

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 029 163**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.09.2022** **PCT/KR2022/013726**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.03.2023** **WO23043190**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2022** **E 22870274 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2025** **EP 4293783**

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

30 Prioridad:

14.09.2021 KR 20210122326

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

23.06.2025

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PARK, SOL JI;
LEE, JUNG HOON;
LEE, CHUL HAENG;
KANG, YOO SUN y
LEE, JAE WON**

74 Agente/Representante:

QUIRÓS MARÍN, María

ES 3 029 163 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

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

5 Campo técnico

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

10 Esta solicitud reivindica prioridad a la solicitud de patente coreana n.º 10-2021-0122326 presentada el 14 de septiembre de 2021.

Campo técnico

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

Antecedentes de la técnica

20 Las baterías secundarias de litio no sólo pueden miniaturizarse, sino que también tienen alta densidad de energía y tensión de funcionamiento y, por tanto, se han aplicado a diversos campos tales como dispositivos móviles, productos electrónicos, y vehículos eléctricos.

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

30 Aunque el carbonato de propileno se usa principalmente como disolvente orgánico de la disolución de electrolito no acuoso, existe sin embargo una limitación en cuanto a que el carbonato de propileno puede provocar una reacción de descomposición irreversible con un material de grafito y, por tanto, recientemente se ha usado ampliamente carbonato de etileno para resolver esta limitación.

35 Sin embargo, el carbonato de etileno tiene otra limitación en cuanto a que la temperatura de uso está limitada debido al alto punto de fusión del carbonato de etileno, y puede provocar una degradación significativa en el rendimiento de la batería a bajas temperaturas. Por consiguiente, existe la necesidad de desarrollar una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio que pueda accionarse de manera estable en diversos entornos remediando estas limitaciones. Además, a medida que se diversifican los campos de utilización de las baterías secundarias de litio, una reducción en el tiempo de carga para conveniencia del usuario ha surgido como una tarea principal. El documento KR20150092271 describe composiciones de electrolito, métodos para elaborarlas, y dispositivos de batería formados a partir de las mismas.

45 Divulgación de la invención

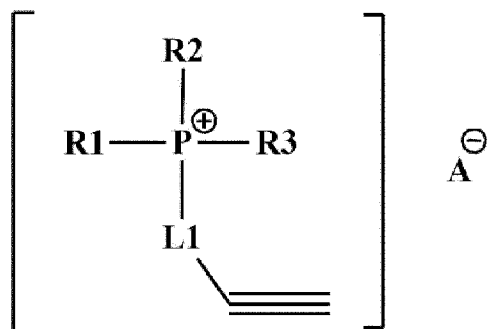
Problema técnico

50 Un aspecto de la presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuoso que es para una batería secundaria de litio e incluye un aditivo de sal de fosfonio, reduciendo así la cantidad de gas generado a altas temperaturas, y contribuyendo a la mejora en el rendimiento de carga rápida y las características de salida a baja temperatura, y una batería secundaria de litio que incluye la disolución de electrolito no acuoso.

Solución técnica

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

[Fórmula 1]



En la fórmula 1,

R1 a R3 son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono no sustituido o sustituido con flúor; o -R'Si(R4)₃,

R' anterior es una unión directa; o un grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono no sustituido o sustituido con flúor;

R4 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,

L1 es -(CO)_mO(CH₂)_n-,

m es 0 ó 1,

n es un número entero de 0 a 5, y

A⁻ es (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, PF₆⁻, PO₂F₂⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, (C₂O₄)BF₂⁻, HSO₄⁻, CF₃SO₃⁻, (C₂F₅SO₂)₂N⁻, C(CF₂SO₂)₃⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, AlCl₄⁻, NbF₆⁻, o CF₃CO₂⁻.

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

Efectos ventajosos

La presente invención puede proporcionar una disolución de electrolito no acuoso que es para una batería secundaria de litio y contribuye al fortalecimiento de una película sobre un electrodo al incluir un aditivo de sal de fosfonio para mejorar las propiedades a granel a través de la interacción con un disolvente.

Además, la presente invención puede proporcionar una batería secundaria de litio que tiene una excelente retención de capacidad durante la carga rápida y una excelente salida a bajas temperaturas, y genera menos gas durante el almacenamiento a alta temperatura, al incluir el electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

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

Generalmente, una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio tiene una limitación en cuanto a que las características de salida se deterioran en un entorno de baja temperatura debido al límite de la temperatura de accionamiento y se aumenta la cantidad de gas generado durante el almacenamiento a alta temperatura.

En la presente invención, con el fin de resolver esta limitación, se ha desarrollado un aditivo de sal de fosfonio para una batería secundaria de litio. Específicamente, se confirmó que el aditivo de sal de fosfonio contribuye a la mejora en las propiedades a granel de la disolución de electrolito a través de la interacción con un disolvente de la disolución de electrolito, y puede mejorar la sensibilidad a la temperatura reduciendo la reacción secundaria con el disolvente a través de la modificación de la película en un electrodo positivo, mejorando así el rendimiento en un entorno de baja temperatura y reduciendo la cantidad de gas generado durante el almacenamiento a alta temperatura.

