(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 995 587**

(51) Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.11.2021 PCT/KR2021/016905**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **15.12.2022 WO22260222**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2021 E 21930604 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2024 EP 4123782**

(54) Título: **Electrolito no acuoso para batería secundaria de litio**

(30) Prioridad:

08.06.2021 KR 20210073895

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.02.2025

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

HAN, JUNG GU;
LEE, JUNG MIN;
LEE, CHUL HAENG;
YEOM, CHUL EUN y
LEE, KYUNG MI

(74) Agente/Representante:

QUIRÓS MARÍN, María

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

Electrolito no acuoso para batería secundaria de litio

Campo técnico

Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad basada en la solicitud de patente coreana n.º 10-2020-0073895, presentada el 8 de junio de 2021.

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

Antecedentes de la técnica

Recientemente, el interés en desarrollar tecnología de almacenamiento de energía está en aumento, y a medida que los campos aplicados se amplían a teléfonos móviles, videocámaras y PC portátiles, y vehículos eléctricos, actualmente se realizan esfuerzos en la investigación y desarrollo de elementos electroquímicos.

Entre los dispositivos electroquímicos, el interés en el desarrollo de las baterías secundarias está en aumento, y particularmente, las baterías secundarias de litio desarrolladas en la década de 1990 se han centrado en las ventajas de que la tensión de funcionamiento es alta y la densidad de energía es grande.

En el caso de un sistema de baterías secundarias de litio, a diferencia de un periodo inicial cuando se aplicó metal de litio directamente a un sistema, se usa un óxido de metal de transición que contiene litio como material de electrodo positivo, y se aplican materiales a base de carbono tales como grafito y materiales a base de aleación tales como silicio al electrodo negativo como material de electrodo negativo. De esta manera, actualmente se implementa un sistema, en el que el metal de litio no se usa directamente en una batería.

Una batería secundaria de litio de este tipo está compuesta por un electrodo positivo compuesto por un óxido de metal de transición que contiene litio, un electrodo negativo capaz de almacenar litio, una disolución de electrolito usada para transferir iones de litio y un separador. En el presente documento, la disolución de electrolito se conoce como un componente que afecta significativamente a la estabilidad y seguridad de la batería, y actualmente se realizan muchas investigaciones sobre la disolución de electrolito.

Una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio está compuesta por una sal de litio, un disolvente orgánico que disuelve la sal de litio y un aditivo funcional. En el presente documento, para mejorar las características electroquímicas de la batería, es importante seleccionar de manera apropiada estos componentes.

A este respecto, en el caso de la disolución de electrolito convencional, la estabilidad de escisión reductora del disolvente de la disolución de electrolito es baja, provocando de ese modo una reducción de la vida útil y una descomposición del electrolito durante el almacenamiento. La reacción de descomposición de la disolución de electrolito forma una película de SEI, que actúa como una capa resistiva, en la interfase entre el electrodo negativo y la disolución de electrolito, y al mismo tiempo genera gas, promoviendo de ese modo el deterioro del rendimiento de la batería.

Además, cuando la interfase entre el electrodo negativo y el electrolito es inestable, el agotamiento del electrolito puede producirse debido a la descomposición del electrolito, lo que puede provocar la degeneración y la ruptura de la batería debido a la precipitación de litio o la precipitación de metal de transición. Además, la precipitación de tales elementos metálicos actúa como medio que promueve adicionalmente la descomposición del electrolito.

Particularmente, en el caso de un electrodo negativo que contiene silicio, una película de SEI se rompe debido al cambio de volumen durante la carga y descarga, lo que expone una superficie inestable del electrodo negativo, promoviendo de ese modo aún más el consumo de electrolito.

Por tanto, existe la necesidad de una tecnología capaz de mejorar la estabilidad de la interfase entre el electrolito y un electrodo negativo. El documento US 2018/166746 A1 divulga una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que comprende un primer aditivo que incluye un compuesto similar a la fórmula química 1 de la presente invención.

Divulgación

Problema técnico

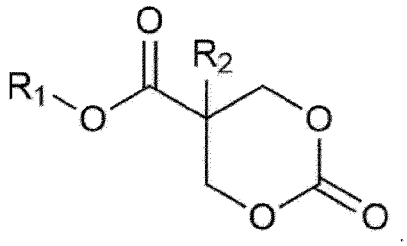
Se cree que la presente invención resuelve al menos algunos de los problemas anteriores. Por ejemplo, un aspecto de la presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, que es capaz de mejorar las características de vida útil a temperatura ambiente y a alta temperatura aliviando el

fenómeno de descomposición de una disolución de electrolito durante la carga y descarga asegurando la estabilidad de la interfase electrodo negativo-electrolito.

Solución técnica

Una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la presente invención incluye: una sal de litio; un disolvente orgánico; y un primer aditivo, y el primer aditivo incluye un compuesto representado por la siguiente fórmula química 1:

[Fórmula química 1]

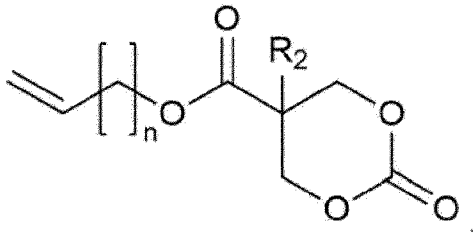


En el presente documento, R_1 es un grupo hidrocarbonado insaturado sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, y R_2 es uno seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y un grupo alquilo cíclico sustituido o no sustituido que tiene de 3 a 8 átomos de carbono.

En un ejemplo específico, R_1 puede ser un grupo alquenilo sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, y un grupo alquinilo sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono.

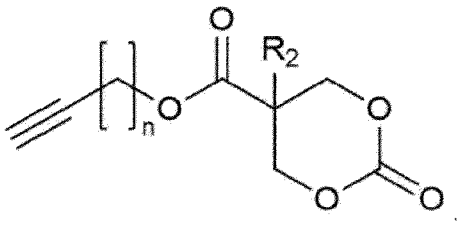
Más específicamente, el primer aditivo puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto representado por la siguiente fórmula química 1a y un compuesto representado por la siguiente fórmula química 1b:

[Fórmula química 1a]



En el presente documento, n es un número natural entre 1 y 18, y R_2 es uno seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y un grupo alquilo cíclico sustituido o no sustituido que tiene de 3 a 8 átomos de carbono.

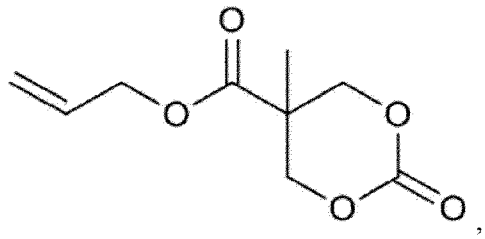
[Fórmula química 1b]



En el presente documento, n es un número natural entre 1 y 18, y R_2 es uno seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y un grupo alquilo cíclico sustituido o no sustituido que tiene de 3 a 8 átomos de carbono.

