

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 011 342**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/0567 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.08.2020** **PCT/KR2020/011162**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.02.2021** **WO21034141**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.08.2020** **E 20855458 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2025** **EP 3944392**

54 Título: **Electrolito no acuoso para batería secundaria de litio y batería secundaria de litio que comprende el mismo**

30 Prioridad:

21.08.2019 KR 20190102521

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.04.2025

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KIM, HYUN SEUNG;
AN, YU HA;
LEE, CHUL HAENG y
OH, JEONG WOO

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 3 011 342 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

Electrolito no acuoso para batería secundaria de litio y batería secundaria de litio que comprende el mismo

5 **Campo técnico**

Esta solicitud reivindica prioridad sobre la solicitud de patente coreana n.º 10-2019-0102521, presentada el 21 de agosto de 2019.

10 La presente invención se refiere a una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, que incluye un aditivo de disolución de electrolito no acuoso que tiene un excelente efecto de eliminación de un producto de descomposición generado a partir de una sal de litio, y a una batería secundaria de litio en la que las características de almacenamiento a alta temperatura y características de vida útil a alta temperatura se mejoran al incluir la misma tal como se define en las reivindicaciones.

15 **Antecedentes de la técnica**

Existe la necesidad de desarrollar tecnología para almacenar y utilizar de manera eficiente energía eléctrica a medida que se desarrollan dispositivos de TI personales y redes informáticas con el desarrollo de la sociedad de información y se aumenta la dependencia de acompañamiento de la sociedad en su conjunto de la energía eléctrica.

Entre las tecnologías desarrolladas para este propósito, una tecnología basada en baterías secundarias es la tecnología más adecuada para diversas aplicaciones. Puesto que una batería secundaria puede miniaturizarse para ser aplicable a un dispositivo de TI personal y puede aplicarse a un vehículo eléctrico y un dispositivo de almacenamiento de energía, surge el interés en la batería secundaria. Las baterías de iones de litio están en el punto de mira como sistemas de baterías que tienen la densidad de energía teóricamente más alta entre estas tecnologías de baterías secundarias, y actualmente se usan en diversos dispositivos.

30 La batería de iones de litio está compuesta por un electrodo positivo formado por un óxido de metal de transición que contiene litio, un electrodo negativo formado por un material a base de carbono, tal como grafito, capaz de almacenar litio, una disolución de electrolito que se convierte en un medio para transferir iones de litio, y un separador, y es importante seleccionar adecuadamente estos componentes para mejorar las propiedades electroquímicas de la batería.

35 La batería de iones de litio tiene la desventaja de que se produce un aumento en la resistencia y una disminución en la capacidad durante la carga y descarga o almacenamiento a altas temperaturas para degradar el rendimiento. Una de las causas de un problema de este tipo, que se ha sugerido, es una reacción secundaria provocada por el deterioro de la disolución de electrolito a altas temperaturas, particularmente el deterioro debido a la descomposición de una sal de litio.

40 Se ha usado principalmente LiPF_6 como sal de litio para obtener características adecuadas de la batería secundaria, en el que, puesto que un anión PF_6^- de la sal de litio es muy vulnerable al calor, se sabe que un ácido de Lewis, tal como PF_5 , se genera debido a pirólisis cuando la batería se expone a altas temperaturas.

45 El PF_5 así formado no sólo provoca una reacción de descomposición de un disolvente orgánico tal como carbonato de etileno, sino que también destruye una interfase sólido-electrolito (SEI) formada sobre una superficie de un material activo, tal como grafito, que tiene una tensión de funcionamiento fuera de una ventana de estabilización electroquímica de la disolución de electrolito para provocar una descomposición adicional de la disolución de electrolito y el aumento resultante en la resistencia y degradación de la vida útil de la batería.

50 Por tanto, se han propuesto diversos métodos para mantener la capacidad de pasivación de la SEI cuando se expone a calor y suprimir el comportamiento de degradación de la batería mediante la eliminación del PF_5 que se forma por la pirólisis de la sal a base de LiPF_6 .

55 El documento EP 3 913 719 A1 se refiere a un electrolito para una batería secundaria de litio que tiene excelentes características a alta temperatura y a una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

60 El documento WO 2019/013501 A1 se refiere a un aditivo de disolución de electrolito no acuoso, a una disolución de electrolito no acuoso para una batería de iones de litio y a una batería de iones de litio, que comprende el aditivo de disolución de electrolito no acuoso.

El documento US 2014/272604 A1 se refiere a una disolución de electrolito aditivo para una batería secundaria de litio que incluye una pluralidad de compuestos, a una disolución de electrolito no acuoso que incluye el aditivo de disolución de electrolito, y a una batería secundaria de litio que incluye la disolución de electrolito no acuoso.

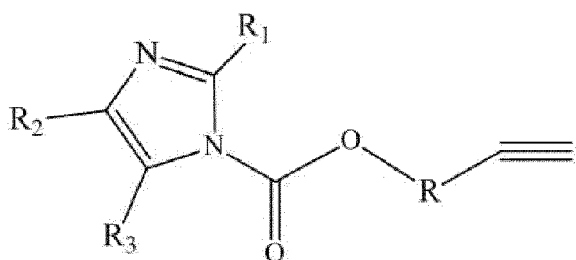
65

Divulgación de la invención**Problema técnico**

- 5 Un aspecto de la presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que incluye un aditivo de disolución de electrolito no acuoso que tiene un excelente efecto de reforzamiento de una interfase sólido-electrolito (SEI) y en excelente efecto de eliminación de un producto de descomposición generado a partir de una sal de litio en la disolución de electrolito.
- 10 Otro aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio en la que un efecto de mejora de la durabilidad a alta temperatura es excelente al incluir la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio.

Solución técnica

- 15 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que consiste en:
- 20 una sal de litio;
- un disolvente orgánico;
- un compuesto representado por la fórmula 1 como primer aditivo; y
- 25 difluorofosfato de litio (LiPO_2F_2 , a continuación en el presente documento, denominado "LiDFP") como segundo aditivo, y
- opcionalmente al menos uno seleccionado de un compuesto a base de carbonato cíclico, un compuesto a base de carbonato sustituido con halógeno, un compuesto a base de sulfona, un compuesto a base de sulfato, un compuesto a base de fosfato, un compuesto a base de borato, un compuesto a base de nitrilo, un compuesto a base de benceno, un compuesto a base de amina, un compuesto a base de silano, y un compuesto a base de sal de litio como tercer aditivo,
- 30 en la que la razón en peso del primer aditivo con respecto al segundo aditivo está en un intervalo de 1:2 a 1:10.
- 35 [Fórmula 1]



- 40 En la fórmula 1,
- R es un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y
- 45 R₁ a R₃ son cada uno independientemente hidrógeno; y
- en la que la sal de litio incluye Li⁺ como catión, e incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, AlO₄⁻, AlCl₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, AsF₆⁻, B₁₀Cl₁₀⁻, BF₂C₂O₄⁻, BC₄O₈⁻, PF₄C₂O₄⁻, PF₂C₄O₈⁻, (CF₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, (CF₃)₆P⁻, CF₃SO₃⁻, C₄F₉SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, CH₃SO₃⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, SCN⁻, y (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻ como anión, y
- 50 en la que el compuesto a base de nitrilo cuando está presente es al menos un compuesto seleccionado de succinonitrilo, adiponitrilo, acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, valeronitrilo, capironitrilo, heptanonitrilo, ciclopentanocarbonitrilo, ciclohexanocarbonitrilo, 2-fluorobenzonitrilo, 4-fluorobenzonitrilo, difluorobenzonitrilo, trifluorobenzonitrilo, fenilacetonitrilo, 2-fluorofenilacetonitrilo, y 4-fluorofenilacetonitrilo; y
- 55 en la que el compuesto a base de sal de litio cuando está presente es un compuesto diferente de la sal de litio y es

al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en LiPO_2F_2 , LiODFB , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, y LiBF_4 .

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador, y la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención.

Efectos ventajosos

Una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención puede formar una película robusta sobre las superficies de un electrodo positivo y un electrodo negativo que incluye un primer aditivo, como material de base de Lewis, y un segundo aditivo que tiene un excelente efecto de formación de película en una razón específica.

Además, una batería secundaria de litio que tiene una durabilidad a alta temperatura mejorada puede prepararse usando la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un gráfico que ilustra las retenciones de capacidad de descarga y las tasas de aumento de resistencia después del almacenamiento a alta temperatura (60 °C) de una batería secundaria del ejemplo 1 y una batería secundaria del ejemplo comparativo 1; y

la figura 2 es un gráfico que ilustra las retenciones de capacidad de descarga y las tasas de aumento de resistencia durante 200 ciclos a una alta temperatura (45 °C) de la batería secundaria del ejemplo 1 y la batería secundaria del ejemplo comparativo 1.

Modo para llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle la presente invención tal como se define en las reivindicaciones.

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 de uso habitual, y se entenderá además que las expresiones o los términos deben interpretarse como que tienen un significado que es consistente con su significado en el contexto de la técnica relevante y la idea técnica de la invención, basándose en el principio de que un inventor puede definir de manera adecuada el significado de las expresiones o los términos para explicar mejor la invención.

En la presente memoria descriptiva, la expresión "sustituido o no sustituido" significa que un compuesto está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado de deuterio, un grupo halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo tiol, un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo sililo y un grupo alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado, o no tiene ningún sustituyente.

En la presente memoria descriptiva, un grupo alquileo significa uno con dos sitios de unión en un alcano, es decir, un grupo divalente. Puede aplicarse la descripción de un grupo alquilo excepto porque es un grupo divalente.

Con respecto a una batería secundaria de litio, las características de almacenamiento a alta temperatura se mejoran mediante la formación de una película que tiene capacidad de pasivación sobre las superficies de un electrodo positivo y un electrodo negativo mientras que una disolución de electrolito no acuoso se descompone durante la carga y descarga inicial. Sin embargo, la película puede degradarse por un ácido, tal como HF y PF_5 , formado por la pirólisis de una sal de litio (LiPF_6 , etc.) usada ampliamente en una batería de iones de litio. Puesto que se aumenta la resistencia superficial del electrodo debido a un cambio en la estructura de la superficie mientras se produce la disolución de elementos de metal de transición en el electrodo positivo por el ataque del ácido y se reduce la capacidad teórica a medida que se pierden elementos metálicos, como centros redox, puede reducirse la capacidad. Además, puestos que los iones de metales de transición así disueltos se electrodepositan en el electrodo negativo reaccionando en un intervalo de potencial de reducción fuerte no sólo consumen electrones, sino que también destruyen la película cuando se electrodeposita para exponer la superficie del electrodo negativo, se provoca una reacción de descomposición de electrolito adicional. Como resultado, se aumenta la resistencia del electrodo negativo, y la capacidad de una celda puede reducirse de manera continua mientras se aumenta la capacidad irreversible.