Además, se ha encontrado que el aditivo de sal de fosfonio incluye un grupo funcional alquino que puede reducirse en el terminal del mismo y, por tanto, puede funcionar no sólo en el electrodo positivo sino también en el electrodo negativo, y puede formar una película de electrodo que tiene una resistencia menor que la de la película de electrodo formada por la disolución de electrolito existente y el aditivo para una batería secundaria de litio y, por tanto, el rendimiento de la batería, tal como la vida útil durante la carga rápida, puede mejorarse a medida que se suaviza el movimiento de Li^+ .

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

Disolución de electrolito no acuoso

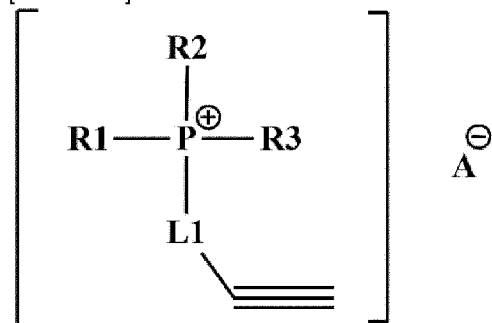
La presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, incluyendo la disolución de electrolito no acuoso una sal de litio, un disolvente orgánico y un compuesto representado por la fórmula 1 a continuación.

A continuación en el presente documento, cada componente de la disolución de electrolito no acuoso se describirá con detalle.

(1) Compuesto representado por la fórmula 1

La disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención incluye un compuesto representado por la fórmula 1 a continuación:

[Fórmula 1]



En la fórmula 1,

R1 a R3 son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono no sustituido o sustituido con flúor; o $-\text{R}'\text{OSi}(\text{R4})_3$,

R' anterior es una unión directa; o un grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono no sustituido o sustituido con flúor;

R4 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,

L1 es $-(\text{CO})_m\text{O}(\text{CH}_2)_n-$,

m es 0 ó 1,

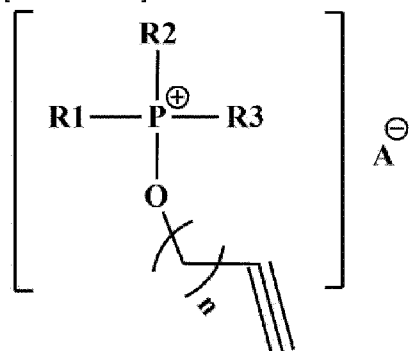
n es un número entero de 0 a 5, y

A^- es $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, PF_6^- , PO_2F_2^- , BF_4^- , ClO_4^- , $(\text{C}_2\text{O}_4)\text{BF}_2^-$, HSO_4^- , CF_3SO_3^- , $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{C}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_3^-$, AsF_6^- , SbF_6^- , AlCl_4^- , NbF_6^- , o CF_3CO_2^- .

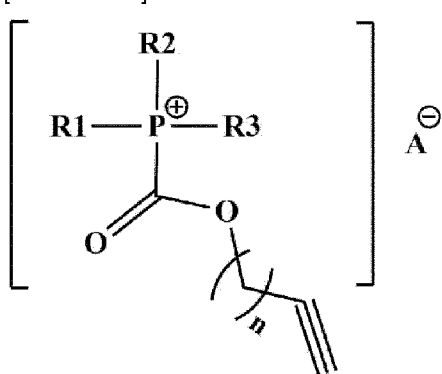
En una realización de la presente invención, L1 anterior puede ser $-\text{O}(\text{CH}_2)_n-$ o $-\text{COO}(\text{CH}_2)_n-$.

En una realización de la presente invención, el compuesto representado por la fórmula 1 puede representarse mediante la fórmula 1-1 o la fórmula 1-2 a continuación:

[Fórmula 1-1]



[Fórmula 1-2]



5

En la fórmula 1-1 y la fórmula 1-2,

R1 a R3, n, y A⁻ son los mismos que los definidos en la fórmula 1.

10

En una realización de la presente invención, R1 a R3 anteriores pueden ser cada uno independientemente -R'OSi(CH₃)₃, y R' puede ser una unión directa o un grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquileo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo metilo.

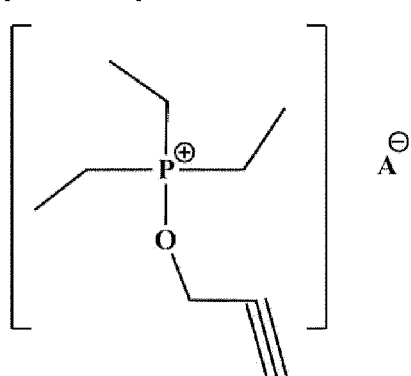
15

En otra realización de la presente invención, cada uno de R1 a R3 puede ser un grupo etilo.