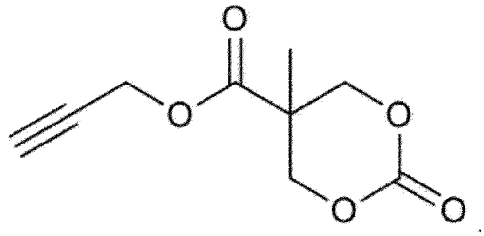
Más específicamente, el primer aditivo puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto representado por la siguiente fórmula química 1c y un compuesto representado por la siguiente fórmula química 1d:

[Fórmula química 1c]



y

[Fórmula química 1d]



Además, el primer aditivo puede incluir tanto el compuesto representado por la fórmula química 1a y el compuesto representado por la fórmula química 1b, y una razón molar del compuesto representado por la fórmula química 1a con respecto al compuesto representado por la fórmula química 1b puede estar en un intervalo de 2:8 a 8:2.

En un ejemplo específico, el contenido del primer aditivo puede corresponder a del 0,01 al 5 % en peso del peso total de la disolución de electrolito.

Más específicamente, el contenido del primer aditivo puede corresponder a del 0,1 al 3 % en peso del peso total de la disolución de electrolito.

Además, la disolución de electrolito no acuoso según la presente invención puede incluir además al menos un segundo aditivo seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de carbonato cíclico no sustituido o sustituido con halógeno, un compuesto de nitrilo, un compuesto de fosfato, un compuesto de borato, un compuesto de sultona, un compuesto de sal de litio, y un compuesto de sulfato.

Además, la sal de litio puede ser al menos una seleccionada del grupo que consiste en $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiN(SO_2F)_2$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiBF_6$, $LiSbF_6$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiAlO_4$, $LiALCl_4$, $LiSO_3CF_3$ y $LiClO_4$.

Además, el disolvente orgánico puede contener carbonato lineal, carbonato cíclico, éster, éter, cetona, o una combinación de los mismos.

La presente invención proporciona una batería secundaria de litio que incluye la disolución de electrolito no acuoso descrita anteriormente para una batería secundaria de litio.

Efectos ventajosos

La disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la presente invención puede mejorar la estabilidad de la interfase electrodo negativo-electrolito formando una película base de un enlace sencillo o un doble enlace carbono-oxígeno, y mejorar las características de vida útil a temperatura ambiente y a alta temperatura aliviando el fenómeno de descomposición de una disolución de electrolito durante la carga y descarga.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

A continuación en el presente documento, se describirá con detalle la presente invención. Los términos y las expresiones usados en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como limitados

a los términos habituales o de diccionario y el inventor puede definir de manera apropiada el concepto de los términos para describir mejor su invención. Los términos y las expresiones deben interpretarse como un significado y concepto coherente con la idea técnica de la presente invención.

En esta solicitud, debe entenderse que términos tales como "incluir" o "tener" pretenden indicar que hay una característica, número, etapa, operación, componente, parte o una combinación de los mismos descritos en la memoria descriptiva, y no excluyen por adelantado la posibilidad de la presencia o adición de una o más de otras características o números, etapas, operaciones, componentes, partes o combinaciones de los mismos. Además, cuando una parte tal como una capa, una película, una zona, una placa, etc. se denomina como que está "sobre" otra parte, esto incluye no sólo el caso en el que la parte está "directamente sobre" la otra parte sino también el caso en el que otra parte adicional está interpuesta entre las mismas. Por otro lado, cuando una parte tal como una capa, una película, una zona, una placa, etc. se denomina como que está "debajo" de otra parte, esto incluye no sólo el caso en el que la parte está "directamente debajo" de la otra parte, sino también el caso en el que otra parte adicional está interpuesta entre las mismas. Además, estar dispuesto "sobre" en la presente solicitud puede incluir el caso dispuesto en la parte inferior, así como en la parte superior.

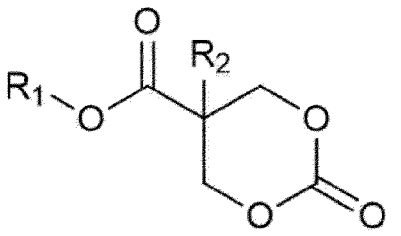
Además, en la expresión "número de carbonos de a a b" de la presente memoria descriptiva, "a" y "b" significa el número de átomos de carbono incluidos en un grupo funcional específico. Concretamente, el grupo funcional puede incluir de a a b átomos de carbono. Por ejemplo, "grupo alquileno de número de carbonos de 1 a 5" significa un grupo alquileno que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, concretamente, $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2(CH_2)CH-$, $-CH(CH_2)CH_2-$ y $-CH(CH_2)CH_2CH_2-$, etc.

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

Disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio

Una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la presente invención incluye: una sal de litio; un disolvente orgánico; y un primer aditivo, y el primer aditivo incluye un compuesto representado por la siguiente fórmula química 1:

[Fórmula química 1]



En el presente documento, R_1 es un grupo hidrocarbonado insaturado sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, y R_2 es uno seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y un grupo alquilo cíclico sustituido o no sustituido que tiene de 3 a 8 átomos de carbono.

(1) Sal de litio

En la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según una realización de la presente invención, la sal de litio contiene $LiPF_6$, y lo que se usa generalmente en la disolución de electrolito para una batería secundaria de litio además de $LiPF_6$ puede usarse sin limitación. Por ejemplo, se incluye Li^+ como catión de la sal de litio, y al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, ClO_4^-, BF_4^-, $B_{10}Cl_{10}^-$, PF_6^-, $CF_3SO_3^-$, $CH_3CO_2^-$, $CF_3CO_2^-$, AsF_6^-, SbF_6^-, $AlCl_4^-$, AlO_4^-, $CH_3SO_3^-$, $BF_2C_2O_4^-$, $BC_4O_8^-$, $PF_4C_2O_4^-$, $PF_2C_4O_8^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, SCN^- y $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ puede incluirse como anión.

Específicamente, la sal de litio puede contener uno o una combinación de dos o más seleccionados del grupo que consiste en LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCH_3CO_2$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, $LiAlO_4$, $LiCH_3SO_3$, LiFSI (fluorosulfonilimiduro de litio, $LiN(SO_2F)_2$), LiTFSI ((bis)trifluorometanosulfonimiduro de litio, $LiN(SO_2CF_3)_2$) y LiBETI (bisperfluoroetanosulfonimiduro de litio, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$). Más específicamente, la sal de litio puede ser al menos una seleccionada del grupo que consiste en $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiBF_6$, $LiSbF_6$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiSO_3CF_3$ y $LiClO_4$.