Por tanto, la presente invención logra proporcionar una disolución de electrolito no acuoso, que puede reforzar la interfase sólido-electrolito (SEI) en el electrodo negativo mientras que es capaz de impedir la disolución del metal de transición desde el electrodo positivo o la degradación de la SEI durante el almacenamiento a alta temperatura por la eliminación del ácido provocado por la descomposición de la sal de litio incluyendo un aditivo a base de base de Lewis como aditivo de disolución de electrolito no acuoso en la batería, y una batería secundaria de litio que incluye la misma.

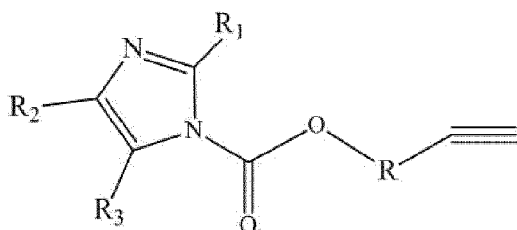
Disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio

En primer lugar, se describirá una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la presente invención.

La disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención se define en las reivindicaciones y consiste en (1) una sal de litio, (2) un disolvente orgánico, (3) un compuesto representado por la siguiente fórmula 1 como primer aditivo, y (4) difluorofosfato de litio (LiDfP) como segundo aditivo, y

opcionalmente al menos uno seleccionado de un compuesto a base de carbonato cíclico, un compuesto a base de carbonato sustituido con halógeno, un compuesto a base de sulfona, un compuesto a base de sulfato, un compuesto a base de fosfato, un compuesto a base de borato, un compuesto a base de nitrilo, un compuesto a base de benceno, un compuesto a base de amina, un compuesto a base de silano, y un compuesto a base de sal de litio como tercer aditivo, en la que el primer aditivo y el segundo aditivo se incluyen en una razón en peso de 1:2 a 1:10.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1,

R es un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y

R₁ a R₃ son cada uno independientemente hidrógeno.

(1) Sal de litio

En primer lugar, en una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según una realización de la presente invención, la sal de litio incluye Li⁺ como catión, y puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, AlO₄⁻, AlCl₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, AsF₆⁻, B₁₀Cl₁₀⁻, BF₂C₂O₄⁻, BC₄O₈⁻, PF₄C₂O₄⁻, PF₂C₄O₈⁻, (CF₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, (CF₃)₆P⁻, CF₃SO₃⁻, C₄F₉SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, CH₃SO₃⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, SCN⁻, y (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻ como anión. Específicamente, la sal de litio puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en LiCl, LiBr, LiI, LiBF₄, LiClO₄, LiAlO₄, LiAlCl₄, LiPF₆, LiSbF₆, LiAsF₆, LiB₁₀Cl₁₀, LiBOB (LiB(C₂O₄)₂), LiCF₃SO₃, LiTFSI (LiN(SO₂CF₃)₂), LiFSI (LiN(SO₂F)₂), LiCH₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiCH₃CO₂, y LiBETI (LiN(SO₂CF₂CF₃)₂). Más específicamente, la sal de litio puede incluir un único material seleccionado del grupo que consiste en LiBF₄, LiClO₄, LiPF₆, LiBOB (LiB(C₂O₄)₂), LiCF₃SO₃, LiTFSI (LiN(SO₂CF₃)₂), LiFSI (LiN(SO₂F)₂), y LiBETI (LiN(SO₂CF₂CF₃)₂), o una mezcla de dos o más de los mismos.

La sal de litio puede cambiarse de manera apropiada en un intervalo normalmente útil, pero puede incluirse en una concentración de 0,8 M a 3,0 M, por ejemplo, de 1,0 M a 3,0 M en la disolución de electrolito para obtener un efecto óptimo de formación de una película para impedir la corrosión de una superficie de un electrodo.

Si la concentración de la sal de litio es de menos 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 excesivamente la viscosidad de la disolución de electrolito no acuoso, puede reducirse la humectación con electrolito y puede reducirse el efecto de formación de película.

(2) Disolvente orgánico

Pueden usarse diversos disolventes orgánicos usados normalmente en un electrolito de litio como disolvente orgánico sin limitación. Por ejemplo, el disolvente orgánico puede incluir un disolvente orgánico a base de carbonato cíclico, un disolvente orgánico a base de carbonato lineal, o un disolvente orgánico mixto de los mismos.

El disolvente orgánico a base de carbonato cíclico es un disolvente orgánico que puede disociar bien la sal de litio en el electrolito debido a la alta permitividad como disolvente orgánico altamente viscoso, en el que ejemplos específicos del disolvente orgánico a base de carbonato cíclico puede ser al menos un disolvente orgánico seleccionado de 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 carbonato de etileno.

Además, el disolvente orgánico a base de carbonato lineal es un disolvente orgánico que tiene baja viscosidad y baja permitividad, en el que ejemplos típicos del disolvente orgánico a base de carbonato lineal puede ser al menos un disolvente orgánico seleccionado de 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).

Para preparar una disolución de electrolito que tenga alta conductividad iónica, el disolvente orgánico puede incluir el disolvente orgánico a base de carbonato cíclico y el disolvente orgánico a base de carbonato lineal en una razón en volumen de 1:9 a 5:5, por ejemplo, de 2:8 a 4:6.

Además, el disolvente orgánico puede incluir además un disolvente orgánico a base de éster lineal y/o un disolvente orgánico a base de éster cíclico, que se usan normalmente en una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio, además del disolvente orgánico a base de carbonato cíclico y/o el disolvente orgánico a base de carbonato lineal, si es necesario.

Como ejemplo específico, el disolvente orgánico a base de éster lineal puede incluir al menos un disolvente orgánico seleccionado de acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo, y propionato de butilo.

Como ejemplo específico, el disolvente orgánico a base de éster cíclico puede incluir al menos un disolvente orgánico seleccionado de γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, δ -valerolactona, y ϵ -caprolactona.

El disolvente orgánico puede usarse mezclando adicionalmente un disolvente orgánico a base de éter o un disolvente orgánico a base de nitrilo, si es necesario, además del disolvente orgánico a base de carbonato o el disolvente orgánico a base de éster.

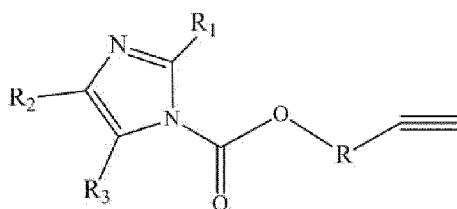
Puede usarse uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en dimetil éter, dietil éter, dipropil éter, metiletil éter, metilpropil éter, y etilpropil éter o una mezcla de dos o más de los mismos como disolvente a base de éter.

El disolvente a base de nitrilo puede incluir al menos uno seleccionado de acetronitrilo, propionitrilo, butironitrilo, valeronitrilo, caprilonitrilo, heptanonitrilo, ciclopentanocarbonitrilo, ciclohexanocarbonitrilo, 2-fluorobenzonitrilo, 4-fluorobenzonitrilo, difluorobenzonitrilo, trifluorobenzonitrilo, fenilacetronitrilo, 2-fluorofenilacetronitrilo, y 4-fluorofenilacetronitrilo.

(3) Primer aditivo

La disolución de electrolito no acuoso de la presente invención incluye un compuesto representado por la siguiente fórmula 1 como primer aditivo.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1,

R es un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y

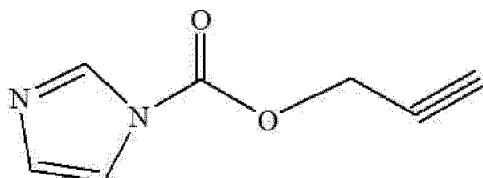
R₁ a R₃ son cada uno independientemente hidrógeno.

En la fórmula 1, R puede ser un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene 1 ó 2 átomos de carbono, y R₁ a R₃ pueden ser cada uno independientemente hidrógeno; o un grupo alquilo que tiene 1 ó 2 átomos de carbono.

Específicamente, en la fórmula 1, R puede ser un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene 1 ó 2 átomos de carbono, y R₁ a R₃ puede ser cada uno hidrógeno.

Más específicamente, el compuesto representado por la fórmula 1 puede ser un compuesto representado por la fórmula 1a a continuación.

[Fórmula 1a]



El primer aditivo puede incluirse en una cantidad del 0,01 % en peso al 5 % en peso, por ejemplo, del 0,5 % en peso al 3 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

En un caso en el que la cantidad del compuesto representado por la fórmula 1 satisfaga el intervalo anterior, puesto que el efecto de eliminación de un producto de descomposición de la sal de litio es excelente mientras que suprime las desventajas, tales como una reacción secundaria debido al aditivo, una disminución en la capacidad, y un aumento en la resistencia, tanto como sea posible, puede prepararse una batería secundaria que tenga un rendimiento total más mejorado.

Si la cantidad del primer aditivo es de menos del 0,01 % en peso, puede eliminarse HF o PF₅, pero el efecto de eliminación puede ser insignificante a lo largo del tiempo. Además, si la cantidad del primer aditivo es mayor del 5,0 % en peso, puesto que la viscosidad de la disolución de electrolito no acuoso no sólo puede aumentar debido a la cantidad excesiva del aditivo, sino que también puede reducirse la conductividad iónica debido al aumento en la viscosidad para afectar de manera adversa a la movilidad de los iones en la batería, la capacidad de tasa o las características de vida útil a baja temperatura pueden degradarse durante el almacenamiento a alta temperatura.

La disolución de electrolito no acuoso de la presente invención puede eliminar un ácido de Lewis, tal como HF y PF₅, como producto de descomposición formado debido a la descomposición de aniones, en la disolución de electrolito incluyendo un compuesto que contiene un grupo funcional, que funciona como base de Lewis incluyendo un elemento de nitrógeno en su estructura, como el compuesto representado por la fórmula 1. Por tanto, puesto que puede suprimirse un comportamiento de degradación debido a una reacción química de la película sobre la superficie del electrodo positivo o el electrodo negativo, que se provoca por el ácido de Lewis, puede impedirse la descomposición adicional de disolución de electrolito de la batería debido a la destrucción o degradación de la película, y, además, pueden mejorarse las características de almacenamiento a alta temperatura mitigando la autodescarga de la batería secundaria.

