concentración de 1,0 M y luego añadiendo el 0,05 % en peso del compuesto representado por la fórmula 1-1 como aditivo (véase la tabla 1 a continuación).

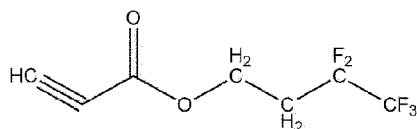
Ejemplo comparativo 4.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se preparó un electrolito no acuoso disolviendo LiPF_6 en un disolvente orgánico no acuoso para tener una concentración de 1,0 M y luego añadiendo el 8,0 % en peso del compuesto representado por la fórmula 1-1 como aditivo (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo comparativo 5.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se preparó un electrolito no acuoso añadiendo un compuesto representado por la fórmula 4 a continuación en lugar del compuesto representado por la fórmula 1-1 (véase la tabla 1 a continuación).

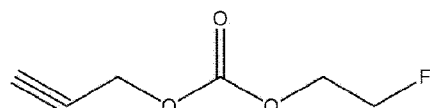
[Fórmula 4]



Ejemplo comparativo 6.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se preparó un electrolito no acuoso añadiendo un compuesto representado por la fórmula 5 a continuación en lugar del compuesto representado por la fórmula 1-1 (véase la tabla 1 a continuación).

[Fórmula 4]



Ejemplo comparativo 7.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se preparó un electrolito no acuoso disolviendo LiPF_6 en un disolvente orgánico no acuoso para tener una concentración de 1,0 M y luego añadiendo el 10,0 % en peso del compuesto representado por la fórmula 1-1 como aditivo (véase la tabla 1 a continuación).

En este caso, puesto que la sal de litio no se disolvió en una cantidad suficientemente grande del aditivo, no fue posible la preparación del electrolito no acuoso.

[Tabla 1]

	Disolvente orgánico no acuoso	Aditivo	
		Tipo	Cantidad de adición (% en peso)
Ejemplo 1	Razón en volumen EC:PC:EP:PP = 30:20:30:20	Fórmula 1-1	0,5
Ejemplo 2		Fórmula 1-2	0,5
Ejemplo 3		Fórmula 1-3	0,5
Ejemplo 4		Fórmula 1-1	1,0
Ejemplo 5		Fórmula 1-1	5,0
Ejemplo comparativo 1		-	-

ES 3 014 546 T3

Ejemplo comparativo 2		Fórmula 3	0,5
Ejemplo comparativo 3		Fórmula 1-1	0,05
Ejemplo comparativo 4		Fórmula 1-1	8,0
Ejemplo comparativo 5		Fórmula 4	0,5
Ejemplo comparativo 6		Fórmula 5	0,5
Ejemplo comparativo 7		Fórmula 1-1	10,0

[Ejemplos experimentales]

Ejemplo experimental 1. Evaluación de capacidad inicial

5 Se activaron las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 5 y las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos comparativos 1 a 6 a una CC de 0,1 C. Posteriormente, se cargó cada batería secundaria de litio a una CC de 0,33 C hasta 4,45 V en condiciones de carga de corriente constante-tensión constante (CC-CV) usando un equipo de carga/descarga PESC05-0.5 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 10 500 mA) a 25 °C, luego se sometió a un punto de corte de corriente de 0,05 C, y se descargó a 0,33 C en condiciones de CC hasta 2,5 V. Después de definir la carga y descarga anteriores como un ciclo y realizar tres ciclos, la capacidad del tercer ciclo se resumió como capacidad inicial y se presenta en la tabla 2 a continuación.

Ejemplo experimental 2. Evaluación de resistencia inicial

15 Se activaron las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 5 y las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos comparativos 1 a 6 a una CC de 0,1 C. Posteriormente, se cargó cada batería secundaria de litio a una CC de 0,33 C hasta 4,45 V en condiciones de carga de corriente constante-tensión constante (CC-CV) usando un equipo de carga/descarga PESC05-0.5 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 20 500 mA) a 25 °C, luego se sometió a un punto de corte de corriente de 0,05 C, y se descargó a 0,33 C en condiciones de CC hasta 2,5 V. Después de definir la carga y descarga anteriores como un ciclo y realizar tres ciclos, se descargó cada batería secundaria de litio durante 10 segundos a una corriente de 2,5 C hasta un estado de carga (SOC) del 50 %, luego se calculó la resistencia inicial (DC-IR) usando la diferencia de tensión medida, y los resultados de la misma se presentan en la tabla 2 a continuación.

25 [Tabla 2]

	Resistencia inicial (SOC del 50 %) (mOhm)	Capacidad inicial (0,3 C/mAh)
Ejemplo 1	40,5	2023,0
Ejemplo 2	40,3	2023,2
Ejemplo 3	39,8	2025,1
Ejemplo 4	41,1	2021,5
Ejemplo 5	41,5	2019,0
Ejemplo comparativo 1	42,0	2017,2
Ejemplo comparativo 2	45,1	2008,8
Ejemplo comparativo 3	41,9	2017,3
Ejemplo comparativo 4	43,1	2011,4
Ejemplo comparativo 5	42,0	2016,0
Ejemplo comparativo 6	42,3	2014,3

30 Tal como se ilustra en la tabla 2, con respecto a las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 1 a 5, puede entenderse que se mejoraron tanto la resistencia inicial como la capacidad inicial en comparación con las de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos comparativos 1 a 6.