La sal de litio puede cambiarse de manera apropiada dentro de un intervalo disponible normalmente, pero

específicamente, puede incluirse sal de litio de 0,1 M a 3 M y más específicamente sal de litio de 0,8 M a 2,5 M en la disolución de electrolito. Si la concentración de la sal de litio supera 3 M, aumenta la viscosidad de la disolución de electrolito no acuoso, y se reduce el efecto de transferencia de iones de litio y se reduce la humectabilidad de la disolución de electrolito no acuoso, de modo que es difícil formar una película de SEI que tenga un grosor uniforme sobre la superficie del electrodo.

(2) Disolvente orgánico

Puede minimizarse la descomposición del disolvente orgánico mediante una reacción de oxidación durante la carga/descarga de la batería secundaria, y no hay límite a la clase del disolvente orgánico siempre que pueda mostrar características deseadas junto con el aditivo. Por ejemplo, el disolvente orgánico puede contener carbonato lineal, carbonato cíclico, éster, éter, cetona, o una combinación de los mismos.

Específicamente, el disolvente orgánico a base de carbonato cíclico puede incluir al menos uno 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, carbonato de vinileno y carbonato de fluoroetileno (FEC), y puede incluir específicamente un disolvente de carbonato de etileno mixto que tiene una alta constante dieléctrica, y carbonato de propileno que tiene un punto de fusión relativamente bajo, en comparación con carbonato de etileno.

Además, el disolvente orgánico a base de carbonato lineal es un disolvente que tiene una baja viscosidad y una baja constante dieléctrica y puede incluir al menos uno 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 puede incluir específicamente carbonato de dimetilo.

Además, como disolvente orgánico a base de éter, puede usarse uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en dimetil éter, dietil éter, dipropil éter, metiletil éter, metilpropil éter, y etilpropil éter, o una mezcla de dos o más de los mismos, pero no se limita a los mismos.

El disolvente orgánico a base de éster puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un disolvente orgánico a base de éster lineal y un disolvente orgánico a base de éster cíclico.

En este momento, puede usarse uno o una mezcla de dos o más seleccionados 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 como disolvente orgánico a base de éster lineal, pero la presente invención no se limita a estos ejemplos.

Uno o una mezcla de dos o más seleccionados del grupo que consiste en γ-butirolactona, γ-valerolactona, γ-caprolactona, σ-valerolactona, y ε-caprolactona puede usarse como disolvente orgánico a base de éster cíclico, pero la presente invención no se limita a estos ejemplos.

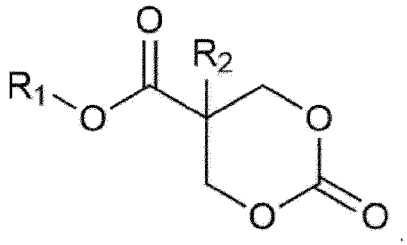
Un disolvente orgánico a base de carbonato cíclico que tiene una alta viscosidad capaz de una fácil disociación de la sal de litio en el electrolito debido a una alta constante dieléctrica puede usarse como disolvente orgánico. Además, para fabricar un electrolito que tenga una mayor conductividad eléctrica, pueden mezclarse un compuesto de carbonato lineal y un compuesto de éster lineal que tengan una baja viscosidad y una baja constante dieléctrica, tal como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo, junto con el disolvente orgánico a base de carbonato cíclico en una razón apropiada.

Más específicamente, el disolvente orgánico puede obtenerse mezclando el compuesto de carbonato cíclico con el compuesto de carbonato lineal, y la razón en peso del compuesto de carbonato cíclico y el compuesto de carbonato lineal puede estar en un intervalo de 10:90 a 70:30.

(3) Primer aditivo

Además, la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de la presente invención puede incluir además un compuesto representado por la siguiente fórmula química 1 como primer aditivo.

[Fórmula química 1]



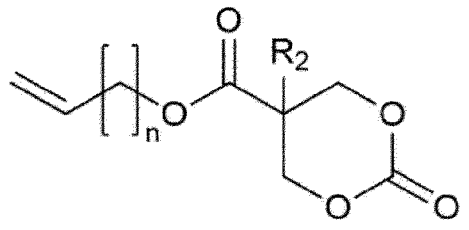
En el presente documento, R_1 es un grupo hidrocarbonado insaturado sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, y R_2 es uno seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y un grupo alquilo cíclico sustituido o no sustituido que tiene de 3 a 8 átomos de carbono.

Específicamente, R_1 puede ser un grupo alquenilo sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, y un grupo alquinilo sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono. Específicamente, el R_1 puede ser un grupo alquenilo o grupo alquinilo que tiene de 2 a 16, de 2 a 12, de 2 a 8 o de 3 a 5 átomos de carbono, y el R_2 puede ser un grupo alquilo que tiene de 1 a 8, de 1 a 6, de 1 a 4 o de 1 a 3 átomos de carbono o un grupo alquilo cíclico que tiene de 3 a 6 átomos de carbono.

Además, en la fórmula química 1, el R_1 puede ser un grupo alquenilo terminal o un grupo alquinilo terminal. En el presente documento, el grupo alquenilo terminal se refiere a qué doble enlace se ha formado en el extremo terminal de la cadena, y el grupo alquinilo terminal se refiere a qué triple enlace se ha formado en el extremo terminal de la cadena.

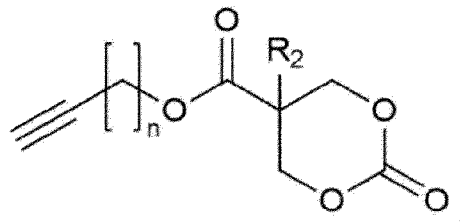
Específicamente, el primer aditivo puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto representado por la siguiente fórmula química 1a y un compuesto representado por la siguiente fórmula química 1b:

[Fórmula química 1a]



En el presente documento, n es un número natural entre 1 y 18, y R_2 es uno seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y un grupo alquilo cíclico sustituido o no sustituido que tiene de 3 a 8 átomos de carbono.

[Fórmula química 1b]

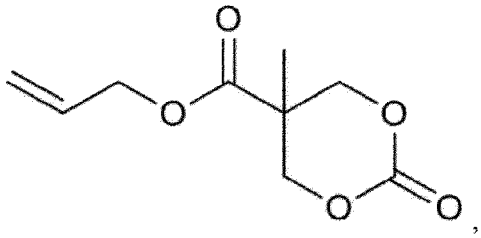


En el presente documento, n es un número natural entre 1 y 18, y R_2 es uno seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y un grupo alquilo cíclico sustituido o no sustituido que tiene de 3 a 8 átomos de carbono.

En las fórmulas químicas 1a y 1b, n puede estar en un intervalo de 1 a 18, de 1 a 14, de 1 a 10, de 1 a 6, o de 1 a 3.