Particularmente, puesto que el compuesto representado por la fórmula 1 tiene un grupo funcional propargilo en su estructura, se forma una SEI que tiene alta capacidad de pasivación sobre la superficie del electrodo negativo mientras que el grupo funcional se descompone por reducción y, por tanto, la durabilidad a alta temperatura del propio electrodo negativo no sólo puede mejorarse, sino que también puede impedirse la electrodeposición de metales de transición sobre la superficie del electrodo negativo. Además, el compuesto representado por la fórmula 1 pueden funcionar para dificultar la disolución de impurezas al ser adsorbidas sobre la superficie de las impurezas metálicas incluidas en el electrodo positivo debido al grupo propargilo, y, por consiguiente, puede suprimirse un cortocircuito interno, que puede producirse por la precipitación de los iones metálicos disueltos en el electrodo negativo. Además, puesto que el grupo propargilo se reduce fácilmente sobre la superficie del electrodo negativo, puede formar una película estable sobre la superficie del electrodo negativo y, por tanto, puede impedirse una reacción de autodescarga del electrodo negativo a base de grafito, a base de silicio debido a una reacción de descomposición de reducción adicional de la disolución de electrolito provocada por la inestabilidad de la SEI.

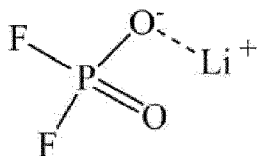
Adicionalmente, además de la adsorción de iones metálicos y la formación de la SEI, el compuesto representado por la fórmula 1 suprime la formación de HF debido a la descomposición de la sal de litio porque un par de electrones no compartido de nitrógeno (N) estabiliza los aniones de la sal de litio y, por tanto, pueden mejorarse adicionalmente las características de almacenamiento a alta temperatura de la batería secundaria.

Por tanto, puesto que la disolución de electrolito no acuoso que incluye el compuesto representado por la fórmula 1 de la presente invención puede suprimir la disolución de metal en iones adsorbiéndose sobre la superficie del metal, puede no sólo suprimir la aparición del cortocircuito interno, sino que también puede formar de manera estable una SEI y puede impedir la destrucción de la película positiva/negativa por la descomposición de la sal de litio y, por tanto, puede mejorarse la durabilidad a alta temperatura suprimiendo la reacción de autodescarga de la batería secundaria de litio.

(4) Segundo aditivo

Además, la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención incluye además difluorofosfato de litio (LiDFP) representado por la siguiente fórmula 2 como segundo aditivo.

[Fórmula 2]



El difluorofosfato de litio (LiDFP) es un componente para lograr un efecto de mejora de las características de vida útil a largo plazo de la batería secundaria, en el que un componente de iones de litio formado por descomposición durante la carga inicial se descompone de manera electroquímica sobre la superficie del electrodo negativo para formar una SEI estable. La formación de la SEI puede no sólo mejorar la movilidad del litio (Li) hacia el electrodo negativo, pero también puede reducir la resistencia interfacial. Además, los aniones de difluorofosfato formados por descomposición durante la carga inicial pueden mejorar la estabilización del electrodo positivo y las características de descarga mientras que esté presente sobre la superficie del electrodo positivo. Por tanto, puede lograrse el efecto de mejora de las características de vida útil a largo plazo de la batería secundaria.

En la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención, el primer aditivo y el segundo aditivo pueden incluirse en una razón en peso de 1:2 a 1:10, por ejemplo, de 1:2 a 1:5.

En un caso en el que el primer aditivo y el segundo aditivo se mezclan en la razón anterior, puede mejorarse la humectación de la disolución de electrolito reduciendo la tensión superficial. Además, puede suprimirse una reacción secundaria entre el electrodo y la disolución de electrolito durante la carga a altas temperaturas formando una SEI estable sin un aumento en la resistencia.

Si, en un caso en el que la razón en peso del segundo aditivo con respecto al primer aditivo es mayor de 10, puesto que se aumenta la resistencia interfacial inicial mientras que se forma una película excesivamente gruesa sobre la superficie del electrodo, puede reducirse la salida. Además, en un caso en el que la razón en peso del segundo aditivo con respecto al primer aditivo es menor de 1, puesto que el efecto de formación de SEI es insignificante, puede reducirse el efecto de suprimir la reacción secundaria entre el electrodo y la disolución de electrolito.

(5) Tercer aditivo (aditivos adicionales)

Además, para impedir que la disolución de electrolito no acuoso se descomponga para provocar el colapso del electrodo negativo en un entorno de alta salida, o mejorar adicionalmente las características de descarga de alta tasa a baja temperatura, estabilidad a alta temperatura, protección frente a sobrecarga, y el efecto de supresión de hinchamiento de batería a altas temperaturas, la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención puede incluir además terceros aditivos adicionales en la disolución de electrolito no acuoso, si es necesario.

La disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio puede incluir además al menos un tercer aditivo seleccionado de un compuesto a base de carbonato cíclico, un compuesto a base de carbonato sustituido con halógeno, un compuesto a base de sultona, un compuesto a base de sulfato, un compuesto a base de fosfato, un compuesto a base de borato, un compuesto a base de nitrilo, un compuesto a base de benceno, un compuesto a base de amina, un compuesto a base de silano, y un compuesto a base de sal de litio.

Ejemplos del compuesto a base de carbonato cíclico pueden ser carbonato de vinileno (VC) o carbonato de viniletileno.

Un ejemplo del compuesto a base de carbonato sustituido con halógeno puede ser carbonato de fluoroetileno (FEC).

Ejemplos del compuesto a base de sultona pueden ser al menos un compuesto seleccionado de 1,3-propanosultona (PS), 1,4-butanosultona, etanosultona, 1,3-propenosultona (PRS), 1,4-butenosultona, y 1-metil-1,3-propenosultona.

Ejemplos del compuesto a base de sulfato pueden ser sulfato de etileno (Esa), sulfato de trimetileno (TMS), y sulfato de metiltrimetileno (MTMS).

Ejemplos del compuesto a base de fosfato pueden ser al menos un compuesto seleccionado de difluorobis(oxalato)fosfato de litio, fosfato de tetrametiltrimetilsililo, fosfito de trimetilsililo, fosfato de tris(2,2,2-

trifluoroetilo), y fosfito de tris(trifluoroetilo), además del difluorofosfato de litio incluido como segundo aditivo.

Ejemplos del compuesto a base de borato pueden ser borato de tetrafenilo y oxalildifluoroborato de litio.

5 El compuesto a base de nitrilo, cuando está presente, es al menos un compuesto seleccionado de succinonitrilo, adiponitrilo, acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, valeronitrilo, capronitrilo, heptanonitrilo, ciclopentanocarbonitrilo, ciclohexanocarbonitrilo, 2-fluorobenzonitrilo, 4-fluorobenzonitrilo, difluorobenzonitrilo, trifluorobenzonitrilo, fenilacetonitrilo, 2-fluorofenilacetonitrilo, y 4-fluorofenilacetonitrilo.

10 Un ejemplo del compuesto a base de benceno puede ser fluorobenceno, ejemplos del compuesto a base de amina puede ser trietanolamina y etilendiamina, y un ejemplo del compuesto a base de silano puede ser tetravinilsilano.

El compuesto a base de sal de litio es un compuesto diferente de la sal de litio incluida en la disolución de electrolito no acuoso, en el que el compuesto a base de sal de litio, cuando está presente, es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en LiPO_2F_2 , LiODFB , LiBOB (bis(oxalato)borato de litio ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)), y LiBF_4 .

En un caso en el que, entre estos terceros aditivos, se incluye carbonato de vinileno, carbonato de vinilileno, o succinonitrilo, puede formarse una SEI más robusta sobre la superficie del electrodo negativo durante un procedimiento de activación inicial de la batería secundaria.

20 En un caso en el que se incluye el LiBF_4 , puede mejorarse la estabilidad a alta temperatura de la batería secundaria suprimiendo la generación de un gas que puede generarse debido a la descomposición de la disolución de electrolito a altas temperaturas.

25 El tercer aditivo puede usarse como mezcla de dos o más de los mismos, y puede incluirse en una cantidad del 0,01 % en peso al 50 % en peso, particularmente del 0,01 % en peso al 10 % en peso, y preferiblemente del 0,05 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso. Si la cantidad del tercer aditivo es de menos del 0,01 % en peso, los efectos de mejora de salida a baja temperatura, características de almacenamiento a alta temperatura, y características de vida útil a alta temperatura de la batería son insignificantes, y, si la cantidad del tercer aditivo es mayor del 50 % en peso, existe la posibilidad de que la reacción secundaria en la disolución de electrolito se produzca de manera excesiva durante la carga y descarga de la batería. Particularmente, puesto que el tercer aditivo no puede descomponerse suficientemente a altas temperaturas cuando se añade una cantidad excesiva del tercer aditivo, el tercer aditivo puede estar presente en forma de un material o precipitados sin reaccionar en la disolución de electrolito a temperatura ambiente. Por consiguiente, puede producirse una reacción secundaria en la que se degraden las características de vida útil o resistencia de la batería secundaria.

Batería secundaria de litio

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

La batería secundaria de litio de la presente invención puede prepararse formando un conjunto de electrodos, en el que se apilan secuencialmente un electrodo positivo, un electrodo negativo, y un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, alojando el conjunto de electrodos en una carcasa de batería, y luego inyectando la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención.

Un método típico conocido en la técnica puede usarse como método de preparación de la batería secundaria de litio de la presente invención, y, específicamente, el método de preparación de la batería secundaria de litio de la presente invención es tal como se describe a continuación.

(1) Electrodo positivo

55 El electrodo positivo puede prepararse recubriendo un colector de electrodo positivo con una suspensión de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo, un aglutinante, un agente conductor, y un disolvente, y luego secar y laminar el colector de electrodo positivo recubierto.

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

65 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 un óxido de litio-metal de transición que incluye litio y al menos un metal seleccionado de cobalto, manganeso, níquel, o aluminio, y puede incluir específicamente al menos uno seleccionado de óxido a base de litio-manganeso con características de estabilidad y capacidad altas de

la batería, fosfato de litio-hierro, y óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$ (en la que $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r1 < 1$, y $p+q+r1=1$).

Específicamente, el óxido a base de litio-manganeso puede incluir, por ejemplo, LiMn_2O_4 , y el fosfato de litio-hierro puede incluir, por ejemplo, LiFePO_4 .

Además, el óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto puede incluir al menos uno seleccionado de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,7}\text{Mn}_{0,15}\text{Co}_{0,15})\text{O}_2$, y $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$, en el que, entre los mismos, el óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto puede incluir un óxido de litio-metal de transición en el que la cantidad de níquel entre los metales de transición es del 60 % en peso o más. Es decir, ya que cuanto mayor sea la cantidad del níquel entre los metales de transición mayor será la capacidad que pueda alcanzarse, es más ventajoso usar el óxido de litio-metal de transición que tiene un contenido de níquel de 0,6 o más para lograr una alta capacidad. Específicamente, el óxido de litio-metal de transición puede incluir al menos uno seleccionado de $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,7}\text{Mn}_{0,15}\text{Co}_{0,15})\text{O}_2$, y $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$.