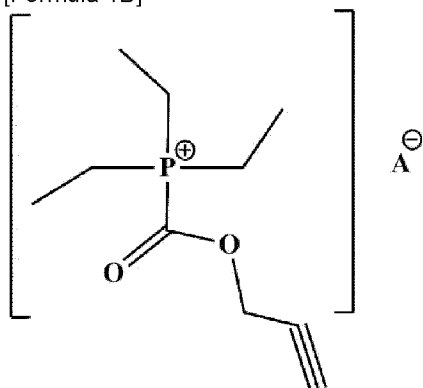
En una realización de la presente invención, el compuesto representado por la fórmula 1 puede representarse mediante una cualquiera entre las fórmulas 1A y 1D a continuación:

20

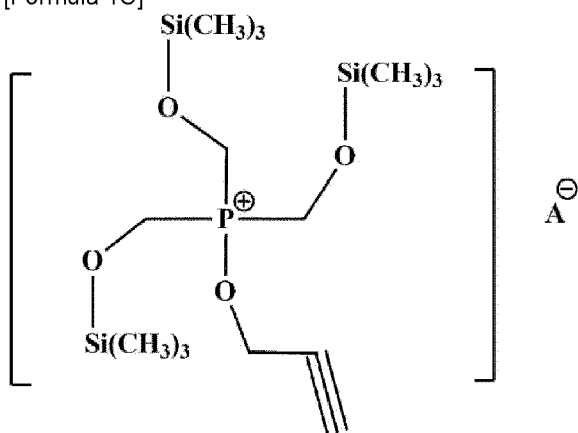
[Fórmula 1A]



[Fórmula 1B]

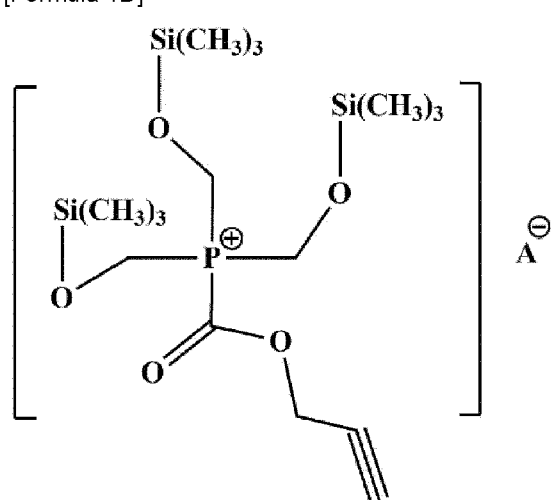


[Fórmula 1C]



5

[Fórmula 1D]



10 En una realización de la presente invención, A⁻ puede ser (CF₃SO₂)₂N⁻ o (FSO₂)₂N⁻. En este caso, en comparación con otros aniones tales como PF₆⁻, la seguridad térmica puede ser excelente y la resistencia puede ser baja.

En una realización de la presente invención, la cantidad del compuesto representado por la fórmula 1 puede estar en el intervalo del 0,05 % en peso al 5 % en peso, preferiblemente del 0,1 % en peso al 3 % en peso, y más
15 preferiblemente del 0,5 % en peso al 2 % en peso con respecto al peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

Cuando la cantidad del compuesto representado por la fórmula 1 es de menos del 0,05 % en peso, el efecto de mejora del rendimiento de carga rápida y el efecto de mejora de película son insignificantes, y cuando la cantidad del
20 compuesto es mayor del 5 % en peso, la resistencia puede aumentar y la estabilidad frente a la oxidación puede disminuir debido a la descomposición del compuesto representado por la fórmula 1. Por tanto, es preferible que la

cantidad del compuesto representado por la fórmula 1 satisfaga el intervalo anterior.

(2) Aditivo

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

El aditivo puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto a base de carbonato, un compuesto a base de sultona, un compuesto a base de sulfato, un compuesto a base de fosfato o a base de fosfito, un compuesto a base de nitrilo, un compuesto a base de amina, un compuesto a base de silano, un compuesto a base de benceno, un compuesto a base de sal de litio, un compuesto a base de imidazol, y un compuesto a base de éter.

El compuesto a base de carbonato puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbonato de etileno (EC), carbonato de vinileno (VC), carbonato de viniletileno (VEC), carbonato de fluoroetileno (FEC), y carbonato de metilprop-2-inilo, y específicamente, puede ser carbonato de vinileno.

El compuesto a base de sultona es un material capaz de formar una película de interfase de electrolito sólido (SEI) estable sobre la superficie de un electrodo negativo mediante una reacción de reducción, y puede ser al menos un compuesto cualquiera seleccionado del grupo que consiste en 1,3-propanosultona (PS), 1,4-butanosultona, etenosultona, 1,3-propenosultona (PRS), 1,4-butenosultona, y 1-metil-1,3-propenosultona, y específicamente puede ser 1,3-propanosultona (PS).

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

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

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

El compuesto a base de amina puede ser trietanolamina, etilendiamina o una mezcla de las mismas, y el compuesto a base de silano puede ser tetravinilsilano.

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

El compuesto a base de sal de litio puede ser un compuesto diferente de la sal de litio incluido en el electrolito, y puede ser al menos un compuesto cualquiera seleccionado del grupo que consiste en difluorofosfato de litio (LiDFP; LiPO_2F_2), bis(oxalato)borato de litio (LiBOB; $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$), tetrafluoroborato de litio (LiBF_4), difluoro(oxalato)borato de litio (LiODFB), tetrafenilborato de litio, y difluoro(oxalato)fosfato de litio (LiDFOP).

El compuesto a base de imidazol puede ser 1H-imidazol-1-carboxilato de propargilo.

El compuesto a base de éter puede ser al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en 1,1,2,2-tetrafluoroetil-2,2,2-trifluoroetil éter, bis(trifluorometil)-1,3-dioxolano, y 1,1,2,2-tetrafluoroetil-2,2,3,3-tetrafluoropropil éter.

