

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 998 501**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 10/0566 (2010.01)

C08G 77/46 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

C08L 83/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.01.2022** **PCT/KR2022/000473**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.07.2022** **WO22154430**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2022** **E 22739625 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2024** **EP 4170774**

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

30 Prioridad:

15.01.2021 KR 20210006096

15.01.2021 KR 20210006097

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.02.2025

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HAN, JUN HYEOK;
LEE, CHUL HAENG;
AHN, KYOUNG HO;
PARK, SOL JI;
SHIN, WON KYUNG y
JI, SU HYEON

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 998 501 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**

Esta solicitud reivindica prioridad de las solicitudes de patente coreana n.º 10-2021-0006096, presentada el 15 de enero de 2021 y 10-2021-0006097, presentada el 15 de enero de 2021.

10 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

15 Recientemente, está aumentando la demanda de una batería secundaria que tenga alta estabilidad, así como alta capacidad y alta salida, a medida que el área de aplicación de las baterías secundarias de litio está ampliándose rápidamente no sólo a la electricidad, la electrónica, la comunicación, y la alimentación eléctrica de dispositivos electrónicos tales como ordenadores, sino también al suministro de almacenamiento de energía de automóviles o dispositivos de gran área tales como dispositivos de almacenamiento de energía.

20 En general, se preparan un electrodo positivo y un electrodo negativo, respectivamente, recubriendo un colector de electrodo positivo y un colector de electrodo negativo con materiales, en los que se mezclan un material activo de electrodo positivo formado por un óxido de metal de transición que contiene litio o un material activo de electrodo negativo de silicio o material de carbono capaz de intercalar y desintercalar iones de litio y opcionalmente un aglutinante y un agente conductor, respectivamente, se forma un conjunto de electrodos que tiene una conformación predeterminada apilando estos electrodos a ambos lados de un separador, y luego se prepara una batería secundaria de litio insertando el conjunto de electrodos y una disolución de electrolito no acuoso en una carcasa de batería. En el presente documento, los procesos de formación y envejecimiento se realizan casi esencialmente para garantizar el rendimiento de la batería.

30 El proceso de formación es una etapa de activación de la batería secundaria repitiendo la carga y descarga después de ensamblar la batería, en la que se transfieren los iones de litio del óxido de metal de transición que contiene litio usado como electrodo positivo y se intercalan en el material activo de electrodo negativo de material de carbono usado como electrodo negativo durante la carga. En este caso, los iones de litio altamente reactivos reaccionan con un electrolito para formar compuestos tales como Li_2CO_3 , Li_2O , y LiOH , y estos compuestos forman una interfase sólido-electrolito (SEI) sobre una superficie del electrodo. Dado que la SEI afecta estrechamente a la vida útil y al mantenimiento de la capacidad, la formación de la SEI es un factor importante.

40 Particularmente, las características de alta capacidad, alta salida, y larga vida útil son importantes para una batería secundaria de litio para un automóvil. Como electrodo positivo, se usa un material activo que tiene alta densidad de energía pero baja estabilidad, en el electrodo positivo para lograr alta capacidad, ha surgido investigación sobre un método de formación de una interfaz material activo-electrolito capaz de estabilizar el material activo de electrodo positivo protegiendo una superficie del material activo de electrodo positivo. Además, con respecto al electrodo negativo, dado que se ha notificado un problema, en el que se descomponen especies de superficie del electrodo negativo en la disolución de electrolito para provocar una reacción secundaria, existe la necesidad de formar una SEI robusta y de baja resistencia.

50 Particularmente, dado que la SEI se colapsa gradualmente durante el almacenamiento a alta temperatura para provocar un problema tal como la exposición del electrodo, existe la necesidad de desarrollar un aditivo en la disolución de electrolito que ayude a formar una SEI que pueda suprimir una reacción secundaria durante el almacenamiento a alta temperatura.

Además, dado que la disolución de electrolito no acuoso es desventajosa porque no sólo hay una alta posibilidad de que se degrade el material de electrodo y se volatilice un disolvente orgánico, sino que también es deficiente la seguridad debido a la combustión provocada por un aumento de la temperatura ambiental y la temperatura de la propia batería, existe la necesidad de desarrollar un electrolito para una batería secundaria de litio en la que se garanticen simultáneamente el rendimiento y la seguridad compensando estas desventajas.