Además del óxido de litio-metal de transición anterior, el material activo de electrodo positivo de la presente invención puede incluir además al menos un óxido de litio-metal de transición seleccionado de óxido a base de litio-cobalto tal como LiCoO_2 ; óxido a base de litio-níquel tal como LiNiO_2 ; óxido a base de litio-níquel-manganeso tal como $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (en la que $0 < Y < 1$) y $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ (en la que $0 < Z < 2$); óxido a base de litio-níquel-cobalto tal como $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Co}_Y\text{O}_2$ (en la que $0 < Y < 1$); óxido a base de litio-manganeso-cobalto tal como $\text{LiCo}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (en la que $0 < Y < 1$) y $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Co}_Z\text{O}_4$ (en la que $0 < Z < 2$); óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto tal como $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$ (en la que $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r1 < 1$, y $p+q+r1=1$) y $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$ (en la que $0 < p1 < 2$, $0 < q1 < 2$, $0 < r2 < 2$, y $p1+q1+r2=2$); y óxido de litio-níquel-cobalto-metal de transición (M) tal como $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{M}_{s2})\text{O}_2$ (en la que M se selecciona del grupo que consiste en aluminio (Al), hierro (Fe), vanadio (V), cromo (Cr), titanio (Ti), tántalo (Ta), magnesio (Mg), y molibdeno (Mo), y p2, q2, r3, y s2 son fracciones atómicas de cada uno de los elementos independientes, en las que $0 < p2 < 1$, $0 < q2 < 1$, $0 < r3 < 1$, $0 < s2 < 1$, y $p2+q2+r3+s2=1$).

El material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso, por ejemplo, del 90 % en peso al 99 % en peso basado en el peso total de contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo. En un caso en el que la cantidad del material activo de electrodo positivo es del 80 % en peso o menos, puesto que se reduce la densidad de energía, puede reducirse la capacidad.

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

Además, el agente conductor es un material que proporciona conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, donde puede añadirse en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso basado en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo.

Como ejemplo típico del agente conductor, puede usarse un material conductor, tal como: polvo 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 metales; polvo conductor tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio, y polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno.

Además, el disolvente puede incluir un disolvente orgánico, tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP), y puede usarse en una cantidad tal que se obtiene la viscosidad deseable cuando se incluyen el material activo de electrodo positivo así como de manera selectiva el aglutinante y el agente conductor. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad tal que la concentración del contenido de sólidos en la suspensión que incluye el material activo de electrodo positivo, así como de manera selectiva el aglutinante y el agente conductor está en un intervalo del 10 % en peso al 60 % en peso, por ejemplo, del 20 % en peso al 50 % en peso.

(2) Electrodo negativo

El electrodo negativo puede prepararse recubriendo un colector de electrodo negativo con una suspensión de electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo, un aglutinante, un agente conductor, y un disolvente, y luego secar y laminar el colector de electrodo negativo recubierto.

El colector de electrodo negativo generalmente tiene un grosor de 3 μm a 500 μm . El colector de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la

batería, y, por ejemplo, puede usarse cobre; acero inoxidable; aluminio; níquel; titanio; carbón cocido; cobre o acero inoxidable que se trata superficialmente con uno de carbono, níquel, titanio, plata, o similares; y una aleación de aluminio-cadmio. Además, 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.

Además, el material activo de electrodo negativo puede incluir compuestos capaces de intercalar/desintercalar de manera reversible iones de litio, y, por ejemplo, puede incluir un material activo a base de carbono, un material activo a base de silicio, o una mezcla de los mismos.

Como material activo a base de carbono capaz de intercalar/desintercalar de manera reversible iones de litio, puede usarse un material activo a base de carbono de electrodo negativo generalmente usado en una batería secundaria de iones de litio sin particular limitación, y, como ejemplo típico, puede usarse carbono cristalino, carbono amorfo, o ambos de los mismos. Ejemplos del carbono cristalino puede 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.

Además, el material activo a base de silicio, que puede estar dopado y no dopado con litio, puede incluir silicio (Si), SiO_x ($0 < x \leq 2$), una aleación Si-Y (en la que Y es un elemento seleccionado del grupo que consiste en metal alcalino, metal alcalinotérreo, un elemento del grupo 13, un elemento del grupo 14, metal de transición, un elemento de tierras raras, y una combinación de los mismo, y no es Si), y una mezcla de SiO_2 y también puede usarse al menos uno de los mismos. El elemento Y puede seleccionarse del grupo que consiste en Mg, calcio (Ca), estroncio (Sr), bario (Ba), radio (Ra), escandio (Sc), itrio (Y), Ti, zirconio (Zr), hafnio (Hf), ruterfordio (Rf), V, niobio (Nb), Ta, dubnio (Db), Cr, Mo, tungsteno (W), seaborgio (Sg), tecnecio (Tc), renio (Re), boro (Bh), Fe, plomo (Pb), rutenio (Ru), osmio (Os), hasio (Hs), rodio (Rh), iridio (Ir), paladio (Pd), platino (Pt), cobre (Cu), plata (Ag), oro (Au), zinc (Zn), cadmio (Cd), boro (B), Al, galio (Ga), estaño (Sn), indio (In), germanio (Ge), fósforo (P), arsénico (As), antimonio (Sb), bismuto (Bi), azufre (S), selenio (Se), telurio (Te), polonio (Po), y una combinación de los mismos.

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

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

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

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

(3) Separador

Una película polimérica porosa típica generalmente usada, por ejemplo, una película polimérica porosa preparada a partir de un polímero a base de poliolefina, tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno, y un copolímero de etileno/metacrilato, puede usarse sola o en una laminación con la misma como separador incluido en la batería secundaria de litio de la presente invención, y puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado por fibras de vidrio de alto punto de fusión o fibras de poli(tereftalato de etileno), pero la presente invención

no se limita a los mismos.

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

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

Ejemplos

Ejemplo 1.

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio)

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio añadiendo 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1a como primer aditivo, 1,0 g de difluorofosfato de litio como segundo aditivo, y 0,1 g de tetravinilsilano, 1,0 g de sulfato de etileno, 0,5 g de 1,3-propanosultona, 0,2 g de LiBF_4 , y 6,0 g de fluorobenceno, como tercer aditivo, a 90,7 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de etilo y metilo=razón en volumen de 3:7) en el que se disolvieron LiPF_6 0,7 M y LiFSI 0,3 M.

(Preparación de batería secundaria)

Se añadieron un material activo de electrodo positivo ($\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1})\text{O}_2$: $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$ =razón en peso de 7:3), negro de carbono como agente conductor, y poli(fluoruro de vinilideno), como aglutinante, a N-metil-2-pirrolidona (NMP), como disolvente, a una razón en peso de 97,5:1:1,5 para preparar una suspensión de electrodo positivo (contenido de sólidos: 50 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo positivo de 15 μm de grosor (película delgada de Al) con la suspensión de electrodo positivo, se secó, y luego se laminó para preparar un electrodo positivo.

Se añadieron un material activo de electrodo negativo (grafito:SiO=razón en peso de 95:5), un aglutinante (SBR-CMC), y un agente conductor (negro de carbono) en una razón en peso de 95:3,5:1,5 a agua, como disolvente, para preparar una suspensión de electrodo negativo (contenido de sólidos: 60 % en peso). Se recubrió una película delgada de cobre (Cu) de 6 μm de grosor, como colector de electrodo negativo, con la suspensión de electrodo negativo, se secó, y luego se laminó para preparar un electrodo negativo.

Se preparó un conjunto de electrodos apilando secuencialmente el electrodo positivo, un separador poroso a base de poliolefina recubierto con partículas inorgánicas (Al_2O_3), y el electrodo negativo.

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

Ejemplo 2.

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio)

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio añadiendo 0,2 g del compuesto representado por la fórmula 1a como primer aditivo, 1,0 g de difluorofosfato de litio como segundo aditivo, y 1,0 g de sulfato de etileno, 0,5 g de 1,3-propanosultona, 0,2 g de LiBF_4 , y 6,0 g de fluorobenceno, como tercer aditivo, a 91,1 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de etilo y metilo=razón en volumen de 3:7) en el que se disolvieron LiPF_6 0,7 M y LiFSI 0,3 M.

(Preparación de batería secundaria)

Se añadieron un material activo de electrodo positivo ($\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1})\text{O}_2$), negro de carbono como agente conductor, y poli(fluoruro de vinilideno), como aglutinante, a N-metil-2-pirrolidona (NMP), como disolvente, a una razón en peso de 97,5:1:1,5 para preparar una suspensión de electrodo positivo (contenido de sólidos: 50 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo positivo de 15 μm de grosor (película delgada de Al) con la suspensión de electrodo positivo, se secó, y luego se laminó para preparar un electrodo positivo.

Se añadieron un material activo de electrodo negativo (grafito:SiO=razón en peso de 95:5), un aglutinante (SBR-CMC), y un agente conductor (negro de carbono) en una razón en peso de 95:3,5:1,5 a agua, como disolvente, para preparar una suspensión de electrodo negativo (contenido de sólidos: 60 % en peso). Se recubrió una película delgada de cobre (Cu) de 6 μm de grosor, como colector de electrodo negativo, con la suspensión de electrodo

negativo, se secó, y luego se laminó para preparar un electrodo negativo.

Se preparó un conjunto de electrodos apilando secuencialmente el electrodo positivo, un separador poroso a base de poliolefina recubierto con partículas inorgánicas (Al_2O_3), y el electrodo negativo.

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

Ejemplo 3.

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio)

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio añadiendo 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1a como primer aditivo, 1,0 g de difluorofosfato de litio como segundo aditivo, y 0,1 g de tetravinilsilano, 1,0 g de sulfato de etileno, 0,5 g de 1,3-propanosultona, 0,2 g de LiBF_4 , y 6,0 g de fluorobenceno, como tercer aditivo, a 90,7 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de etilo y metilo=razón en volumen de 3:7) en el que se disolvieron LiPF_6 0,7 M y LiFSI 0,3 M

(Preparación de batería secundaria)

Se añadieron un material activo de electrodo positivo ($\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1})\text{O}_2$), negro de carbono como agente conductor, y poli(fluoruro de vinilideno), como aglutinante, a N-metil-2-pirrolidona (NMP), como disolvente, a una razón en peso de 97,5:1:1,5 para preparar una suspensión de electrodo positivo (contenido de sólidos: 50 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo positivo de 15 μm de grosor (película delgada de Al) con la suspensión de electrodo positivo, se secó, y luego se laminó para preparar un electrodo positivo.