La disolución de electrolito no acuoso según una realización de la presente invención puede incluir además al menos un aditivo cualquiera seleccionado del grupo que consiste en carbonato de vinileno (VC), 1,3-propanosultona (PS), carbonato de viniletileno (VEC), carbonato de fluoroetileno (FEC), difluoro(oxalato)borato de litio, sulfato de etileno (Esa), 1H-imidazol-1-carboxilato de propargilo, carbonato de metilprop-2-inilo, bis(propionitril)éter de etilenglicol, fluorobenceno, difluorobenceno, hexafluorobenceno, 1,1,2,2-tetrafluoroetil-2,2,2-trifluoroetil éter, bis(trifluorometil)-1,3-dioxolano y 1,1,2,2-tetrafluoroetil-2,2,3,3-tetrafluoropropil éter, y preferiblemente, puede incluir carbonato de vinileno (VC), 1,3-propanosultona (PS), o una mezcla de los mismos, y más preferiblemente, puede incluir carbonato

de vinileno (VC) y 1,3-propanosulfona (PS). En este caso, dado que hay un efecto de formar una película sobre la superficie del electrodo, hay una ventaja en cuanto a que puede formarse una película de electrodo más estable cuando se usa junto con el compuesto representado por la fórmula 1.

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

10 (3) Disolvente orgánico

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

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

- 20 En una realización de la presente invención, el disolvente orgánico puede ser una mezcla de un disolvente a base de carbonato cíclico y un disolvente a base de carbonato lineal, y en este caso, es posible preparar una disolución de electrolito que tiene alta conductividad iónica.

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

- 30 Además, el disolvente a base de carbonato lineal es un disolvente orgánico que tiene baja viscosidad y baja permitividad, y puede ser al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo, carbonato de etilo y metilo (EMC), carbonato de metilo y propilo, y carbonato de etilo y propilo, y preferiblemente carbonato de dimetilo (DMC).

- 35 El disolvente a base de éster lineal puede ser al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, propionato de metilo, propionato de etilo (EP), propionato de propilo (PP), y propionato de butilo, y preferiblemente puede ser propionato de etilo, propionato de propilo, o una mezcla de los mismos.

- 40 El disolvente a base de éster cíclico puede ser al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, σ -valerolactona, y ϵ -caprolactona.

- 45 El disolvente a base de nitrilo puede ser al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en succinonitrilo, acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, valeronitrilo, caprilonitrilo, heptanonitrilo, ciclopentanocarbonitrilo, ciclohexanocarbonitrilo, 2-fluorobenzonitrilo, 4-fluorobenzonitrilo, difluorobenzonitrilo, trifluorobenzonitrilo, fenilacetanitrilo, 2-fluorofenilacetanitrilo y 4-fluorofenilacetanitrilo, y puede ser preferiblemente succinonitrilo.

- 50 El disolvente a base de flúor puede ser al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en 1,1,2,2-tetrafluoroetil-2,2,3,3-tetrafluoropropil éter, 2,2-bis(trifluorometil)-1,3-dioxolano, 1,1,2,2-tetrafluoroetil-2,2,2-trifluoroetil éter, fosfato de trifluoroetilo, fosfito de trifluoroetilo, 4,4,4-trifluorobutirato de etilo, difluoruro de 1,2-etanodisulfonilo, trifluoroacetato de etilo, pentafluoropropanoato de etilo, carbonato de 1-fluoroetilo (F-EMC), carbonato de metil-2,2,2-trifluoroetilo (F3-EMC), acetato de difluoroetilo, difluoroacetato de metilo, difluoroacetato de etilo, y 1,1,2,2,3,3,4,4-octafluoro-5-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)pentano.

- 55 Los restos excepto las cantidades de los otros componentes excepto el disolvente orgánico, por ejemplo, el compuesto representado por la fórmula 1, el aditivo, y la sal de litio en el peso total del electrolito no acuoso pueden ser todos disolventes orgánicos a menos que se indique lo contrario.

(4) Sal de litio

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

- 65 Como sal de litio puede usarse sin limitación cualquier sal de litio normalmente usada en un electrolito para una batería secundaria de litio, y específicamente, la sal de litio puede incluir Li^+ como catión, y puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$, AlCl_4^- , AlO_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , CH_3CO_2^- , CF_3CO_2^- , AsF_6^- , SbF_6^- , CH_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BC_4O_8^- , $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{CHF}^-$, $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$, $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$, PO_2F_2^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^+$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$,

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, y SCN^- como anión.

Específicamente, la sal de litio puede ser al menos una cualquiera seleccionada del grupo que consiste en LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ (LiFSI), LiTFSI , bis(pentafluoroetanosulfonil)imida de litio (LiBETI), LiSO_3CF_3 , LiPO_2F_2 , bis(oxalato)borato de litio (LiBOB), difluoro(oxalato)borato de litio (LiODFB), difluoro(bisoxalato)fósforo de litio (LiDFOP), tetrafluoro(oxalato)fósforo de litio (LiTFOP), y fluoromalonato(difluoro)borato de litio (LiFMDFB), y puede ser preferiblemente LiPF_6 .