60 Los documentos KR 2016 0040128 A y WO 2020/060293 A1 se refieren a baterías secundarias de litio que comprenden un electrolito no acuoso que incluye un polisiloxano terminado con grupos éster.

Descripción de la invención**Problema técnico**

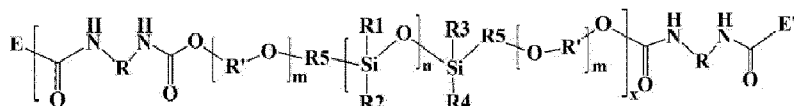
65 Un aspecto de la presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuoso que contiene un oligómero

y una batería secundaria de litio que tiene seguridad y rendimiento a alta temperatura mejorados que incluye la misma.

Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que incluye: un oligómero representado por la fórmula 1; una sal de litio; y un disolvente orgánico.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1,

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

R' es un grupo alquileo no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

R1 a R4 son iguales o diferentes entre sí y son cada uno independientemente un grupo alquilo no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 3 átomos de carbono,

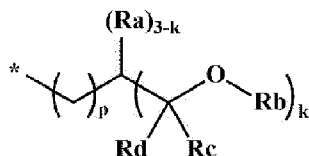
R5 es un grupo alquileo no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

n, m, y x son números de repetición de cada unidad,

en la que n es un número entero de 1 a 10, m es un número entero de 1 a 5, y x es un número entero de 1 a 200, y

E y E' son iguales o diferentes entre sí y están representados cada uno independientemente por la fórmula 2,

[Fórmula 2]



En la fórmula 2,

Ra y Rb son iguales o diferentes entre sí y son cada uno independientemente hidrógeno; un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con un grupo halógeno; o un grupo alqueno que tiene de 1 a 6 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con un grupo halógeno,

Rc y Rd son iguales o diferentes entre sí y son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

Rb y Rc pueden unirse entre sí para formar un grupo cicloalquilo que incluye O, y

p y k son cada uno un número de repetición,

en la que p es un número entero de 0 a 4, y

k es un número entero de 1 a 3.

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 positivo y el electrodo negativo; y la disolución de electrolito no acuoso.

Efectos ventajosos

Según la presente invención, puede prepararse una disolución de electrolito no acuoso capaz de formar una película

protectora más delgada y más densa sobre una superficie de un electrodo incluyendo además un oligómero que tiene una estructura específica en un disolvente orgánico en el que se disuelve una sal de litio. Además, puede prepararse una batería secundaria de litio que tiene una seguridad y una vida útil a alta temperatura mejoradas usando la disolución de electrolito no acuoso.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

Más adelante en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle para permitir una comprensión más clara de la presente invención.

La expresión “*” en la presente memoria descriptiva indica un sitio conectado a una cadena principal en un oligómero o conectado a una porción de unión, tal como otro monómero, un sustituyente, o un grupo terminal, en una fórmula.

El término “sustitución” significa que se reemplaza un átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono de un compuesto por otro sustituyente, en el que una posición que va a sustituirse no está limitada siempre que sea una posición en la que el átomo de hidrógeno se sustituye, es decir, una posición en la que el sustituyente puede estar sustituido, y, cuando dos o más sustituyentes están sustituidos, los dos o más sustituyentes pueden ser iguales o diferentes entre sí.

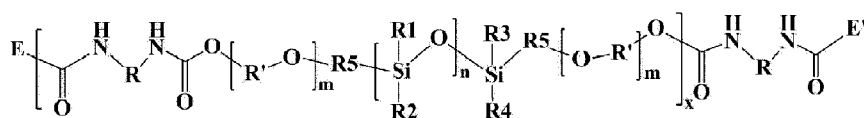
La expresión “sustituido o no sustituido” en la presente memoria descriptiva significa que un compuesto está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado de hidrógeno pesado; oxígeno; un grupo halógeno; un grupo nitrilo; un grupo nitro; un grupo hidroxilo; un grupo alquilo; un grupo cicloalquilo; un grupo arilo; y un grupo heterocíclico, está sustituido con un sustituyente en el que se conectan dos o más sustituyentes entre los sustituyentes ejemplificados anteriormente, o no tiene ningún sustituyente.