Se añadieron material activo de electrodo negativo (grafito:SiO= razón en peso de 95:5), un aglutinante (SBR-CMC), y un agente conductor (negro de carbono) en una razón en peso de 95:3,5:1,5 a agua, como disolvente, para preparar una suspensión de electrodo negativo (contenido de sólidos: 60 % en peso). Se recubrió una película delgada de cobre (Cu) de 6 μm de grosor, como colector de electrodo negativo, con la suspensión de electrodo negativo, se secó, y luego se laminó para preparar un electrodo negativo.

Se preparó un conjunto de electrodos apilando secuencialmente el electrodo positivo, un separador poroso a base de poliolefina recubierto con partículas inorgánicas (Al_2O_3), y el electrodo negativo.

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

Ejemplo 4.

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio)

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio añadiendo 0,3 g del compuesto representado por la fórmula 1a como primer aditivo, 1,0 g de difluorofosfato de litio como segundo aditivo, y 1,0 g de sulfato de etileno, 0,5 g de 1,3-propanosultona, 0,2 g de LiBF_4 , y 6,0 g de fluorobenceno, como tercer aditivo, a 91,0 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de etilo y metilo=razón en volumen de 3:7) en el que se disolvió LiPF_6 1,2 M.

(Preparación de batería secundaria)

Se añadieron un material activo de electrodo positivo ($\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1})\text{O}_2$), negro de carbono como agente conductor, y poli(fluoruro de vinilideno), como aglutinante, a N-metil-2-pirrolidona (NMP), como disolvente, a una razón en peso de 97,5:1:1,5 para preparar una suspensión de electrodo positivo (contenido de sólidos: 50 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo positivo de 15 μm de grosor (película delgada de Al) con la suspensión de electrodo positivo, se secó, y luego se laminó para preparar un electrodo positivo.

Se añadieron un material activo de electrodo negativo (grafito), un aglutinante (SBR-CMC), y un agente conductor (negro de carbono) en una razón en peso de 95:3,5:1,5 a agua, como disolvente, para preparar una suspensión de electrodo negativo (contenido de sólidos: 60 % en peso). Se recubrió una película delgada de cobre (Cu) de 6 μm de grosor, como colector de electrodo negativo, con la suspensión de electrodo negativo, se secó, y luego se laminó para preparar un electrodo negativo.

Se preparó un conjunto de electrodos apilando secuencialmente el electrodo positivo, un separador poroso a base de poliolefina recubierto con partículas inorgánicas (Al_2O_3), y el electrodo negativo.

Se alojó el conjunto de electrodos preparado en una carcasa de batería, y se inyectó en la misma la disolución de

electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio para preparar una batería secundaria de litio.

Ejemplo 5.

5 (Preparación de disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio)

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio añadiendo 0,1 g del compuesto representado por la fórmula 1a como primer aditivo, 1,0 g de difluorofosfato de litio como segundo aditivo, y 1,0 g de sulfato de etileno, 0,5 g de 1,3-propanosultona, y 0,2 g de LiBF_4 , como tercer aditivo, a 97,2 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de etilo y metilo=razón en volumen de 3:7) en el que se disolvió LiPF_6 1,2 M.

(Preparación de batería secundaria)

15 Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 4 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio preparada anteriormente, en lugar de la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio del ejemplo 4.

Ejemplo 6.

20 (Preparación de disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio)

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio añadiendo 0,3 g del compuesto representado por la fórmula 1a como primer aditivo, 1,5 g de difluorofosfato de litio como segundo aditivo, y 0,1 g de tetravinilsilano (TVS), 1,0 g de sulfato de etileno, 0,5 g de 1,3-propanosultona, y 0,2 g de LiBF_4 , como tercer aditivo, a 96,4 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de etilo y metilo=razón en volumen de 3:7) en el que se disolvió LiPF_6 1,2 M.

(Preparación de batería secundaria)

30 Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 4 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio preparada anteriormente, en lugar de la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio del ejemplo 4.

35 Ejemplos comparativos

Ejemplo comparativo 1.

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio)

40 Se preparó una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio añadiendo 1,0 g de difluorofosfato de litio, como segundo aditivo, y 0,1 g de tetravinilsilano, 1,0 g de sulfato de etileno, 0,5 g de 1,3-propanosultona, 0,2 g de LiBF_4 , y 6,0 g de fluorobenceno, como tercer aditivo, a 91,2 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de etilo y metilo=razón en volumen de 3:7) en el que se disolvieron LiPF_6 0,7 M y LiFSI 0,3 M.

(Preparación de batería secundaria)

50 Se añadieron un material activo de electrodo positivo ($\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1})\text{O}_2$: $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$ =razón en peso de 7:3), negro de carbono como agente conductor, y poli(fluoruro de vinilideno), como aglutinante, a N-metil-2-pirrolidona (NMP), como disolvente, a una razón en peso de 97,5:1:1,5 para preparar una suspensión de electrodo positivo (contenido de sólidos: 50 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo positivo de 15 μm de grosor (película delgada de Al) con la suspensión de electrodo positivo, se secó, y luego se laminó para preparar un electrodo positivo.

55 Se añadieron un material activo de electrodo negativo (grafito:SiO=razón en peso de 95:5), un aglutinante (SBR-CMC), y un agente conductor (negro de carbono) en una razón en peso de 95:3,5:1,5 a agua, como disolvente, para preparar una suspensión de electrodo negativo (contenido de sólidos: 60 % en peso). Se recubrió una película delgada de cobre (Cu) de 6 μm de grosor, como colector de electrodo negativo, con la suspensión de electrodo negativo, se secó, y luego se laminó para preparar un electrodo negativo.

Se preparó un conjunto de electrodos apilando secuencialmente el electrodo positivo, un separador poroso a base de poliolefina recubierto con partículas inorgánicas (Al_2O_3), y el electrodo negativo.

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

Ejemplo comparativo 2.

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio)

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio añadiendo 1,0 g de difluorofosfato de litio, como segundo aditivo, y 0,1 g de tetravinilsilano (TVS), 1,0 g de sulfato de etileno, 0,5 g de 1,3-propanosultona, 0,2 g de LiBF_4 , y 6,0 g de fluorobenceno, como tercer aditivo, a 91,2 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de etilo y metilo=razón en volumen de 3:7) en el que se disolvieron LiPF_6 0,7 M y LiFSI 0,3 M.

(Preparación de batería secundaria)

Se añadieron un material activo de electrodo positivo ($\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1})\text{O}_2$), negro de carbono como agente conductor, y poli(fluoruro de vinilideno), como aglutinante, a N-metil-2-pirrolidona (NMP), como disolvente, a una razón en peso de 97,5:1:1,5 para preparar una suspensión de electrodo positivo (contenido de sólidos: 50 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo positivo de 15 μm de grosor (película delgada de Al) con la suspensión de electrodo positivo, se secó, y luego se laminó para preparar un electrodo positivo.

Se añadieron un material activo de electrodo negativo (grafito:SiO=razón en peso de 95:5), un aglutinante (SBR-CMC), y un agente conductor (negro de carbono) en una razón en peso de 95:3,5:1,5 a agua, como disolvente, para preparar una suspensión de electrodo negativo (contenido de sólidos: 60 % en peso). Se recubrió una película delgada de cobre (Cu) de 6 μm de grosor, como colector de electrodo negativo, con la suspensión de electrodo negativo, se secó, y luego se laminó para preparar un electrodo negativo.

Se preparó un conjunto de electrodos apilando secuencialmente el electrodo positivo, un separador poroso a base de poliolefina recubierto con partículas inorgánicas (Al_2O_3), y el electrodo negativo.

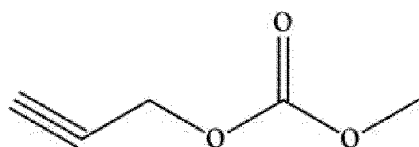
Se alojó el conjunto de electrodos preparado en una carcasa de batería, y se inyectó en la misma la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio para preparar una batería secundaria de litio.

Ejemplo comparativo 3.

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio)

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio añadiendo 0,3 g de un compuesto de la siguiente fórmula 3, 1,0 g de difluorofosfato de litio, como segundo aditivo, y 0,1 g de tetravinilsilano (TVS), 1,0 g de sulfato de etileno, 0,5 g de 1,3-propanosultona, 0,2 g de LiBF_4 , y 6,0 g de fluorobenceno, como tercer aditivo, a 90,9 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de etilo y metilo=razón en volumen de 3:7) en el que se disolvió LiPF_6 1,2 M.

[Fórmula 3]



(Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 4 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio preparada anteriormente, en lugar de la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio del ejemplo 4.

Ejemplo comparativo 4.

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio)

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio añadiendo 1,0 g de difluorofosfato de litio, como segundo aditivo, y 0,1 g de tetravinilsilano (TVS), 1,0 g de sulfato de etileno, 0,5 g de 1,3-propanosultona, 0,2 g de LiBF_4 , y 6,0 g de fluorobenceno, como tercer aditivo, a 91,2 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de etilo y metilo=razón en volumen de 3:7) en el que se disolvió LiPF_6 1,2 M.

(Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo comparativo 3 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio preparada anteriormente, en lugar de la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio del ejemplo comparativo 3.

Ejemplo comparativo 5.

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio)

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio añadiendo 1,0 g de difluorofosfato de litio, como segundo aditivo, y 0,1 g de tetravinilsilano (TVS), 1,0 g de sulfato de etileno, 0,5 g de 1,3-propanosultona, y 0,2 g de LiBF_4 , como tercer aditivo, a 97,2 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de etilo y metilo=razón en volumen de 3:7) en el que se disolvió LiPF_6 1,2 M.

(Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo comparativo 3 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio preparada anteriormente, en lugar de la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio del ejemplo comparativo 3.

Ejemplo comparativo 6.

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio)

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio añadiendo 1,5 g de difluorofosfato de litio, como segundo aditivo, y 0,1 g de tetravinilsilano (TVS), 1,0 g de sulfato de etileno, 0,5 g de 1,3-propanosultona, y 0,2 g de LiBF_4 , como tercer aditivo, a 96,8 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de etilo y metilo=razón en volumen de 3:7) en el que se disolvió LiPF_6 1,2 M.

(Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo comparativo 3 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio preparada anteriormente, en lugar de la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio del ejemplo comparativo 3.

Ejemplo comparativo 7.

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio)

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio añadiendo 1,0 g de difluorofosfato de litio, como segundo aditivo, y 0,2 g de tetravinilsilano (TVS), 1,0 g de sulfato de etileno, 0,5 g de 1,3-propanosultona, 0,2 g de LiBF_4 , y 6,0 g de fluorobenceno, como tercer aditivo, a 91,1 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de etilo y metilo=razón en volumen de 3:7) en el que se disolvieron LiPF_6 0,7 M y LiFSI 0,3 M.