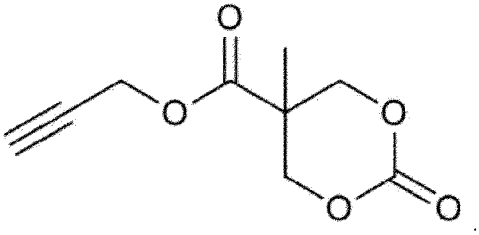
Ejemplos no limitativos de tales compuestos incluyen 5-metil-5-aliloxicarbonil-1,3-dioxan-2-ona (MACBD) representado por la fórmula química 1c, y 5-metil-5-propargiloxicarbonil-1,3-dioxan-2-ona (MPCBD) representado por la fórmula química 1d.

[Fórmula química 1c]



y

[Fórmula química 1d]



El compuesto representado por la fórmula química 1 contiene un grupo funcional éster y un grupo hidrocarbonado insaturado en una estructura molecular, y forma una película que usa un compuesto a base de un enlace sencillo carbono-oxígeno (C-O) o doble enlace carbono-oxígeno (C=O) como constituyentes principales. Además, puesto que el primer aditivo contiene un grupo funcional hidrocarbonado insaturado tal como un grupo alilo y un grupo propargilo, es fácil que se reduzca sobre la superficie del electrodo negativo, y puede formarse fácilmente una película sobre la superficie del electrodo negativo. Una película de este tipo tiene una estabilidad mayor que la de la película de SEI formada mediante una descomposición reductora general de la disolución de electrolito, y suprime las reacciones de descomposición de disolución de electrolito adicionales debido a una baja conductividad electrónica y no se daña fácilmente por el cambio de volumen del electrodo negativo. Concretamente, es posible asegurar la estabilidad de la interfase entre el electrodo negativo y la disolución de electrolito usando el compuesto como la fórmula química 1 como aditivo de la disolución de electrolito.

En este momento, un compuesto que incluye un grupo alquenilo terminal como la fórmula química 1a o un compuesto que incluye un grupo alquinilo terminal como la fórmula química 1b puede usarse únicamente como primer aditivo, pero también puede usarse la mezcla de estos dos compuestos. Asimismo, en el caso de que el primer aditivo incluya tanto el compuesto representado por la fórmula química 1a como el compuesto representado por la fórmula química 1b, la razón molar del compuesto representado por la fórmula química 1a con respecto al compuesto representado por la fórmula química 1b puede estar en un intervalo de 2:8 a 8:2, de 3:7 a 7:3, o de 4:6 a 6:4.

Además, en la presente invención, el contenido del primer aditivo puede corresponder a del 0,01 al 5 % en peso, específicamente del 0,1 al 3 % en peso, y más específicamente del 0,5 al 2 % en peso del peso total de la disolución de electrolito. Cuando el contenido del primer aditivo está en el intervalo anterior, es posible formar una película estable mientras no aumenta la resistencia de la batería.

Cuando el contenido del primer aditivo es de menos del 0,01 % en peso, es difícil lograr efectos deseados para lograr efectos deseados, y cuando el contenido del primer aditivo supera el 5 % en peso, el aditivo no se descompone suficientemente, y el aditivo puede actuar como resistencia, disminuyendo de ese modo el rendimiento de la batería.

(4) Segundo aditivo

Además, la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la presente invención puede incluir además un segundo aditivo capaz de mostrar el efecto manifestado por el aditivo mixto, y que funciona como complemento que puede formar una película estable sobre la superficie del electrodo negativo y el electrodo positivo, o suprimir la descomposición por reacción secundaria del disolvente en la disolución de electrolito no acuoso y mejorar la movilidad de los iones de litio mientras no aumenta significativamente la resistencia inicial.

Específicamente, la disolución de electrolito no acuoso según la presente invención puede incluir además al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de carbonato cíclico no sustituido o sustituido con halógeno, un compuesto de nitrilo, un compuesto de fosfato, un compuesto de borato, un compuesto de sultona, un

compuesto de sal de litio, y un compuesto de sulfato.

Específicamente, el compuesto de carbonato cíclico sustituido con halógeno o el compuesto de carbonato cíclico no sustituido con halógeno pueden mejorar la durabilidad de la batería formando una película de SEI estable sobre la superficie del electrodo negativo durante la activación de la batería.

Puede usarse carbonato de fluoroetileno (FEC) como compuesto de carbonato cíclico sustituido con halógeno. Además, los ejemplos del compuesto de carbonato cíclico no sustituido pueden incluir carbonato de vinileno (VC) y carbonato de viniletileno (VEC).

El contenido del compuesto de carbonato cíclico sustituido con halógeno o el compuesto de carbonato cíclico no sustituido con halógeno puede corresponder al 8 % en peso o menos y específicamente el 5 % en peso o menos del peso total de la disolución de electrolito no acuoso. Cuando el contenido del compuesto de carbonato cíclico en la disolución de electrolito no acuoso supera el 8 % en peso, pueden deteriorarse el rendimiento de supresión del hinchamiento de la celda y la resistencia inicial.

Cuando el compuesto de nitrilo se usa junto con el aditivo mixto descrito anteriormente, pueden esperarse efectos de mejora de las características a alta temperatura, etc., mediante estabilización de la película de electrodo positivo/negativo. Es decir, puede actuar como un elemento complementario en la formación de una película de SEI de electrodo negativo, suprimir la descomposición de un disolvente en el electrolito y mejorar la movilidad de los iones de litio. Los ejemplos del compuesto de nitrilo pueden incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en succinonitrilo, adiponitrilo, acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, valeronitrilo, caprilonitrilo, heptanonitrilo, ciclopentanocarbonitrilo, ciclohexanocarbonitrilo, 2-fluorobenzonitrilo, 4-fluorobenzonitrilo, difluorobenzonitrilo, trifluorobenzonitrilo, fenilacetonitrilo, 2-fluorofenilacetonitrilo, 4-fluorofenilacetonitrilo, 1,4-diciano-2-buteno, glutaronitrilo, 1,3,6-hexanotricarbonitrilo, y pimelonitrilo.

El contenido del compuesto de nitrilo puede corresponder al 8 % en peso o menos y específicamente el 5 % en peso o menos del peso total de la disolución de electrolito no acuoso. Cuando el contenido total del compuesto de nitrilo en la disolución de electrolito no acuoso supera el 8 % en peso, la resistencia aumenta debido al aumento de la película formada sobre la superficie del electrodo, deteriorando de ese modo el rendimiento de la batería.