En la presente memoria descriptiva, un grupo alquileo, un grupo alquenileno, un grupo alquinileno, y un grupo arileno significan aquellos con dos sitios de unión en un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, y un grupo arilo, respectivamente, es decir, grupos divalentes.

Disolución de electrolito no acuoso

En una realización de la presente invención, una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio incluye un oligómero representado por la siguiente fórmula 1; una sal de litio; y un disolvente orgánico.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1,

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

R' es un grupo alquileo no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

R1 a R4 son iguales o diferentes entre sí y son cada uno independientemente un grupo alquilo no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 3 átomos de carbono,

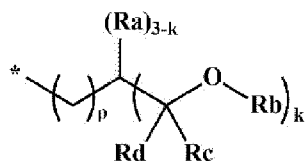
R5 es un grupo alquileo no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

n, m, y x son números de repetición de cada unidad,

en la que n es un número entero de 1 a 10, m es un número entero de 1 a 5, y x es un número entero de 1 a 200, y

E y E' son iguales o diferentes entre sí y están representados cada uno independientemente por la siguiente fórmula 2,

[Fórmula 2]



5 En la fórmula 2,

Ra y Rb son iguales o diferentes entre sí y son cada uno independientemente hidrógeno; un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con un grupo halógeno; o un grupo alquenilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con un grupo halógeno,

10 Rc y Rd son iguales o diferentes entre sí y son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

Rb y Rc pueden unirse entre sí para formar un grupo cicloalquilo que incluye O, y

15 p y k son cada uno un número de repetición,

en la que p es un número entero de 0 a 4, y

20 k es un número entero de 1 a 3.

(a) Oligómero representado por la fórmula 1

25 En una realización de la presente invención, dado que el oligómero representado por la fórmula 1 tiene la capacidad para disociar una sal de litio, puede mejorar la movilidad de iones de litio y, particularmente, dado que contiene un grupo siloxano (-Si-O-), que es electroquímicamente muy estable y tiene baja reactividad con iones de litio (Li), como unidad de repetición de una cadena principal, pueden controlarse una reacción secundaria de iones de litio (Li)⁺ y una reacción de descomposición de la sal de litio, y por tanto, puede reducirse la generación de un gas, tal como CO o CO₂, durante la sobrecarga. Por tanto, el oligómero puede mejorar la seguridad de la batería secundaria al suprimir la ignición a alta temperatura.

30 Particularmente, dado que un grupo terminal incluye una estructura de la fórmula 2, puede reducir la reactividad con un electrodo negativo en comparación con un grupo terminal altamente reactivo tal como un grupo terminal a base de acrilato y, por consiguiente, hay un efecto de reducción de la resistencia de la batería.

35 En una realización de la presente invención, puede controlarse el peso molecular promedio en peso (Mw) del oligómero representado por la fórmula 1 mediante el número de unidades de repetición, y puede estar en un intervalo de aproximadamente 1.000 g/mol a aproximadamente 100.000 g/mol, particularmente de 1.000 g/mol a 50.000 g/mol, y más particularmente de 1.000 g/mol a 10.000 g/mol. En un caso en el que el peso molecular promedio en peso del oligómero es mayor de 100.000 g/mol, dado que la solubilidad en la disolución de electrolito no acuoso es baja, existe el problema de que se reduce la conductividad iónica.

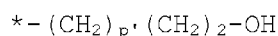
40 Se midió el peso molecular medio en peso mediante un método de cromatografía de permeación en gel (CPG). Específicamente, se usó STYRAGEL HR3/HR4 (THF) de WATERS como columna, y se usó tetrahidrofurano (THF) (usado después de filtrar a 0,45 μm) como disolvente, y se midió el peso molecular promedio en peso a una velocidad de flujo de 1,0 ml/min y una concentración de muestra de 1 mg/ml. Se inyectaron 100 μl de la muestra, y se ajustó la temperatura de columna a 40 °C. Se usó un detector RI de Waters como detector, y se ajustó un patrón con PS (poliestireno). Se realizó el procesamiento de datos a través de un programa Empowers.

50 En una realización de la presente invención, Ra a Rd de la fórmula 2 pueden ser cada uno hidrógeno; o un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

55 En una realización de la presente invención, Rb y Rc de la fórmula 2 son cada uno un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y pueden unirse entre sí para formar un grupo cicloalquilo que contiene O, por ejemplo, un grupo tetrahydrofurano.