(Preparación de batería secundaria)

Se añadieron un material activo de electrodo positivo ($\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1})\text{O}_2$), negro de carbono como agente conductor, y poli(fluoruro de vinilideno), como aglutinante, a N-metil-2-pirrolidona (NMP), como disolvente, a una razón en peso de 97,5:1:1,5 para preparar una suspensión de electrodo positivo (contenido de sólidos: 50 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo positivo de 15 μm de grosor (película delgada de Al) con la suspensión de electrodo positivo, se secó, y luego se laminó para preparar un electrodo positivo.

Se añadieron un material activo de electrodo negativo (grafito:SiO=razón en peso de 95:5), un aglutinante (SBR-CMC), y un agente conductor (negro de carbono) en una razón en peso de 95:3,5:1,5 a agua, como disolvente, para preparar una suspensión de electrodo negativo (contenido de sólidos: 60 % en peso). Se recubrió una película delgada de cobre (Cu) de 6 μm de grosor, como colector de electrodo negativo, con la suspensión de electrodo negativo, se secó, y luego se laminó para preparar un electrodo negativo.

Se preparó un conjunto de electrodos apilando secuencialmente el electrodo positivo, un separador poroso a base de poliolefina recubierto con partículas inorgánicas (Al_2O_3), y el electrodo negativo.

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

Ejemplo comparativo 8.

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio)

5 Se preparó una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio añadiendo 1,0 g del compuesto representado por la fórmula 1a como primer aditivo, 1,0 g de difluorofosfato de litio como segundo aditivo, y 0,2 g de tetravinilsilano (TVS), 1,0 g de sulfato de etileno, 0,5 g de 1,3-propanosultona, 0,2 g de LiBF₄, y 6,0 g de fluorobenceno, como tercer aditivo, a 90,1 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de etilo y metilo=razón en volumen de 3:7) en el que se disolvieron LiPF₆ 0,7 M y LiFSI 0,3 M.

10 (Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo comparativo 7 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio preparada anteriormente, en lugar de la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio del ejemplo comparativo 7.

Ejemplo comparativo 9.

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio)

20 Se preparó una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio añadiendo 0,08 g del compuesto representado por la fórmula 1a como primer aditivo, 1,0 g de difluorofosfato de litio como segundo aditivo, y 0,2 g de tetravinilsilano (TVS), 1,0 g de sulfato de etileno, 0,5 g de 1,3-propanosultona, 0,2 g de LiBF₄, y 6,0 g de fluorobenceno, como tercer aditivo, a 91,02 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de etilo y metilo=razón en volumen de 3:7) en el que se disolvieron LiPF₆ 0,7 M y LiFSI 0,3 M.

(Preparación de batería secundaria)

30 Se preparó una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo comparativo 7 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio preparada anteriormente, en lugar de la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio del ejemplo comparativo 7.

Los primeros aditivos y segundos aditivos usados en los ejemplos y los ejemplos comparativos se resumen y enumeran en la tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

	Primer aditivo		Segundo aditivo		Primer aditivo:segundo aditivo
	Tipo	Cantidad (g)	Tipo	Cantidad (g)	Razón en peso
Ejemplo 1	Fórmula 1a	0,5	LiDFP	1,0	1:2
Ejemplo 2	Fórmula 1a	0,2	LiDFP	1,0	1:5
Ejemplo 3	Fórmula 1a	0,5	LiDFP	1,0	1:2
Ejemplo 4	Fórmula 1a	0,3	LiDFP	1,0	1:3,3
Ejemplo 5	Fórmula 1a	0,1	LiDFP	1,0	1:10
Ejemplo 6	Fórmula 1a	0,3	LiDFP	1,5	1:5
Ejemplo comparativo 1	-	-	LiDFP	1,0	-
Ejemplo comparativo 2	-	-	LiDFP	1,0	-
Ejemplo comparativo 3	Fórmula 3 (no incluida en la fórmula 1)	0,3	LiDFP	1,0	1:3,3
Ejemplo comparativo 4	-	-	LiDFP	1,0	-
Ejemplo comparativo 5	-	-	LiDFP	1,0	-
Ejemplo	-	-	LiDFP	1,5	-

comparativo 6					
Ejemplo comparativo 7	-	-	LiDFP	1,0	-
Ejemplo comparativo 8	Fórmula 1a	1,0	LiDFP	1,0	1:1
Ejemplo comparativo 9	Fórmula 1a	0,08	LiDFP	1,0	1:12,5

Ejemplos experimentales

Ejemplo experimental 1-1: Evaluación de durabilidad en almacenamiento a alta temperatura (60 °C) (1)

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

Posteriormente, se cargó cada batería secundaria de litio a una tasa de 0,33 C a 4,20 V en condiciones de carga de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 25 °C, luego se sometió a un punto de corte de corriente de 0,05 C, y se descargó a una tasa de 0,33 C en condiciones de corriente constante a 2,5 V. Después se definieron la carga y descarga anteriores como un ciclo y se realizaron tres ciclos, se midió la capacidad de descarga inicial usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A). Luego, después de cargarse cada batería secundaria de litio hasta un estado de carga (SOC) del 50 %, se calculó la resistencia inicial mediante una caída de tensión obtenida en un estado en el que cada batería secundaria de litio se sometió a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos. Se midió la caída de tensión usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

Posteriormente, se recargó cada batería secundaria de litio a una tasa de 0,33 C en condiciones de corriente constante en un estado de carga (SOC) del 100 % y luego se almacenó a alta temperatura (60 °C) durante 13 semanas.

Después de realizarse la carga y descarga en las que, después de cada 2 semanas, 4 semanas, 8 semanas, 10 semanas, y 13 semanas, se cargó cada batería secundaria de litio a una tasa de 0,33 C a 4,20 V en condiciones de carga de corriente constante-tensión constante (CC-CV) y luego se descargó a una tasa de 0,33 C en condiciones de corriente constante a 2,5 V, se midió la capacidad de descarga después del almacenamiento a alta temperatura usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

Además, después de cada 2 semanas, 4 semanas, 8 semanas, 10 semanas, y 13 semanas, se cargó cada batería secundaria de litio hasta un estado de carga (SOC) del 50 %, y luego se calculó la resistencia (DC-iR) después del almacenamiento a alta temperatura mediante una caída de tensión obtenida en un estado en el que cada batería secundaria de litio se sometió a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos. Se midió la caída de tensión usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

La resistencia inicial calculada y la resistencia después del almacenamiento a alta temperatura medida cada semana se sustituyeron en la siguiente [Ecuación 1] para calcular la tasa de aumento de resistencia (%), y los resultados de la misma luego se presentan en la figura 1.

[Ecuación 1]

Tasa de aumento de resistencia (%) = $\{(resistencia\ después\ del\ almacenamiento\ a\ alta\ temperatura - resistencia\ inicial)/resistencia\ inicial\} \times 100$

Además, la capacidad de descarga inicial medida y la capacidad de descarga después del almacenamiento a alta temperatura medida cada semana se sustituyeron en la siguiente [Ecuación 2] para calcular la retención de capacidad (%), y los resultados de la misma luego se presentan en la figura 1.

[Ecuación 2]

Retención de capacidad (%) = $(capacidad\ de\ descarga\ después\ del\ almacenamiento\ a\ alta\ temperatura/capacidad\ de\ descarga\ inicial) \times 100$

Haciendo referencia a la figura 1, puede entenderse que la retención de capacidad (%) y la tasa de aumento de resistencia (%) después del almacenamiento a alta temperatura de la batería secundaria del ejemplo 1 se mejoraron en comparación con las del ejemplo comparativo 1.

Ejemplo experimental 1-2: Evaluación de durabilidad en almacenamiento a alta temperatura (60 °C) (2)

Después de activarse cada una de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 2 y 3 y las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos comparativos 2 y 3 a una CC de 0,1 C, se realizó la desgasificación.

Posteriormente, se cargó cada batería secundaria de litio a una tasa de 0,33 C a 4,20 V en condiciones de carga de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 25 °C, luego se sometió a un punto de corte de corriente de 0,05 C, y se descargó a una tasa de 0,33 C en condiciones de corriente constante a 2,5 V. Después se definieron la carga y descarga anteriores como un ciclo y se realizaron tres ciclos, se midió la capacidad de descarga inicial usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A). Luego, después de cargarse cada batería secundaria de litio hasta un estado de carga (SOC) del 50 %, se calculó la resistencia inicial mediante una caída de tensión obtenida en un estado en el que cada batería secundaria de litio se sometió a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos. Se midió la caída de tensión usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

Posteriormente, se recargó cada batería secundaria de litio a una tasa de 0,33 C en condiciones de corriente constante en un estado de carga (SOC) del 100 % y luego se almacenó a alta temperatura (60 °C) durante 2 semanas.

Después de realizarse la carga y descarga a CC-CV a una CC de 0,33 C después de 2 semanas, se midió la capacidad de descarga después del almacenamiento a alta temperatura usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A). Luego, después de cargarse cada batería secundaria de litio hasta un estado de carga (SOC) del 50 %, se calculó la resistencia (DC-IR) después del almacenamiento a alta temperatura mediante una caída de tensión obtenida en un estado en el que cada batería secundaria de litio se sometió a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos. Se midió la caída de tensión usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

La resistencia inicial calculada y la resistencia después del almacenamiento a alta temperatura se sustituyeron en la [Ecuación 1] para calcular la tasa de aumento de resistencia (%), y los resultados de la misma luego se presentan en la tabla 2 a continuación.

Además, la capacidad de descarga inicial medida y la capacidad de descarga después del almacenamiento a alta temperatura medida después de 2 semanas se sustituyeron en la [Ecuación 2] para calcular la retención de capacidad (%), y los resultados de la misma luego se presentan en la tabla 2 a continuación.

[Tabla 2]

	Después de 2 semanas de almacenamiento a alta temperatura (60 °C)	
	Retención de capacidad (%)	Tasa de aumento de resistencia (%)
Ejemplo 2	92,20	2,71
Ejemplo 3	92,09	1,65
Ejemplo comparativo 2	91,49	5,69
Ejemplo comparativo 3	91,89	3,19

Haciendo referencia a la tabla 2, puede entenderse que las retenciones de capacidad y las tasas de aumento de resistencia después del almacenamiento a alta temperatura de las baterías secundarias de los ejemplos 2 y 3 se mejoraron significativamente en comparación con las de los ejemplos comparativos 2 y 3, respectivamente.