En una realización de la presente invención, la concentración de la sal de litio en la disolución orgánica no acuosa que contiene la sal de litio y el disolvente orgánico puede ser 0,5 M a 4,0 M, preferiblemente de 0,5 M a 3,0 M, y más preferiblemente de 0,8 M a 2,0 M. Cuando la concentración de la sal de litio satisface el intervalo anterior, los efectos de mejorar la salida a baja temperatura y las características de ciclo se garantizan suficientemente, y se evita que la viscosidad y la tensión superficial se aumenten excesivamente, obteniendo así una disolución de electrolito que tiene una humectación apropiada.

Batería secundaria de litio

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

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

(1) Electrodo positivo

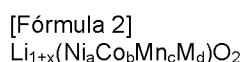
El electrodo positivo según la presente invención puede incluir un material activo de electrodo positivo y prepararse recubriendo un colector de electrodo positivo con una suspensión de electrodo positivo que contiene el material activo de electrodo positivo, un aglutinante, un agente conductor, un disolvente,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

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

El material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de intercalar y desintercalar litio, y puede ser al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en $\text{LCO}(\text{LiCoO}_2)$; $\text{LNO}(\text{LiNiO}_2)$; $\text{LMO}(\text{LiMnO}_2)$; LiMn_2O_4 , LiCoPO_4 ; $\text{LFP}(\text{LiFePO}_4)$; y un óxido compuesto de litio-metal de transición que incluye níquel (Ni), cobalto (Co), y manganeso (Mn).

En una realización de la presente invención, el material activo de electrodo positivo puede ser un óxido compuesto de litio-metal de transición que tiene un contenido de níquel del 60 % en mol o más, preferiblemente del 70 % en mol o más, y más preferiblemente del 80 % en mol o más, con respecto al metal total excluyendo el litio.

En una realización de la presente invención, el material activo de electrodo positivo puede incluir un óxido compuesto de litio-metal de transición representado por la fórmula 2:



En la fórmula 2,

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

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

$-0,2 \leq x \leq 0,2$, $0,50 \leq a < 1$, $0 < b \leq 0,40$, $0 < c \leq 0,40$, $0 \leq d \leq 0,10$, y $a+b+c+d=1$.

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

a anterior denota una razón molar de níquel entre todos los metales excluyendo el litio en el óxido compuesto de litio-metal de transición, y puede satisfacer $0,60 \leq a < 1$, $0,70 \leq a < 1$, o $0,80 \leq a < 1$. Cuando la razón molar de níquel

satisface el intervalo anterior, puede mostrarse alta densidad de energía y puede lograrse alta capacidad.

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

c anterior denota una razón molar de manganeso entre todos los metales excluyendo el litio en el óxido compuesto a base de litio-níquel-cobalto, y puede satisfacer $0 < c \leq 0,30$, $0 < c \leq 0,20$, o $0 < c \leq 0,10$. Cuando la razón molar de manganeso satisface el intervalo anterior, la estabilidad estructural del material activo de electrodo positivo se muestra excelente.

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

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

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 basándose en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo. En este caso, cuando la cantidad del material activo de electrodo positivo es del 80 % en peso o menos, dado que se reduce la densidad de 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, y puede añadirse habitualmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basándose en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo. Ejemplos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un monómero de etileno-propileno-dieno, un monómero de etileno-propileno-dieno sulfonado, un caucho de estireno-butadieno, un caucho fluorado, o diversos copolímeros de los mismos.

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

Por ejemplo, el agente conductor puede ser al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, o negro térmico; polvo de grafito tal como grafito natural, grafito artificial, o grafito; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras metálicas; polvo conductor tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio, o polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc o fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; o un material conductor tal como derivados de polifenileno.

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

(2) Electrodo negativo

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

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

El colector de electrodo negativo tiene generalmente un grosor de 3 μm a 500 μm . El colector de electrodo negativo

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

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

Como material de carbono capaz de intercalar/desintercalar de manera reversible iones de litio, puede usarse sin limitación particular un material activo de electrodo negativo a base de carbono generalmente usado en una batería secundaria de iones de litio y, como ejemplo típico, puede usarse carbono cristalino, carbono amorfo, o ambos de los mismos. Los ejemplos del carbono cristalino pueden ser grafito tal como grafito natural o grafito artificial irregular, plano, escamoso, esférico, o fibroso, y los ejemplos del carbono amorfo pueden ser carbono blando (carbono sinterizado a baja temperatura), carbono duro, carburo de brea mesofásica, o coques cocidos.

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

Como óxido compuesto de metal, puede usarse al menos uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , Bi_2O_5 , $Li_xFe_2O_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), y $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$ (donde : Me es Mn, Fe, Pb, o Ge; Me' es Al, B, P, Si, elementos de los grupos I, II y III de la tabla periódica, o halógeno; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; y $1 \leq z \leq 8$).

El material que puede estar no dopado y dopado con litio puede incluir Si, SiO_x ($0 < x < 2$), una aleación de Si-Y (donde Y es un elemento seleccionado del grupo que consiste en un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un elemento del grupo 13, un elemento del grupo 14, un metal de transición, un elemento de tierras raras, y una combinación de los mismos, y no es Si), Sn, SnO_2 , y Sn-Y (donde Y es un elemento seleccionado del grupo que consiste en un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un elemento del grupo 13, un elemento del grupo 14, un metal de transición, un elemento de tierras raras, y una combinación de los mismos, y no es Sn), y también puede usarse una mezcla de SiO_2 y al menos uno de los mismos. El elemento Y puede seleccionarse del grupo que consiste en Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, y una combinación de los mismos.