En una realización de la presente invención, la fórmula 2 puede estar representada por la fórmula 2-1 o la fórmula 2-2 a continuación.

[Fórmula 2-1]

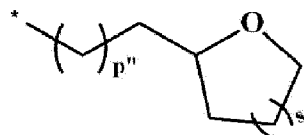


5 En la fórmula 2-1,

p' es un número de repetición, en la que p' es un número entero de 0 a 4,

[Fórmula 2-2]

10



En la fórmula 2-2,

15 p'' y s son números de repetición,

en la que p'' es un número entero de 0 a 4, y

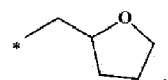
s es 1 ó 2.

20

En una realización de la presente invención, p' puede ser un número entero de 0 a 2, p'' puede ser 0 ó 1, y s puede ser 1.

En una realización de la presente invención, E y E' de la fórmula 1 pueden ser cada uno $^*-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$ o

25



En una realización de la presente invención, el grupo hidrocarbonado alifático de R en la fórmula 1 puede seleccionarse de un grupo alquileo no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un grupo cicloalquileo no sustituido o sustituido que tiene de 4 a 20 átomos de carbono; un grupo heterocicloalquileo no sustituido o sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono; un grupo alquencileno no sustituido o sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono; y un grupo alquinileno no sustituido o sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, y

30

el grupo hidrocarbonado aromático de R puede seleccionarse de un grupo arileno no sustituido o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono; y un grupo heteroarileno no sustituido o sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono.

35

Preferiblemente, R en la fórmula 1 puede ser un grupo hidrocarbonado alifático y, específicamente, puede ser un grupo cicloalquileo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.

40

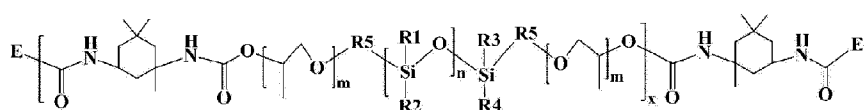
En una realización de la presente invención, R' de la fórmula 1 puede ser un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, y más preferiblemente propileno.

45

En una realización de la presente invención, la fórmula 1 puede estar representada por la fórmula 1-1 a continuación.

[Fórmula 1-1]

50

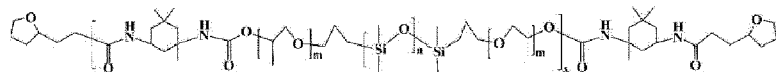


En la fórmula 1-1,

55 R, R1 a R5, E, E', n, m, y x son iguales a lo que se define en la fórmula 1.

Específicamente, la fórmula 1 puede estar representada por la fórmula 1A a continuación.

[Fórmula 1A]



En la fórmula 1A,

n, m, y x son iguales a lo que se define en la fórmula 1.

En una realización de la presente invención, la cantidad del oligómero puede estar en un intervalo del 0,1 % en peso al 5 % en peso, preferiblemente del 0,2 % en peso al 3 % en peso, y más preferiblemente del 0,5 % en peso al 1 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

En un caso en el que la cantidad del oligómero está dentro del intervalo anterior, es deseable en cuanto a mejorar la capacidad de la batería y garantizar la seguridad a alta temperatura. Específicamente, en un caso en el que la cantidad del oligómero es menor del 0,1 % en peso, un efecto debido a la adición del oligómero es insignificante, y, en un caso en el que la cantidad del oligómero es mayor del 5 % en peso, existe un problema de que se reduce la capacidad inicial debido a un aumento de la resistencia.

(b) Aditivo

En una realización de la presente invención, la disolución de electrolito no acuoso puede incluir además al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en un aditivo a base de sal de litio y un aditivo a base de nitrilo, y puede incluir preferiblemente un aditivo a base de sal de litio o un aditivo a base de nitrilo.