Ejemplo experimental 1-3: Evaluación de durabilidad en almacenamiento a alta temperatura (60 °C) (3)

Después de activarse cada una de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 4 y 6 y las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos comparativos 4 a 6 a una CC de 0,1 C, se realizó la desgasificación.

Después de eso, se cargó cada batería secundaria de litio a una tasa de 0,33 C a 4,20 V en condiciones de carga de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 25 °C, luego se sometió a un punto de corte de corriente de 0,05 C, y se descargó a una tasa de 0,33 C en condiciones de corriente constante a 2,5 V. Después se definieron la carga y descarga anteriores como un ciclo y se realizaron tres ciclos, se midió la capacidad de descarga inicial usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A). Luego, después de cargarse cada batería secundaria de litio hasta un estado de carga (SOC) del 50 %, se calculó la resistencia inicial mediante una caída de tensión obtenida en un estado en el que cada batería secundaria de litio se sometió a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos. Se midió la caída de tensión usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

A continuación, se recargó cada batería secundaria de litio a una CC de 0,33 C hasta un estado de carga (SOC) del 100 % y luego se almacenó a alta temperatura (60 °C) durante 2 semanas.

Después de realizarse la carga y descarga a CC-CV a una CC de 0,33 C después de 2 semanas, se midió la capacidad de descarga después del almacenamiento a alta temperatura usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A). Además, después de cargarse cada batería secundaria de litio hasta un estado de carga (SOC) del 50 %, se calculó la resistencia (DC-IR) después del almacenamiento a alta temperatura mediante una caída de tensión obtenida en un estado en el que cada batería secundaria de litio se sometió a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos. Se midió la caída de tensión usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

La resistencia inicial calculada y la resistencia después del almacenamiento a alta temperatura se sustituyeron en la [Ecuación 1] para calcular la tasa de aumento de resistencia (%), y los resultados de la misma luego se presentan en la tabla 3 a continuación.

Además, la capacidad de descarga inicial medida y la capacidad de descarga después del almacenamiento medida después de 2 semanas se sustituyeron en la [Ecuación 2] para calcular la retención de capacidad (%), y los resultados de la misma luego se presentan en la tabla 3 a continuación.

[Tabla 3]

	Después de 2 semanas de almacenamiento a alta temperatura (60 °C)	
	Retención de capacidad (%)	Tasa de aumento de resistencia (%)
Ejemplo 4	100,16	-3,33
Ejemplo 6	99,06	-4,21
Ejemplo comparativo 4	99	1,06
Ejemplo comparativo 5	98,85	-2,70
Ejemplo comparativo 6	98,63	-2,26

Haciendo referencia a la tabla 3, puede entenderse que las retenciones de capacidad y tasas de aumento de resistencia después del almacenamiento a alta temperatura de las baterías secundarias de los ejemplos 4 y 6 se mejoraron en comparación con las de los ejemplos comparativos 4 a 6, respectivamente.

Ejemplo experimental 1-4: Evaluación de durabilidad en almacenamiento a alta temperatura (60 °C) (4)

Después de activarse cada una de la batería secundaria preparada en el ejemplo 1 y las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos comparativos 7 a 9 a una CC de 0,1 C, se realizó la desgasificación.

Después de eso, se cargó cada batería secundaria de litio a una tasa de 0,33 C a 4,20 V en condiciones de carga de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 25 °C, luego se sometió a un punto de corte de corriente de 0,05 C, y se descargó a una tasa de 0,33 C en condiciones de corriente constante a 2,5 V. Después se definieron la carga y descarga anteriores como un ciclo y se realizaron tres ciclos, se midió la capacidad de descarga inicial usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A). Luego, después de cargarse cada batería secundaria de litio hasta un estado de carga (SOC) del 50 % basándose en la capacidad de descarga medida, se calculó la resistencia inicial mediante una caída de tensión obtenida en un estado en el que cada batería secundaria de litio se sometió a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos. Se midió la caída de tensión usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

A continuación, se recargó cada batería secundaria de litio a una CC de 0,33 C hasta un estado de carga (SOC) del 100 % y luego se almacenó a alta temperatura (60 °C) durante 7 semanas.

Después de realizarse la carga y descarga a CC-CV a una CC de 0,33 C después de 7 semanas, se midió la capacidad de descarga después del almacenamiento a alta temperatura usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A). Además, después de cargarse cada batería secundaria de litio hasta un estado de carga (SOC) del 50 % basándose en la capacidad de descarga medida, se calculó la resistencia (DC-IR) después del almacenamiento a alta temperatura mediante una caída de tensión obtenida en un estado en el que cada batería secundaria de litio se sometió a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos. Se midió la caída de tensión usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

La resistencia después del almacenamiento a alta temperatura se presenta en la tabla 4 a continuación.

[Tabla 4]

	Después de 7 semanas de almacenamiento a alta temperatura (60 °C)
	Resistencia (mohm)
Ejemplo 1	43
Ejemplo comparativo 7	48
Ejemplo comparativo 8	63
Ejemplo comparativo 9	70

Según los resultados de la tabla 4, en un caso en el que la razón en peso del primer aditivo con respecto al segundo aditivo se desvió desde 1:2 hasta 1:10 y alcanzó 1:1 (ejemplo comparativo 8) o 1:12,5 (ejemplo comparativo 9), puede confirmarse que los valores de resistencia después del almacenamiento a alta temperatura eran incluso mayores que los de un caso (ejemplo comparativo 7) en el que no se incluyó el primer aditivo. Es decir, puede entenderse que la razón en peso del primer aditivo con respecto al segundo aditivo está en un intervalo de 1:2 a 1:10 es una condición esencial para mejorar la retención de salida a alta temperatura.

Ejemplo experimental 2-1: Evaluación de características de vida útil a alta temperatura (45 °C) (1)

Después de activarse cada una de la batería secundaria de litio preparada en el ejemplo 1 y la batería secundaria preparada en el ejemplo comparativo 1 a una CC de 0,1 C, se realizó la desgasificación.

Posteriormente, se cargó cada batería secundaria de litio a una tasa de 0,33 C a 4,20 V en condiciones de carga de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 25 °C, luego se sometió a un punto de corte de corriente de 0,05 C, y se descargó a una tasa de 0,33 C en condiciones de corriente constante a 2,5 V. Después se definieron la carga y descarga anteriores como un ciclo y se realizaron tres ciclos, se midió la capacidad de descarga inicial usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A). Luego, después de cargarse cada batería secundaria de litio hasta un estado de carga (SOC) del 50 %, se calculó la resistencia inicial mediante una caída de tensión obtenida en un estado en el que cada batería secundaria de litio se sometió a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos. Se midió la caída de tensión usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

Posteriormente, se cargó cada batería secundaria de litio a una CC de 0,33 C a 4,20 V en condiciones de carga de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 45 °C, luego se sometió a un punto de corte de corriente de 0,05 C, y se descargó a una CC de 0,33 C a 2,5 V. Se definieron la carga y descarga anteriores como un ciclo, y se realizaron 200 ciclos de carga y descarga a alta temperatura (45 °C).

Se cargó cada batería secundaria de litio a una CC de 0,33 C, luego se sometió a un punto de corte de corriente de 0,05 C, y luego se descargó a una CC de 0,33 C a 2,5 V para medir la capacidad de descarga cada 50 ciclos a 25 °C usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A), que se substituyó en la siguiente [Ecuación 3] para calcular la retención de capacidad (%), y los resultados de la misma se presentan en la figura 2.

[Ecuación 3]

Retención de capacidad (%) = (capacidad de descarga cada 50 ciclos/capacidad de descarga inicial) × 100

Además, se calculó resistencia interna en corriente continua (a continuación en el presente documento, denominada "DC-IR") mediante una caída de tensión obtenida en un estado en el que cada batería secundaria de litio se sometió a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos a un SOC del 50 %, que se substituyó en la siguiente [Ecuación 4] para calcular la tasa de aumento de resistencia (%) cada 50 ciclos, y los resultados de la misma luego se presentan en la figura 2. Se midió la caída de tensión usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

[Ecuación 4]

Tasa de aumento de resistencia (%) = {(resistencia después de cada 50 ciclos - resistencia inicial)/resistencia inicial} × 100

Haciendo referencia a la figura 2, las baterías secundarias del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 tenían un nivel equivalente de retención de capacidad de descarga después de 200 ciclos, pero puede entenderse que la tasa de aumento de resistencia después de 200 ciclos de la batería secundaria del ejemplo comparativo 1 se degradó

significativamente en comparación con la de la batería secundaria del ejemplo 1.

Es decir, con respecto a la batería secundaria del ejemplo 1, puesto que se formó una película estable sobre las superficies del electrodo positivo/electrodo negativo, puede confirmarse que la tasa de aumento de resistencia se mejoró en comparación con la del ejemplo comparativo 1 debido a la supresión de descomposición de electrolito adicional cuando se realizaron la carga y descarga a largo plazo a alta temperatura.

Ejemplo experimental 2-2: Evaluación de características de vida útil a alta temperatura (45 °C) (2)

Después de activarse cada una de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 2 y 3 y la batería secundaria preparada en el ejemplo comparativo 2 a una CC de 0,1 C, se realizó la desgasificación.

Posteriormente, se cargó cada batería secundaria de litio a una tasa de 0,33 C a 4,20 V en condiciones de carga de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 25 °C, luego se sometió a un punto de corte de corriente de 0,05 C, y se descargó a una tasa de 0,33 C en condiciones de corriente constante a 2,5 V. Después se definieron la carga y descarga anteriores como un ciclo y se realizaron tres ciclos, se midió la capacidad de descarga inicial usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A). Luego, después de cargarse cada batería secundaria de litio hasta un estado de carga (SOC) del 50 %, se calculó la resistencia inicial mediante una caída de tensión obtenida en un estado en el que cada batería secundaria de litio se sometió a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos. Se midió la caída de tensión usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

Posteriormente, se cargó cada batería secundaria de litio a una CC de 0,33 C a 4,20 V en condiciones de carga de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 45 °C, luego se sometió a un punto de corte de corriente de 0,05 C, y se descargó a una CC de 0,33 C a 2,5 V. Se definieron la carga y descarga anteriores como un ciclo, y se realizaron 50 ciclos de carga y descarga a alta temperatura (45 °C).

Además, después de realizarse 50 ciclos de carga y descarga, se cargó cada batería secundaria de litio a una CC de 0,33 C, luego se sometió a un punto de corte de corriente de 0,05 C, y se descargó a una CC de 0,33 C a 2,5 V para medir la capacidad de descarga después de 50 ciclos a 25 °C usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A), esto se sustituyó en la [Ecuación 3] para medir la retención de capacidad, y los resultados de la misma se presentan en la tabla 5 a continuación.