ES 3 014 546 T3

Ejemplo experimental 3. Evaluación de resistencia a baja temperatura (-10 °C)

5 Se activaron las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 5 y las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos comparativos 1 a 6 a una CC de 0,1 C. Posteriormente, después de ajustarse cada batería secundaria de litio a un SOC del 35 % y luego almacenarse en una cámara a -10 °C durante 24 horas, se calculó la resistencia de almacenamiento a baja temperatura (DC-IR) usando la diferencia de tensión de celda que se midió descargando la batería secundaria de litio a una corriente de 2,5 C durante 10 segundos, y los resultados de la misma se presentan en la tabla 3 a continuación.

10 Ejemplo experimental 4. Evaluación de capacidad a baja temperatura (-10 °C)

15 Se activaron las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 5 y las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos comparativos 1 a 6 a una CC de 0,1 C. Posteriormente, después de ajustarse cada batería secundaria de litio a un SOC del 10 % y luego almacenarse en una cámara a -10 °C durante 24 horas, la capacidad, que se midió cuando se descargó la batería secundaria de litio a una corriente de 0,05 C hasta un SOC de 0 (punto de corte de $V = 2,5$ C), se presenta en la tabla 3 a continuación.

[Tabla 3]

	Resistencia a baja temperatura (-10 °C) (SOC del 35 %) (mOhm)	Capacidad a baja temperatura (-10 °C) (SOC del 35 %) (mAh)
Ejemplo 1	172,2	80,4
Ejemplo 2	169,9	81,5
Ejemplo 3	171,0	80,0
Ejemplo 4	170,4	79,3
Ejemplo 5	172,2	78,7
Ejemplo comparativo 1	185,2	76,6
Ejemplo comparativo 2	197,4	71,2
Ejemplo comparativo 3	185,5	76,6
Ejemplo comparativo 4	193,0	65,4
Ejemplo comparativo 5	187,0	75,0
Ejemplo comparativo 6	172,0	80,2

20 Tal como se ilustra en la tabla 3, con respecto a las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 1 a 5, puede entenderse que se mejoraron tanto la resistencia a baja temperatura como la capacidad a baja temperatura en comparación con las de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos comparativos 1 a 6.

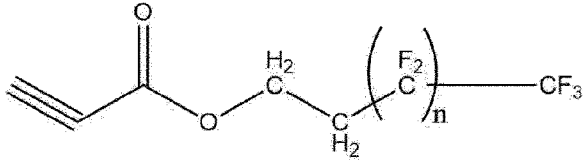
25

REIVINDICACIONES

1. Aditivo para un electrolito no acuoso, comprendiendo el aditivo un compuesto representado por la fórmula 1:

5

[Fórmula 1]



10

en el que, en la fórmula 1,

n es un número entero de 2 a 20.

2. Aditivo para un electrolito no acuoso según la reivindicación 1, en el que, en la fórmula 1, n es un número entero de 3 a 15.

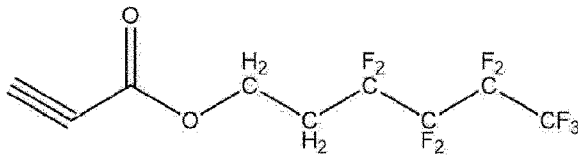
15

3. Aditivo para un electrolito no acuoso según la reivindicación 1, en el que, en la fórmula 1, n es un número entero de 4 a 10.

4. Aditivo para un electrolito no acuoso según la reivindicación 1, en el que el compuesto representado por la fórmula 1 es al menos uno de los compuestos representados por las fórmulas 1-1 a 1-3:

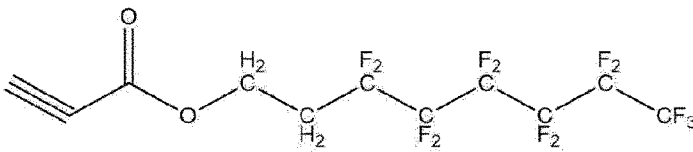
20

[Fórmula 1-1]



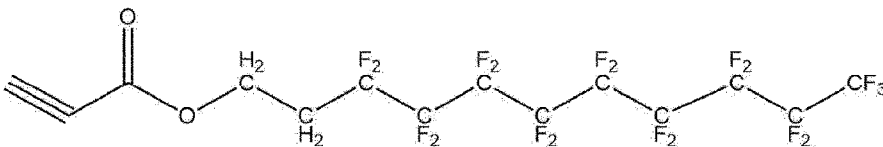
25

[Fórmula 1-2]



30

[Fórmula 1-3]



5. Electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, comprendiendo el electrolito no acuoso una sal de litio, un disolvente orgánico, y el aditivo para un electrolito no acuoso según la reivindicación 1,

35

en el que el aditivo para un electrolito no acuoso está presente en una cantidad del 9,0 % en peso o menos basándose en el peso total del electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio.

40

6. Electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 5, en el que el aditivo para un electrolito no acuoso está presente en una cantidad del 0,1 % en peso al 7,0 % en peso basándose en el peso total del electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio.

ES 3 014 546 T3

7. Electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 5, en el que el aditivo para un electrolito no acuoso está presente en una cantidad del 0,1 % en peso al 5,0 % en peso basándose en el peso total del electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio.
- 5 8. Electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 5, que comprende además al menos otro aditivo seleccionado del grupo que consiste en un compuesto a base de carbonato cíclico, un compuesto a base de carbonato sustituido con halógeno, un compuesto a base de nitrilo, un compuesto a base de fosfato, un compuesto a base de borato, y un compuesto a base de sal de litio.
- 10 9. Batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo; un electrodo negativo; un separador dispuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo; y
el electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 5.

FIG. 1