El aditivo a base de sal de litio puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en tetrafluoroborato de litio (LiBF_4), bis(oxalato)borato de litio (LiBOB), difluoro(oxalato)borato de litio (LiODFB), difluorofosfato de litio (LiDFP) y difluoro-bis(oxalato)fosfato de litio (LiDFOP), y la sal de litio es diferente del aditivo a base de sal de litio. El oligómero representado por la fórmula 1 puede contribuir a la mejora de la seguridad y la vida útil a alta temperatura de la batería secundaria de litio, pero tiene una limitación de que se reduce la capacidad de la batería debido a un aumento de la resistencia interfacial entre un electrodo y un electrolito. Sin embargo, en un caso en el que se usa conjuntamente el aditivo a base de sal de litio, puede formarse una película más delgada y más densa a través de una reacción electroquímica y, por consiguiente, puede mejorarse la capacidad de la batería y puede mejorarse adicionalmente la vida útil a alta temperatura.

En una realización de la presente invención, la cantidad del aditivo a base de sal de litio puede estar en un intervalo del 0,05 % en peso al 5 % en peso, preferiblemente del 0,1 % en peso al 3 % en peso, y más preferiblemente del 0,5 % en peso al 2 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

En un caso en el que la cantidad del aditivo a base de sal de litio está dentro del intervalo anterior, es deseable en cuanto a poder compensar de manera apropiada un problema provocado por un aumento de la resistencia durante la formación de una película por el oligómero.

En una realización de la presente invención, la disolución de electrolito no acuoso puede incluir dos o más clases diferentes de aditivos a base de sal de litio, y puede incluir preferiblemente LiODFB y LiBOB.

En una realización de la presente invención, la razón en peso del LiODFB con respecto al LiBOB puede estar en un intervalo de 10:90 a 90:10, preferiblemente de 20:80 a 80:20, y más preferiblemente de 40:60 a 60:40.

El aditivo a base de nitrilo puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en succinonitrilo (SN), adiponitrilo (ADN), sebaconitrilo (SBN), dicianobuteno (DCB), hexanotricarbonitrilo (HTCN), 1,2,3-tris(2-cianoetoxi)propano (TCEP), y bis(propionitrilo)éter de etilenglicol (ASA3).

En un caso en el que se usan conjuntamente el oligómero representado por la fórmula 1 y el aditivo a base de nitrilo, dado que el aditivo a base de nitrilo controla la disolución del metal de transición desde un electrodo positivo, puede obtenerse un efecto sinérgico de mejorar adicionalmente el rendimiento de vida útil a alta temperatura en comparación con el uso del oligómero solo.

En una realización de la presente invención, la cantidad del aditivo a base de nitrilo puede estar en un intervalo del 0,05 % en peso al 10 % en peso, preferiblemente del 1 % en peso al 7 % en peso, y más preferiblemente del 2,5 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

En un caso en el que la cantidad del aditivo a base de nitrilo es menor del 0,05 % en peso, el efecto de controlar la disolución del metal de transición es insignificante, y, en un caso en el que la cantidad del aditivo a base de nitrilo es mayor del 10 % en peso, existe el problema de que se reduce la humectación debido a un aumento de la viscosidad y se reduce la conductividad iónica.

En una realización de la presente invención, la disolución de electrolito no acuoso puede incluir dos o más clases diferentes de aditivos a base de nitrilo, y puede incluir preferiblemente dicianobuteno y hexanotricarbonitrilo.

En una realización de la presente invención, la razón en peso del dicianobuteno con respecto al hexanotricarbonitrilo puede estar en un intervalo de 10:90 a 90:10, preferiblemente de 20:80 a 60:40, y más preferiblemente de 30:70 a 50:50.

Además, la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención puede incluir opcionalmente los siguientes otros aditivos, si es necesario, para impedir la descomposición del electrolito o para mejorar adicionalmente las características de descarga de alta tasa a baja temperatura, la estabilidad a alta temperatura, la prevención de sobrecarga, y un efecto de supresión del hinchamiento de la batería a alta temperatura.

Los otros aditivos pueden ser al menos uno seleccionado de un compuesto a base de carbonato, 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 amina, un compuesto a base de silano, un compuesto a base de imida, y un compuesto a base de benceno.

El compuesto a base de carbonato puede ser al menos uno seleccionado de carbonato de vinileno (VC) y carbonato de viniletileno (VEC), y puede ser específicamente carbonato de vinileno.

El compuesto a base de carbonato sustituido con halógeno puede ser carbonato de fluoroetileno (FEC).