Ejemplos del óxido de metal de transición pueden ser óxido compuesto de titanio que contiene litio (LTO), óxido de vanadio, u óxido de litio-vanadio.

El material activo de electrodo negativo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso basándose en el peso total 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 donde el aglutinante se añade habitualmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basándose en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo negativo. Los ejemplos del aglutinante pueden incluir poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un monómero de etileno-propileno-dieno, un monómero de etileno-propileno-dieno sulfonado, un caucho de estireno-butadieno, un caucho fluorado, diversos copolímeros de los mismos, o similares.

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

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

(3) Separador

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

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

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

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

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

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

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 bolsa, o un tipo botón.

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

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

Modo para llevar a cabo la invención

Ejemplos

Ejemplo 1.

(Preparación de electrolito no acuoso)

Se preparó una disolución orgánica no acuosa mezclando carbonato de etileno (EC) y carbonato de dimetilo (DMC) en una razón en volumen de 30:70 y luego disolviendo LiPF_6 en la mezcla para tener una concentración de 1,0 M. Se preparó una disolución de electrolito no acuoso (100 % en peso) mezclando el 1 % en peso del compuesto representado por la fórmula 1A en la que el anión A^- es $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}(\text{TFSI})^-$, el 2 % en peso de carbonato de vinileno (VC), el 1 % en peso de 1,3-propanosulfona (PS), y el resto de la disolución orgánica no acuosa.

(Preparación de batería secundaria de litio)

Se preparó una suspensión de electrodo positivo (contenido de sólidos: 60 % en peso) añadiendo

Li(Ni_{0,8}Co_{0,1}Mn_{0,1})O₂ como material activo de electrodo positivo, un agente conductor (negro de carbono), y un aglutinante (poli(fluoruro de vinilideno)) a N-metil-2-pirrolidona (NMP) a una razón en peso de 97,5:1:1,5. Se recubrió una película delgada de aluminio (Al) de 15 µm de grosor, como colector de electrodo positivo, con la suspensión de electrodo positivo, se secó, y luego se presionó con rodillo para preparar un electrodo positivo.

Se añadieron un material activo de electrodo negativo (grafito en el que se mezclan grafito artificial y grafito natural en una razón en peso de 8:2), un aglutinante (SBR-CMC), y un agente conductor (negro de carbono) en una razón en peso de 95:3,5:1,5 a agua, que es un disolvente, para preparar una suspensión de electrodo negativo (contenido de sólidos: 60 % en peso). Se recubrió una película delgada de cobre (Cu) de 6 µm de grosor, como colector de electrodo negativo, con la suspensión de electrodo negativo, se secó, y luego se presionó con rodillo para preparar un electrodo negativo.

Se preparó un conjunto de electrodos apilando de manera secuencial el electrodo positivo, un separador poroso a base de poliolefina recubierto con partículas inorgánicas (Al₂O₃), y el electrodo negativo.

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

Ejemplo 2.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó el compuesto representado por la fórmula 1A, en el que el anión A⁻ es (FSO₂)₂N⁻(FSI⁻), en lugar del compuesto representado por la fórmula 1A, en el que el anión A⁻ es TFSI⁻, cuando se preparó el electrolito no acuoso.

Ejemplo 3.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se cambió la cantidad del compuesto representado por la fórmula 1A, en el que el anión A⁻ es TFSI⁻, al 5 % en peso cuando se preparó el electrolito no acuoso.

Ejemplo 4.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó el compuesto representado por la fórmula 1B, en el que el anión A⁻ es TFSI⁻, en lugar del compuesto representado por la fórmula 1A, en el que el anión A⁻ es TFSI⁻, cuando se preparó el electrolito no acuoso.

Ejemplo 5.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó el compuesto representado por la fórmula 1C, en el que el anión A⁻ es TFSI⁻, en lugar del compuesto representado por la fórmula 1A, en el que el anión A⁻ es TFSI⁻, cuando se preparó el electrolito no acuoso.

Ejemplo 6.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó el compuesto representado por la fórmula 1D, en el que el anión A⁻ es TFSI⁻, en lugar del compuesto representado por la fórmula 1A, en el que el anión A⁻ es TFSI⁻, cuando se preparó el electrolito no acuoso.

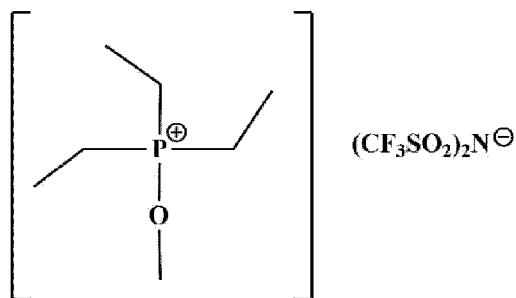
Ejemplo comparativo 1.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que no se añadió el compuesto representado por la fórmula 1A, en el que el anión A⁻ es TFSI⁻, cuando se preparó el electrolito no acuoso.

Ejemplo comparativo 2.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó el compuesto representado por la fórmula B-1 a continuación en lugar del compuesto representado por la fórmula 1A, en el que el anión A⁻ era TFSI⁻, cuando se preparó el electrolito no acuoso.