Además, dado que el compuesto de fosfato estabiliza los aniones PF6 en la disolución de electrolito y ayuda a la formación de una película de electrodo positivo y de electrodo negativo, mejorando de ese modo la durabilidad de la batería. Algunos ejemplos de los compuestos a base de fosfato pueden incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en difluoro(bisoxalato) fosfato de litio (LiDFOP), difluorofosfato de litio (LiDFP, $LiPO_2F_2$), tetrametiltrimetilsililfosfato de litio, fosfito de trimetilsililo (TMSPi), fosfato de trimetilsililo (TMSPa), di(prop-2-in-1-il)fosfato de etilo, difosfato de alilo, fosfato de tris(2,2,2-trifluoroetilo) (TFEPa) y fosfito de tris(trifluoroetilo), y el contenido del compuesto a base de fosfato puede corresponder al 3 % en peso o menos y específicamente al 1 % en peso o menos del peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

El compuesto de borato puede mejorar la movilidad de los iones de litio promoviendo la separación de pares de iones, reduciendo la resistencia de interfaz de la película de SEI, y puede resolver problemas tales como la generación de gas de ácido fluorhídrico disociando materiales tales como LiF, que se generan durante la reacción de batería y no se separan fácilmente. Puede usarse LiBOB, $LiB(C_2O_4)_2$, oxalildifluoroborato de litio o trimetilsililborato de tetrametilo (TMSB), y el contenido del compuesto de borato puede ser del 3 % en peso o menos y específicamente del 1 % en peso o menos del peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

Puede usarse 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 como compuesto de sultona, y el contenido del compuesto de sultona puede estar en el intervalo del 0,3 al 5 % en peso y específicamente del 1 al 5 % en peso del peso total de la disolución de electrolito no acuoso. Cuando el contenido del compuesto a base de sultona en la disolución de electrolito no acuoso supera el 5 % en peso, puede formarse una película excesivamente gruesa sobre la superficie del electrodo, aumentando de ese modo la resistencia y deteriorando la salida, y puede aumentar la resistencia por una gran cantidad de aditivos en la disolución de electrolito no acuoso, deteriorando de ese modo las características de salida.

Además, el compuesto a base de sal de litio es un compuesto que es diferente de una sal de litio contenida en la disolución de electrolito no acuoso. Algunos ejemplos del compuesto a base de sal de litio incluyen uno o más seleccionados del grupo que consiste en metilsulfato de litio, etilsulfato de litio, 2-trifluorometil-4,5-dicianoimidazol de litio, tetrafluorooxalatofosfato de litio, LiODFB y $LiBF_4$, y el contenido del compuesto a base de sal de litio puede corresponder al 3 % en peso o menos y específicamente al 1 % en peso o menos del peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

Además, algunos ejemplos del compuesto de sulfato pueden incluir sulfato de etileno, sulfato de trimetileno (TMS), y sulfato de metiltrimetileno (MTMS), y el contenido del compuesto de sulfato puede corresponder al 3 % en peso o menos y específicamente al 1 % en peso o menos del peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

Más específicamente, el segundo aditivo puede incluir uno o una combinación de dos o más seleccionados del grupo que consiste en carbonato de viniletileno, carbonato de fluoroetileno, 1,3-propanosultona, y oxalildifluoroborato de litio (ODFB).

Pueden mezclarse y usarse dos o más clases de aditivos, el contenido de los segundos aditivos puede corresponder al 20 % en peso o menos, preferiblemente del 0,01 al 15 % en peso, y más preferiblemente del 0,1 al 10 % en peso del peso total de la disolución de electrolito.

Cuando el contenido de aditivos, que pueden añadirse adicionalmente, es de menos del 0,01 % en peso, las características de almacenamiento a alta temperatura y los efectos de reducción de gas, que pretenden implementarse a partir del aditivo, son muy débiles, y si el contenido supera el 20 % en peso, la reacción secundaria puede producirse de manera excesiva. En particular, cuando se añaden una gran cantidad de aditivos, pueden no descomponerse suficientemente y pueden permanecer en un estado precipitado o no reaccionado en la disolución de electrolito a temperatura ambiente. Como tal, aumenta la resistencia, y pueden deteriorarse las características de vida útil de la batería secundaria.

Batería secundaria de litio

Además, en una realización de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de la presente invención.

Una batería secundaria de litio de la presente invención incluye: un electrodo positivo; un electrodo negativo; un separador; y la disolución de electrolito no acuoso descrita anteriormente para una batería secundaria de litio. Específicamente, la batería secundaria de litio puede fabricarse inyectando la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención en un conjunto de electrodos que se obtiene a medida que se laminan secuencialmente un electrodo positivo, un electrodo negativo, y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. En este momento, puede usarse un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador, que se han usado habitualmente en la fabricación de una batería secundaria de litio, como el electrodo positivo, el electrodo negativo, y el separador que forman un conjunto de electrodos.

Además, el electrodo positivo y el electrodo negativo, que forman una batería secundaria de litio de la presente invención, pueden fabricarse en un método general y usarse.

(1) Electrodo positivo

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

El colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar un cambio químico en la batería. Los ejemplos del colector de corriente de electrodo positivo incluyen acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado o aluminio o acero inoxidable de los cuales se ha tratado la superficie con carbono, níquel, titanio, plata, o similares.

El material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de la intercalación y desintercalación reversible de litio, y puede incluir específicamente un óxido de metal de litio que contenga litio y al menos un metal tal como cobalto, manganeso, níquel o aluminio. Específicamente, algunos ejemplos del óxido de metal de litio pueden incluir un óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $Li(Ni_pCo_qMn_{r1})O_2$ (en el presente documento, $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r1 < 1$, $p+q+r1=1$), o $Li(Ni_{p1}Co_{q1}Mn_{r2})O_4$ (en el presente documento, $0 < p1 < 2$, $0 < q1 < 2$, $0 < r2 < 2$, $p1+q1+r2=2$), etc.), o un óxido de litio-níquel-cobalto-metal de transición (M) (por ejemplo, $Li(Ni_{p2}Co_{q2}Mn_{r3}M_{S2})O_2$ (en el presente documento, M es uno seleccionado del grupo que consiste en Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg y Mo, y p2, q2, r3 y s2 son fracciones atómicas de elementos respectivamente independientes, y $0 < p2 < 1$, $0 < q2 < 1$, $0 < r3 < 1$, $0 < s2 < 1$, $p2+q2+r3+s2=1$), etc.).

Los ejemplos del material activo de electrodo positivo pueden incluir $Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$, $Li(Ni_{0,35}Mn_{0,28}Co_{0,37})O_2$, $Li(Ni_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2})O_2$, $Li(Ni_{0,5}Mn_{0,3}Co_{0,2})O_2$, $Li(Ni_{0,7}Mn_{0,15}Co_{0,15})O_2$, $Li(Ni_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1})O_2$ o $Li(Ni_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05})O_2$.

El contenido del material activo de electrodo positivo puede corresponder a del 90 al 99 % en peso y específicamente del 93 al 98 % en peso del peso total de sólidos en la suspensión de electrodo positivo.