El compuesto a base de sultona es un material capaz de formar una interfase sólido-electrolito (SEI) estable mediante una reacción de reducción sobre una superficie del electrodo negativo, en la que el compuesto a base de sultona puede ser al menos un compuesto seleccionado de 1,3-propano-sultona (PS), 1,4-butano-sultona, etano-sultona, 1,3-propeno-sultona (PRS), 1,4-butenos-sultona, y 1-metil-1,3-propeno-sultona, y puede ser específicamente 1,3-propano-sultona (PS).

El compuesto a base de sulfato es un material que puede descomponerse eléctricamente sobre la superficie del electrodo negativo para formar una SEI estable que no se agriete ni siquiera durante el almacenamiento a alta temperatura, en la que el compuesto a base de sulfato puede ser al menos uno seleccionado de sulfato de etileno (Esa), sulfato de trimetileno (TMS) o sulfato de metil-trimetileno (MTMS).

El compuesto a base de fosfato puede ser al menos uno seleccionado de difluoro(bisoxalato)fosfato de litio, difluorofosfato de litio, fosfato de tris(trimetilsililo), fosfito de tris(trimetilsililo), fosfato de tris(2,2,2-trifluoroetilo), y fosfito de tris(trifluoroetilo).

El compuesto a base de borato puede ser tetrafenilborato de litio.

El compuesto a base de amina puede ser al menos uno seleccionado de trietanolamina y etilendiamina, y el compuesto a base de silano puede ser tetravinilsilano.

El compuesto a base de imida puede ser N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC).

El compuesto a base de benceno puede ser al menos uno seleccionado de monofluorobenceno, difluorobenceno, trifluorobenceno, y tetrafluorobenceno.

La cantidad de los otros aditivos puede estar en un intervalo del 0,1 % en peso al 15 % en peso, por ejemplo, del 5 % en peso al 15 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso. En un caso en el que la cantidad de los otros aditivos es menor del 0,1 % en peso, un efecto de mejora de la capacidad a baja temperatura, las características de almacenamiento a alta temperatura, y las características de vida útil a alta temperatura de la batería es insignificante, y, en un caso en el que la cantidad de los otros aditivos es mayor del 15 % en peso, puede producirse excesivamente una reacción secundaria en la disolución de electrolito durante la carga y descarga de la batería.

(c) Sal de litio

Puede usarse como la sal de litio cualquier sal de litio usada normalmente en un electrolito para una batería secundaria de litio, excepto el aditivo a base de sal de litio, y, específicamente, la sal de litio puede ser al menos uno seleccionado de hexafluorofosfato de litio (LiPF_6), bis(fluorosulfonil)imiduro de litio (LiFSI), y bis(trifluorometanosulfonil)imiduro de litio (LiTFSI), y puede ser preferiblemente LiPF_6 .

La sal de litio puede cambiarse de manera apropiada en un intervalo utilizable normalmente, pero puede incluirse específicamente en una concentración de 0,1 M a 4,0 M, por ejemplo, de 1,0 M a 2,5 M en la disolución de electrolito. Si se da un caso en el que la concentración de la sal de litio es mayor de 4,0 M, puede reducirse un efecto de movimiento de iones de litio en la disolución de electrolito no acuoso debido a un aumento de la viscosidad de la disolución de electrolito.

(d) Disolvente orgánico

En la disolución de electrolito no acuoso según una realización de la presente invención, un tipo de disolvente orgánico no está limitado siempre que el disolvente orgánico pueda minimizar la descomposición debida a una reacción de oxidación durante la carga y descarga de la batería secundaria y pueda presentar las características deseadas con el aditivo. Por ejemplo, como disolvente orgánico, puede usarse solo un disolvente orgánico a base de carbonato, un disolvente orgánico a base de éter, o un disolvente orgánico a base de éster, o en mezcla de dos o más de los mismos.

El disolvente orgánico a base de carbonato entre los disolventes orgánicos puede incluir al menos uno seleccionado de un disolvente orgánico a base de carbonato cíclico y un disolvente orgánico a base de carbonato lineal. Específicamente, el disolvente orgánico a base de carbonato cíclico puede ser al menos uno 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, carbonato de vinileno, y carbonato de fluoroetileno (FEC), y puede ser específicamente un disolvente mixto de carbonato de etileno que tiene alta permitividad y carbonato de propileno que tiene un punto de fusión relativamente menor que el carbonato de etileno.