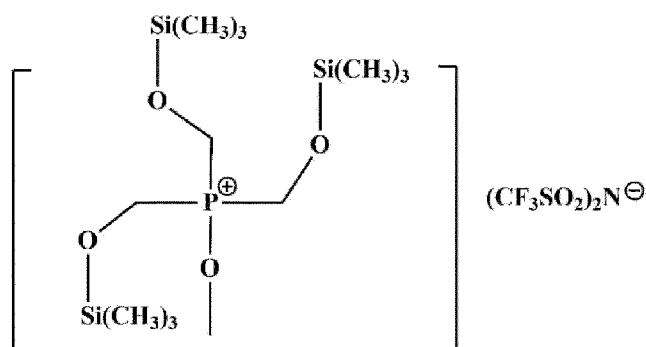
[Fórmula B-1]



Ejemplo comparativo 3.

- 5 Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó el compuesto representado por la fórmula B-2 a continuación en lugar del compuesto representado por la fórmula 1A, en el que el anión A^- era TFSI^- , cuando se preparó el electrolito no acuoso.

10 [Fórmula B-2]



<Ejemplo experimental 1: evaluación de rendimiento de carga rápida>

- 15 Después de preparar una batería secundaria de litio que tenía un estado de carga (SOC) del 3 % en cada una de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos y ejemplos comparativos, se realizó la carga mientras se cambiaba la tasa c según el estado SOC tal como se muestra en la tabla 1 a continuación, y se midieron los perfiles de tensión comprobando los valores de tensión a intervalos de 1 segundo para cada sección de carga.

20 [Tabla 1]

	Tiempo de carga (s)	Tasa c (C)
SOC del 3 %-61 %	880	2,5
SOC del 62 %-78 %	620	1

- 25 Después de eso, se registró la cantidad de carga cuando se cargó cada batería en el modo CC estableciendo una condición de final con el valor de tensión para cada sección obtenida en cada sección. Luego, se descargó cada batería a un SOC del 3 % a 0,5 C en el modo CC de nuevo.

- 30 Se estableció la carga y descarga como 1 ciclo, se midió la capacidad inicial, que es la capacidad de descarga del primer ciclo, se midió la capacidad de descarga después de realizar 100 ciclos, se calculó la retención de capacidad después de la carga rápida usando la ecuación (1) a continuación, y los resultados se muestran en la tabla 2 a continuación.

Ecuación (1): retención de capacidad después de la carga rápida (%) = $(\text{capacidad medida después de 100 ciclos} / \text{capacidad inicial}) \times 100$

35 <Ejemplo experimental 2: evaluación de almacenamiento a baja temperatura>

Se cargaron las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos y ejemplos comparativos bajo una condición de corriente constante/tensión constante a una tasa de 0,2 C hasta 4,2 V, y se cargaron hasta el corte a 0,05 C, y se estableció la capacidad de descarga después de descargar a 0,2 C hasta 2,5 V como la capacidad de

descarga inicial. Posteriormente, se cargaron las baterías bajo una condición de corriente constante/tensión constante a una tasa de 0,2 C hasta 4,2 V y se cargaron hasta el corte a 0,05 C, y se almacenaron a 0 °C durante 2 semanas y luego se midió la capacidad residual. Se calculó la retención de capacidad (%) después de almacenamiento a una baja temperatura (0 °C) en comparación con la capacidad de descarga inicial (100 %) y los resultados se muestran en la tabla 2 a continuación.

<Ejemplo experimental 3: evaluación de almacenamiento a alta temperatura>

Después de cargar las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos y ejemplos comparativos a un SOC del 100 % y se expusieron a una alta temperatura (45 °C) durante 30 días, se midió la cantidad de generación de gases tales como CO y CO₂ en las baterías. Cuando la cantidad de generación de gases medida en el ejemplo comparativo 1 era del 100 %, se calculó la cantidad relativa de generación de gases de cada batería y los resultados se muestran en la tabla 2 a continuación.

[Tabla 2]

	Compuesto de sal de fosfonio		Ejemplo experimental 1 (carga rápida)	Ejemplo experimental 2 (almacenamiento a baja temperatura)	Ejemplo experimental 3 (almacenamiento a alta temperatura)
	Estructura	Cantidad (%) en peso)	Retención de capacidad (%)	Retención de capacidad (%)	Cantidad de generación de gases (%)
Ejemplo 1	1A (TFSI ⁻)	1	88	79	62
Ejemplo 2	1A (FSI ⁻)	1	90	82	67
Ejemplo 3	1A (TFSI ⁻)	5	84	73	58
Ejemplo 4	1B (TFSI ⁻)	1	87	80	60
Ejemplo 5	1C (TFSI ⁻)	1	94	82	79
Ejemplo 6	1D (TFSI ⁻)	1	94	84	76
Ejemplo comparativo 1	Sin usar	-	67	52	100
Ejemplo comparativo 2	B-1	1	72	60	85
Ejemplo comparativo 3	B-2	1	78	67	92

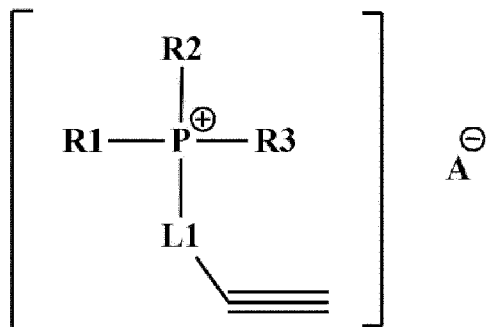
A partir de los resultados de la tabla 2, puede confirmarse que las baterías en los ejemplos 1 a 6 a las cuales se aplica la disolución de electrolito no acuoso que contiene el compuesto representado por la fórmula 1 como aditivo mantienen una alta capacidad de carga durante la carga rápida, tienen excelentes características de salida incluso después del almacenamiento a baja temperatura, así como que tienen excelente estabilidad térmica debido a una pequeña cantidad de gas generado después del almacenamiento a alta temperatura.