El aglutinante se añade en una cantidad del 1 al 30 % en peso, basado en el peso total de sólidos en la suspensión de electrodo positivo, como componente que ayuda en la unión entre el material activo y el material conductor y la unión al colector de corriente. Los ejemplos de tales aglutinantes incluyen poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF),

poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, terpolímero de etileno-propileno-dieno, terpolímero de etileno-propileno-dieno sulfonado, caucho de estireno-butadieno, caucho fluorado, y diversos copolímeros.

Un material conductor de este tipo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad eléctrica sin provocar un cambio químico en la batería, y los ejemplos del mismo incluyen: polvos de carbono tales como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, o negro Summer; polvos de grafito tales como grafito natural o grafito artificial, o grafito, de los cuales la estructura cristalina se ha desarrollado mucho; fibras conductoras tales como fibra de carbono y fibra de metal; polvos conductores tales como fluoruro de carbono, polvo de aluminio y níquel; fibra corta monocristalina conductora tal como óxido de zinc y titanato de potasio; óxidos metálicos conductores tales como óxido de titanio; y materiales conductores tales como derivados de polifenileno y similares.

El material conductor se añade habitualmente en una cantidad del 1 al 30 % en peso basado en el peso total de sólidos en la suspensión de electrodo positivo.

El disolvente puede incluir un disolvente orgánico tal como NMP (N-metil-2-pirrolidona), y puede usarse en una cantidad que alcance una viscosidad deseable cuando se incluyen el material activo de electrodo positivo y opcionalmente un aglutinante y un material conductor. Por ejemplo, la concentración del material activo de electrodo positivo y, opcionalmente, los sólidos en la suspensión que incluye el aglutinante y el material conductor pueden incluirse en una cantidad del 10 % en peso al 70 % en peso, preferiblemente del 20 % en peso al 60 % en peso.

(2) Electrodo negativo

El electrodo negativo puede fabricarse formando una capa de mezcla de electrodo negativo sobre un colector de corriente de electrodo negativo. La capa de mezcla de electrodo negativo puede formarse recubriendo una suspensión que incluye un material activo de electrodo negativo, un aglutinante, un material conductor, un disolvente, y similares sobre un colector de corriente de electrodo negativo, seguido de secado y laminación.

El colector de corriente de electrodo negativo se fabrica generalmente en un grosor de 3 a 500 micrómetros. El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad eléctrica sin provocar cambios químicos en la batería, y los ejemplos del mismo incluyen cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado, cobre o acero inoxidable de los cuales se ha tratado la superficie con carbono, níquel, titanio, plata o similares, aleación de aluminio-cadmio, o similares. Además, como en el colector de corriente de electrodo positivo, pueden formarse irregularidades finas sobre la superficie para mejorar la fuerza de unión del material activo de electrodo negativo, y puede usarse en diversas formas tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, una espuma, y un material textil no tejido.

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 iones de litio, un metal o una aleación de un metal y litio, un óxido metálico, un material capaz de dopar y desdopar litio, y un óxido de metal de transición.

Cualquier material activo de electrodo negativo a base de carbono, que se usa generalmente en una batería secundaria de iones de litio, puede usarse como material de carbono capaz de intercalar/desintercalar de manera reversible los iones de litio, y los ejemplos representativos del mismo pueden incluir carbono cristalino, carbono amorfo, o una combinación de los mismos. Algunos ejemplos del carbono cristalino pueden incluir grafito natural o grafito artificial amorfo, en escamas, esférico, o fibroso, y algunos ejemplos del carbono amorfo pueden incluir carbono blando, carbono duro, carburo de brea de mesofase, y coque calcinado.

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

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: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, elementos del grupo 1, el grupo 2 y el grupo 3 de la tabla periódica, halógeno; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) como óxido metálico.

Algunos ejemplos de materiales capaces de dopar y desdopar el litio pueden incluir Si, SiO_x ($0 < x \leq 2$), aleación de Si-Y (Y es uno seleccionado del grupo que consiste en metal alcalino, metal alcalinotérreo, elemento del grupo 13, elemento del grupo 14, metal de transición, elemento de tierras raras, y no es Si), Sn, SnO_2, Sn-Y (Y es uno seleccionado del grupo que consiste en metal alcalino, metal alcalinotérreo, elemento del grupo 13, elemento del grupo 14, metal de transición, elemento de tierras raras, y no es Sn), y al menos uno de ellos pueden mezclarse con SiO_2. Puede usarse uno seleccionado del grupo que consiste en Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, y una combinación de los mismos como elemento Y.

Los ejemplos del óxido de metal de transición incluyen óxido de titanio que contiene litio (LTO), óxido de vanadio oxide, óxido de litio-vanadio, y similares.

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

En el electrodo negativo, pueden usarse el aglutinante y el material conductor, que se han usado en el electrodo positivo descrito anteriormente.

El disolvente puede incluir un disolvente orgánico tal como agua, NMP o alcohol, y puede usarse en una cantidad que alcance una viscosidad deseable cuando se incluyen el material activo de electrodo negativo y opcionalmente un aglutinante y un material conductor. Por ejemplo, la concentración del material activo de electrodo negativo y, opcionalmente, los sólidos en la suspensión que incluye el aglutinante y el material conductor pueden incluirse en una cantidad del 50 % en peso al 75 % en peso, preferiblemente del 50 % en peso al 65 % en peso.

(3) Separador

Puede usarse un separador orgánico o un separador compuesto orgánico e inorgánico como separador.

Puede usarse sola una película polimérica porosa, que se prepara mediante un polímero a base de poliolefina tal como homopolímero de etileno, homopolímero de propileno, copolímero de etileno/buteno, copolímero de etileno/hexeno, y copolímero de etileno/metacrilato, o un material laminado de la misma como separador orgánico. Alternativamente, puede usarse un material textil no tejido poroso general tal como un material textil no tejido fabricado a partir de una fibra de vidrio que tenga un alto punto de fusión, una fibra de poli(tereftalato de etileno), etc. como separador orgánico.

Puede usarse un separador de refuerzo de seguridad (SRS) poroso complejo orgánico/inorgánico, que se obtiene como capa porosa de recubrimiento que contiene partículas inorgánicas y se aplica un polímero aglutinante sobre el sustrato de separador a base de poliolefina poroso, como separador complejo orgánico e inorgánico.

Las partículas inorgánicas que tienen capacidad de transferencia de iones de litio o mezclas de las mismas se usan preferiblemente como partículas inorgánicas, y algunos ejemplos de las partículas inorgánicas incluyen uno o una mezcla de dos o más seleccionados del grupo que consiste en $BaTiO_2$, $BaTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT), $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$ (PLZT, en el presente documento, $0<x<1$, $0<y<1$), hafnia (HfO_2), $SrTiO_3$, SnO_2, CeO_2, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO_2, Y_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, SiC, y una mezcla de los mismos.

La forma exterior de la batería secundaria de litio de la presente invención no está particularmente limitada, pero la batería secundaria de litio puede tener una forma cilíndrica usando una lata, una forma prismática, una forma de bolsa o una forma de botón.