Además, se calculó la resistencia interna en corriente continua (a continuación en el presente documento, denominada "DC-IR") mediante una caída de tensión obtenida en un estado en el que cada batería secundaria de litio se sometió a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos a un SOC del 50 %, esto se sustituyó en la [Ecuación 4] para calcular la tasa de aumento de resistencia (%) después de 50 ciclos, y los resultados de la misma luego se presentan en la tabla 5 a continuación. Se midió la caída de tensión usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

[Tabla 5]

	Después de 50 ciclos a alta temperatura (45 °C)	
	Retención de capacidad (%)	Tasa de aumento de resistencia (%)
Ejemplo 2	94,20	0,94
Ejemplo 3	93,76	1,76
Ejemplo comparativo 2	93,60	4,01

Haciendo referencia a la tabla 5, con respecto a las baterías secundarias de los ejemplos 2 y 3, puesto que se formó una película estable sobre las superficies del electrodo positivo/electrodo negativo, puede confirmarse que las retenciones de capacidad y las tasas de aumento de resistencia se mejoraron significativamente en comparación con las del ejemplo comparativo 2 debido a la supresión de descomposición de electrolito adicional cuando se realizaron carga y descarga a largo plazo a alta temperatura.

Ejemplo experimental 2-3: Evaluación de características de vida útil a alta temperatura (45 °C) (3)

Después de activarse cada una de la batería secundaria de litio preparada en el ejemplo 5 y la batería secundaria preparada en el Ejemplo comparativo 5 a una CC de 0,1 C, se realizó la desgasificación.

Posteriormente, se cargó cada batería secundaria de litio a una tasa de 0,33 C a 4,20 V en condiciones de carga de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 25 °C, luego se sometió a un punto de corte de corriente de 0,05 C, y se descargó a una tasa de 0,33 C en condiciones de corriente constante a 2,5 V. Después se definieron la carga y descarga anteriores como un ciclo y se realizaron tres ciclos, se midió la capacidad de descarga inicial usando un

equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A). Luego, después de cargarse cada batería secundaria de litio hasta un estado de carga (SOC) del 50 %, se calculó la resistencia inicial mediante una caída de tensión obtenida en un estado en el que cada batería secundaria de litio se sometió a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos. Se midió la caída de tensión usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

Posteriormente, se cargó cada batería secundaria de litio a una tasa de 0,33 C a 4,20 V en condiciones de carga de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 45 °C, luego se sometió a un punto de corte de corriente de 0,05 C, y se descargó a una tasa de 0,33 C en condiciones de corriente constante a 2,5 V. Se definieron la carga y descarga anteriores como un ciclo, y se realizaron 200 ciclos de carga y descarga a alta temperatura (45 °C).

Después de 200 ciclos, se cargó cada batería secundaria de litio a una tasa de 0,33 C en condiciones de corriente constante a 4,20 V, luego se sometió a un punto de corte de corriente de 0,05 C, y se descargó a una tasa de 0,33 C en condiciones de corriente constante a 2,5 V para medir la capacidad de descarga después de 200 ciclos a 25 °C usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A), que se substituyó en la siguiente [Ecuación 5] para medir la retención de capacidad, y los resultados de la misma se presentan en la tabla 6 a continuación.

Además, se calculó la resistencia interna en corriente continua (a continuación en el presente documento, denominada "DC-IR") mediante una caída de tensión obtenida en un estado en el que cada batería secundaria de litio se sometió a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos a un SOC del 50 %, que se substituyó en la siguiente [Ecuación 6] para calcular la tasa de aumento de resistencia (%) después de 200 ciclos, y los resultados de la misma luego se presentan en la tabla 6 a continuación. Se midió la caída de tensión usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

[Ecuación 5]

Retención de capacidad (%) = (capacidad de descarga después de cada 200 ciclos/capacidad de descarga inicial) × 100

[Ecuación 6]

Tasa de aumento de resistencia (%) = {(resistencia después de cada 200 ciclos - resistencia inicial)/resistencia inicial} × 100

[Tabla 6]

	Después de 200 ciclos a alta temperatura (45 °C)	
	Retención de capacidad (%)	Tasa de aumento de resistencia (%)
Ejemplo 5	90,09	4,07
Ejemplo comparativo 5	86,75	17,93

Haciendo referencia a la tabla 6, con respecto a la batería secundaria del ejemplo 5, puesto que se formó una película estable sobre las superficies del electrodo positivo/electrodo negativo, puede confirmarse que la retención de capacidad y tasa de aumento de resistencia se mejoraron significativamente en comparación con las del ejemplo comparativo 5 debido a la supresión de descomposición de electrolito adicional cuando se realizaron carga y descarga a largo plazo a alta temperatura.

REIVINDICACIONES

1. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, consistiendo la disolución de electrolito no acuoso en:

una sal de litio;

un disolvente orgánico;

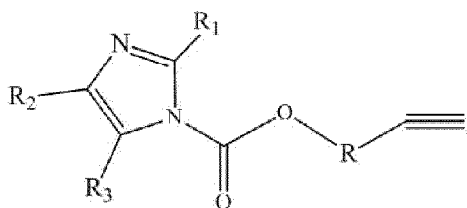
un compuesto representado por la siguiente fórmula 1 como primer aditivo; y

difluorofosfato de litio como segundo aditivo; y

opcionalmente al menos uno seleccionado de un compuesto a base de carbonato cíclico, un compuesto a base de carbonato sustituido con halógeno, un compuesto a base de sulfona, un compuesto a base de sulfato, un compuesto a base de fosfato, un compuesto a base de borato, un compuesto a base de nitrilo, un compuesto a base de benceno, un compuesto a base de amina, un compuesto a base de silano, y un compuesto a base de sal de litio como tercer aditivo,

en la que la razón en peso del primer aditivo con respecto al segundo aditivo está en un intervalo de 1:2 a 1:10:

[Fórmula 1]



en la que, en la fórmula 1,

R es un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y

R₁ a R₃ son cada uno independientemente hidrógeno; y

en la que la sal de litio incluye Li⁺ como catión, e incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, AlO₄⁻, AlCl₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, AsF₆⁻, B₁₀Cl₁₀⁻, BF₂C₂O₄⁻, BC₄O₈⁻, PF₄C₂O₄⁻, PF₂C₄O₈⁻, (CF₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, (CF₃)₆P⁻, CF₃SO₃⁻, C₄F₉SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, CH₃SO₃⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, SCN⁻, y (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻ como anión, y

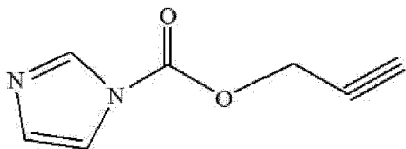
en la que el compuesto a base de nitrilo cuando está presente es al menos un compuesto seleccionado de succinonitrilo, adiponitrilo, acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, valeronitrilo, caprilonitrilo, heptanonitrilo, ciclopentanocarbonitrilo, ciclohexanocarbonitrilo, 2-fluorobenzonitrilo, 4-fluorobenzonitrilo, difluorobenzonitrilo, trifluorobenzonitrilo, fenilacetnitrilo, 2-fluorofenilacetnitrilo, y 4-fluorofenilacetnitrilo; y

en la que el compuesto a base de sal de litio cuando está presente es un compuesto diferente de la sal de litio y es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en LiPO₂F₂, LiODFB, LiB(C₂O₄)₂, y LiBF₄.

2. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que, en la fórmula 1, R es un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene 1 ó 2 átomos de carbono, y R₁ a R₃ son cada uno independientemente hidrógeno.

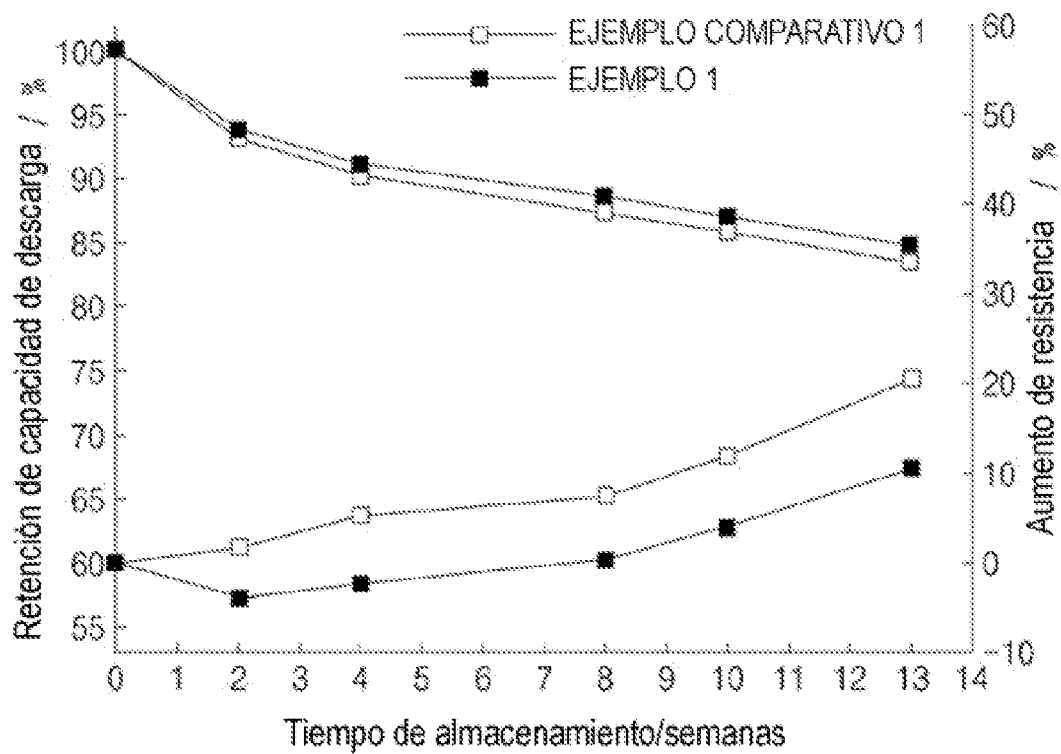
3. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el compuesto representado por la fórmula 1 es un compuesto representado por la siguiente fórmula 1a.

[Fórmula 1a]



- 5 4. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el primer aditivo se incluye en una cantidad del 0,01 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.
- 10 5. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 4, en la que el primer aditivo se incluye en una cantidad del 0,5 % en peso al 3 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.
- 15 6. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que la razón en peso del primer aditivo con respecto al segundo aditivo está en un intervalo de 1:2 a 1:5.
- 20 7. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el tercer aditivo se incluye en una cantidad del 0,01 % en peso al 10 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.
8. 8. Batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador, y la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1.

[FIG. 1]



[FIG. 2]