Por otro lado, puede confirmarse que en el caso de los ejemplos comparativos 1 a 3 a los cuales se aplica la disolución de electrolito no acuoso que contiene, como aditivo, el aditivo de sal de fosfonio que no incluye ningún compuesto representado por la fórmula 1 ni ningún alquino, se obtienen resultados deficientes en todos los puntos de evaluación en comparación con los ejemplos.

REIVINDICACIONES

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

[Fórmula 1]



en donde, en la fórmula 1,

R1 a R3 son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono no sustituido o sustituido con flúor; o -R'OSi(R4)₃,

R' anterior es una unión directa; o un grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono no sustituido o sustituido con flúor;

R4 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,

L1 es -(CO)_mO(CH₂)_n;

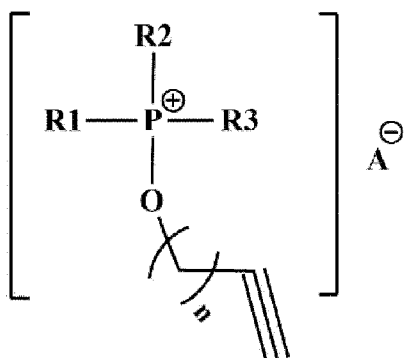
m es 0 ó 1,

n es un número entero de 0 a 5, y

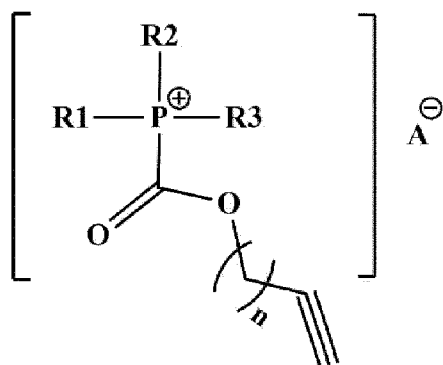
A⁻ es (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, PF₆⁻, PO₂F₂⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, (C₂O₄)BF₂⁻, HSO₄⁻, CF₃SO₃⁻, (C₂F₅SO₂)₂N⁻, C(CF₂SO₂)₃⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, AlCl₄⁻, NbF₆⁻, o CF₃CO₂⁻.

2. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1, en donde el compuesto representado por la fórmula 1 se representa mediante la siguiente fórmula 1-1 o fórmula 1-2:

[Fórmula 1-1]



[Fórmula 1-2]



en donde, en la fórmula 1-1 y la fórmula 1-2, R1 a R3, n, y A⁻ son los mismos que los definidos en la reivindicación 1.

3. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1, en donde

R1 a R3 son cada uno independientemente -R'OSi(CH₃)₃, y

R' es una unión directa o un grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

4. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 3, en donde R' es un grupo metileno.

5. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1, en donde cada uno de R1 a R3 es un grupo etilo.

6. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1, en donde A⁻ es (CF₃SO₂)₂N⁻ o (FSO₂)₂N⁻.

7. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1, en donde la cantidad del compuesto representado por la fórmula 1 está en un intervalo del 0,05 % en peso al 5 % en peso con respecto al peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

8. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1, que comprende además al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en carbonato de etileno, carbonato de vinileno, 1,3-propanosultona, carbonato de viniletileno, carbonato de fluoroetileno, difluoro(oxalato)borato de litio, sulfato de etileno, 1H-imidazol-1-carboxilato de propargilo, carbonato de metilprop-2-inilo, bis(propionitril)éter de etilenglicol, fluorobenceno, difluorobenceno, hexafluorobenceno, 1,1,2,2-tetrafluoroetil-2,2,2-trifluoroetil éter, bis(trifluorometil)-1,3-dioxolano, y 1,1,2,2-tetrafluoroetil-2,2,3,3-tetrafluoropropil éter.

9. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1, en donde el disolvente orgánico es una mezcla de un disolvente a base de carbonato cíclico y un disolvente a base de carbonato lineal.

10. Batería secundaria de litio que comprende:

un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo;

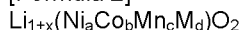
un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo;

un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y

la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1.

11. Batería secundaria de litio según la reivindicación 10, en donde el material activo de electrodo positivo comprende un óxido compuesto de litio-metal de transición representado por la siguiente fórmula 2:

[Fórmula 2]



en donde, en la fórmula 2,

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

ES 3 029 163 T3

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

$-0,2 \leq x \leq 0,2$, $0,50 \leq a < 1$, $0 < b \leq 0,40$, $0 < c \leq 0,40$, $0 \leq d \leq 0,10$, y $a+b+c+d=1$.