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con detalle con referencia a los ejemplos. Sin embargo, las realizaciones según la presente invención pueden modificarse en diversas otras formas, y el alcance de la presente invención no debe interpretarse como limitado a los ejemplos descritos a continuación. Los ejemplos de la presente invención se proporcionan para describir más completamente la presente invención a los expertos en la técnica.

Ejemplo 1

<Preparación de disolución de electrolito no acuoso>

Se fabricó un disolvente orgánico no acuoso mezclando carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), propionato de etilo (EP) y propionato de propilo (PP) en la razón en peso de 20:10:25:45, y se disolvió $LiPF_6$ en el disolvente orgánico no acuoso para tener la concentración de 1,0 M. Se fabricó una disolución de electrolito no acuoso añadiendo 5-metil-5-aliloxicarbonil-1,3-dioxan-2-ona (MACBD) del 0,5 % en peso como primer aditivo basado en el peso total de la disolución de electrolito y mezclándolos.

<Preparación de electrodo>

Se fabricó una suspensión de material activo de electrodo positivo (concentración del 50 % en peso de sólidos) añadiendo un material activo de electrodo positivo ($Li(Ni_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2})O_2$), un material conductor (negro de carbono) y un aglutinante (poli(fluoruro de vinilideno)) en la razón en peso de 90:5:5, a N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente. Se fabricó un electrodo positivo aplicando la suspensión de material activo de electrodo positivo sobre un colector de corriente de electrodo positivo (película de Al) que tenía un grosor de 10 μm, luego se secó suspensión y se prensó con rodillo el colector de corriente de electrodo positivo.

Se fabricó una suspensión de material activo de electrodo negativo (concentración del 60 % en peso de sólidos) añadiendo un material activo de electrodo negativo (grafito artificial), un aglutinante (PVDF), y un material conductor (negro de carbono) en la razón en peso de 95:2:3, a NMP como disolvente. Se fabricó un electrodo negativo aplicando la suspensión de material activo de electrodo negativo sobre un colector de corriente de electrodo negativo (película de Cu) que tenía un grosor de 8 μm, luego se secó la suspensión y se prensó con rodillo el colector de corriente de electrodo negativo.

<Preparación de batería secundaria>

Se laminaron secuencialmente juntos un electrodo positivo y un electrodo negativo, que se fabricaron de la manera descrita anteriormente, junto con una película porosa de polietileno, para fabricar de ese modo un conjunto de electrodos. Después de eso, se colocó el conjunto de electrodos en una carcasa de batería, y se inyectó la disolución de electrolito no acuoso en la carcasa de batería, que luego se selló, para fabricar de ese modo una batería secundaria de litio.

Ejemplo 2

Se fabricaron una disolución de electrolito no acuoso y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se añadió 5-metil-5-aliloxicarbonil-1,3-dioxan-2-ona (MACBD) del 1,0 % en peso como primer aditivo basado en el peso total de la disolución de electrolito.

Ejemplo 3

Se fabricaron una disolución de electrolito no acuoso y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se añadió 5-metil-5-propargiloxicarbonil-1,3-dioxan-2-ona (MPCBD) del 0,5 % en peso como primer aditivo basado en el peso total de la disolución de electrolito.

Ejemplo comparativo 1

Se fabricaron una disolución de electrolito no acuoso y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque no se añadió un primer aditivo a un disolvente.

Ejemplo comparativo 2

Se fabricaron una disolución de electrolito no acuoso y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se añadió 5-metil-5-aliloxicarbonil-1,3-dioxan-2-ona (MACBD) del 0,005 % en peso como primer aditivo basado en el peso total de la disolución de electrolito.

Ejemplo comparativo 3

Se fabricaron una disolución de electrolito no acuoso y una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se añadió 5-metil-5-aliloxicarbonil-1,3-dioxan-2-ona (MACBD) del 7 % en peso como primer aditivo basado en el peso total de la disolución de electrolito.

Ejemplo experimental 1: Evaluación de vida útil a temperatura ambiente

Se cargaron las baterías secundarias, que se fabricaron en los ejemplos y los ejemplos comparativos, con la corriente constante/tensión constante de hasta 4,2 V a la tasa de 0,5C a temperatura ambiente (25 ºC), y luego se descargaron hasta 2,5 V a la tasa de 0,5C. En este momento, se realizó la carga y descarga usando un dispositivo de carga-descarga PNE-0506 (fabricante: PNE Solution Co., Ltd., 5 V, 6 A), y se definió la capacidad de descarga medida como en la capacidad de descarga inicial.

Basándose en la suposición de que el procedimiento de carga y descarga es un ciclo, se realizaron un total de 200 ciclos, y luego la capacidad de descarga inicial medida y la capacidad de descarga después 200 ciclos se sustituyeron en la siguiente fórmula (1) para medir de ese modo la tasa de retención de capacidad, y el resultado se muestra en la tabla 1 a continuación.

Fórmula (1): Tasa de retención de capacidad (%) = (capacidad de descarga después de 200 ciclos/capacidad de descarga inicial) x 100

En el presente documento, en el caso del ejemplo comparativo 3, la evaluación no fue posible porque el aditivo no se disolvió de manera uniforme en la disolución de electrolito.

[Tabla 1]

	Capacidad inicial (mAh/g)	Capacidad después de 200 veces (mAh/g)	Tasa de retención de capacidad (%)
Ejemplo 1	3220,9	2769,6	86,0
Ejemplo 2	3215,7	2593,4	80,6
Ejemplo 3	3218,5	2687,9	83,5
Ejemplo comparativo 1	3224,1	2243,9	69,6
Ejemplo comparativo 2	3221,5	2293,7	71,2
Ejemplo comparativo 3	-	-	-

Ejemplo experimental 2 – Evaluación de características de almacenamiento a alta temperatura

Se cargaron las baterías secundarias, que se fabricaron en los ejemplos y los ejemplos comparativos, con la corriente constante/tensión constante de hasta 4,2 V a la tasa de 0,5C a temperatura ambiente (25 ºC), y luego se descargó hasta 2,5 V a la tasa de 0,5C. En este momento, se realizó la carga y descarga usando un dispositivo de carga-descarga PNE-0506 (fabricante: PNE Solution Co., Ltd., 5 V, 6 A), y se definió la capacidad de descarga medida como en la capacidad de descarga inicial.

Se almacenaron las baterías secundarias en las condiciones de 60 ºC durante dos semanas, y luego se midió la tasa de retención de capacidad sustituyendo la capacidad de descarga medida de la misma manera en la siguiente fórmula (2). El resultado se muestra en la tabla 2 a continuación.

Fórmula (2): Tasa de retención de capacidad (%) = (capacidad de descarga después de 2 semanas de almacenamiento/capacidad de descarga inicial) x 100

[Tabla 2]

	Capacidad inicial (mAh/g)	Capacidad después de 200 veces (mAh/g)	Tasa de retención de capacidad (%)
Ejemplo 1	3219,9	2879,1	89,4
Ejemplo 2	3216,1	2746,3	85,3
Ejemplo 3	3219,3	2785,9	86,5
Ejemplo comparativo 1	3223,2	2431,5	75,4
Ejemplo comparativo 2	3222,6	2484,6	77,1
Ejemplo comparativo 3	-	-	-

Haciendo referencia a las tablas 1 y 2, cuando se incluye un aditivo como la fórmula química 1 en la disolución de electrolito, específicamente cuando un aditivo que tiene la misma estructura que la de la fórmula química 1a o 1b se usa sola o se usa una mezcla de dos clases, la tasa de retención de capacidad después de la carga y descarga de 200 veces y la tasa de retención de capacidad después de un almacenamiento a alta temperatura eran mejores que las del ejemplo comparativo 1. Esto es porque ha mejorado la estabilidad de la interfase entre la disolución de electrolito y el electrodo negativo a medida que se forma una película de SEI estable mediante la descomposición reductora del aditivo durante la carga y descarga. Además, en el caso de los ejemplos comparativos 2 y 3 donde no se ha añadido el aditivo o se ha añadido una cantidad muy pequeña del aditivo, disminuyó la tasa de retención de capacidad, en comparación con los ejemplos. Esto es porque no se obtuvieron los efectos debido a una pequeña cantidad del aditivo, o el aditivo actúa como una resistencia debido al aditivo remanente.

La descripción anterior es simplemente ilustrativa de la idea técnica de la presente invención. Por tanto, los dibujos dados a conocer en la presente invención no pretenden limitar la idea técnica de la presente invención, sino describir la presente invención, y el alcance de la idea técnica de la presente invención no está limitada por estos dibujos. El alcance de protección de la presente invención debe interpretarse mediante las siguientes reivindicaciones.

Por otro lado, en esta memoria descriptiva, se usan términos que indican direcciones tales como arriba, abajo, izquierda, derecha, antes y después, pero es obvio que estos términos son sólo por conveniencia de descripción y

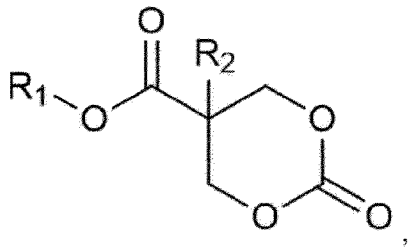
pueden cambiar dependiendo de la ubicación del objeto o la ubicación del observador.

REIVINDICACIONES

1. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, comprendiendo la disolución de electrolito no acuoso: una sal de litio; un disolvente orgánico; y un primer aditivo,

en la que el primer aditivo incluye un compuesto representado por la siguiente fórmula química 1:

[Fórmula química 1]



,

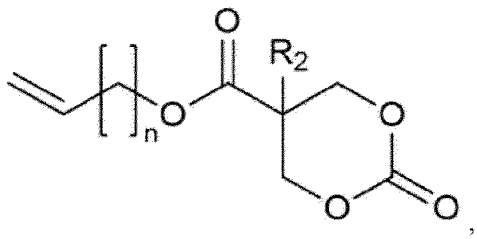
y

en la que R_1 es un grupo hidrocarbonado insaturado sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, y R_2 es uno seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y un grupo alquilo cíclico sustituido o no sustituido que tiene de 3 a 8 átomos de carbono.

2. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1, en la que R_1 es un grupo alquenilo sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, o un grupo alquinilo sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono.

3. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1, en el que el primer aditivo es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto representado por la siguiente fórmula química 1a y un compuesto representado por la siguiente fórmula química 1b:

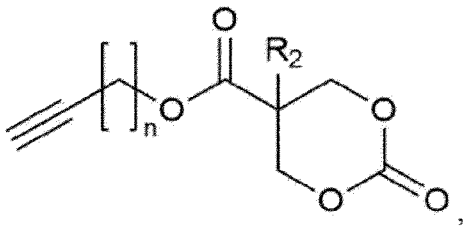
[Fórmula química 1a]



,

en la que n es un número natural entre 1 y 18, y R_2 es uno seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y un grupo alquilo cíclico sustituido o no sustituido que tiene de 3 a 8 átomos de carbono;

[Fórmula química 1b]



,

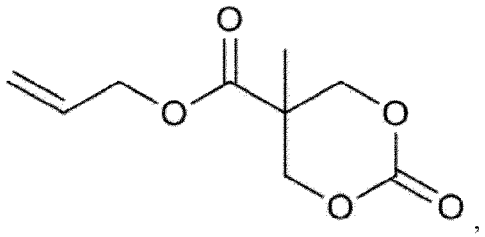
y

en la que n es un número natural entre 1 y 18, y R_2 es uno seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y un grupo

alquilo cíclico sustituido o no sustituido que tiene de 3 a 8 átomos de carbono.

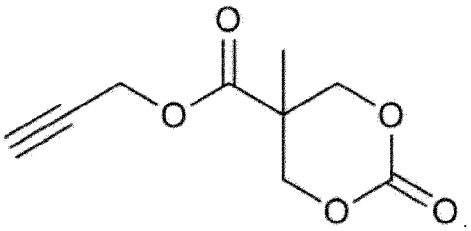
4. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 3, en la que el primer aditivo es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto representado por la siguiente fórmula química 1c y un compuesto representado por la siguiente fórmula química 1d:

[Fórmula química 1c]



y

[Fórmula química 1d]



5. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 3, en la que el primer aditivo incluye tanto el compuesto representado por la fórmula química 1a y el compuesto representado por la fórmula química 1b, y una razón molar del compuesto representado por la fórmula química 1a con respecto al compuesto representado por la fórmula química 1b está en un intervalo de 2:8 a 8:2.

6. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1, en la que el contenido del primer aditivo corresponde a del 0,01 al 5 % en peso del peso total de la disolución de electrolito.

7. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1, en la que el contenido del primer aditivo corresponde a del 0,1 al 3 % en peso del peso total de la disolución de electrolito.

8. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1, que comprende además: al menos un segundo aditivo seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de carbonato cíclico no sustituido o sustituido con halógeno, un compuesto de nitrilo, un compuesto de fosfato, un compuesto de borato, un compuesto de sultona, un compuesto de sal de litio, y un compuesto de sulfato.

9. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1, en la que la sal de litio es al menos una seleccionada del grupo que consiste en $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiN(SO_2F)_2$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiBF_6$, $LiSbF_6$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiSO_3CF_3$ y $LiClO_4$.

10. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1, en la que el disolvente orgánico contiene carbonato lineal, carbonato cíclico, éster, éter, cetona, o una combinación de los mismos.

11. Batería secundaria de litio que incluye la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1.