Además, el disolvente orgánico a base de carbonato lineal es un disolvente orgánico que tiene baja viscosidad y baja permitividad, en la que el disolvente orgánico a base de carbonato lineal puede ser al menos uno seleccionado de carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo, carbonato de etilo y metilo (EMC), carbonato de metilpropilo, y carbonato de etilpropilo, y puede ser específicamente carbonato de dimetilo.

El disolvente orgánico a base de éter puede ser al menos uno seleccionado de dimetil éter, dietil éter, dipropil éter, metil etil éter, metil propil éter, y etil propil éter, pero no se limita a los mismos.

El disolvente orgánico a base de éster puede ser al menos uno seleccionado de un disolvente orgánico a base de éster lineal y un disolvente orgánico a base de éster cíclico.

El disolvente orgánico a base de éster lineal puede ser al menos uno seleccionado de acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo, y propionato de butilo, pero no se limita a los mismos.

El disolvente orgánico a base de éster cíclico puede ser al menos uno seleccionado de γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, σ -valerolactona, y ϵ -caprolactona, pero no se limita a los mismos.

Puede usarse como disolvente orgánico un disolvente orgánico a base de carbonato cíclico altamente viscoso, que disocia bien la sal de litio en el electrolito debido a una alta permitividad. Además, para preparar un electrolito que tenga mayor conductividad eléctrica, pueden mezclarse en una razón apropiada un compuesto a base de carbonato lineal de baja viscosidad y baja permitividad, tal como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo, y un compuesto a base de éster lineal, así como el disolvente orgánico a base de carbonato cíclico y usarse como disolvente orgánico.

Específicamente, como disolvente orgánico pueden mezclarse y usarse el compuesto a base de carbonato cíclico y el compuesto a base de éster lineal, y la razón en peso del compuesto a base de carbonato cíclico:el compuesto a base de éster lineal en el disolvente orgánico puede estar en un intervalo de 10:90 a 70:30.

El resto, excluyendo otros componentes excepto el disolvente orgánico, por ejemplo, el oligómero, la sal de litio, y el aditivo, en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención, puede ser el disolvente orgánico a menos que se indique lo contrario.

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 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 descrita anteriormente. Dado que se ha descrito anteriormente la disolución de electrolito no acuoso, se omitirá su descripción y se describirán a continuación otros componentes.

La batería secundaria de litio de la presente invención puede prepararse según un método típico conocido en la técnica. Por ejemplo, después de formar 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, la batería secundaria de litio de la presente invención puede prepararse insertando el conjunto de electrodos en una carcasa de batería e inyectando después la disolución de electrolito no acuoso según la presente invención.

(a) Electrodo positivo

El electrodo positivo puede prepararse recubriendo un colector de electrodo positivo con una suspensión de mezcla de material de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo, un aglutinante, un agente conductor, y un disolvente.

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

El material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de intercalar y desintercalar litio de manera reversible, en el que el material activo de electrodo positivo puede ser al menos uno seleccionado de $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M}^1_y\text{M}^2_z\text{O}_2$ (M^1 y M^2 son cada uno independientemente uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en aluminio (Al), níquel (Ni), cobalto (Co), hierro (Fe), manganeso (Mn), vanadio (V), cromo (Cr), titanio (Ti), wolframio (W), tántalo (Ta), magnesio (Mg), y molibdeno (Mo), y x, y, y z son cada uno independientemente fracciones atómicas de elementos de composición de óxido, en las que $0 \leq x < 0,5$, $0 \leq y < 0,5$, $0 \leq z < 0,5$, y $x+y+z=1$) incluyendo LCO (LiCoO_2), LNO (LiNiO_2), LMO (LiMnO_2), LiMn_2O_4 , LiCoPO_4 , LFP (LiFePO_4), LiNiMnCoO_2 , y NMC (LiNiCoMnO_2).

Específicamente, el material activo de electrodo positivo puede incluir un óxido metálico de litio que incluye litio y al menos un metal tal como cobalto, manganeso, níquel, o aluminio.

Más específicamente, el óxido metálico de litio puede ser al menos uno seleccionado de óxido a base de litio y manganeso tal como LiMnO_2 y LiMn_2O_4 ; óxido a base de litio y cobalto tal como LiCoO_2 ; óxido a base de litio y níquel tal como LiNiO_2 ; óxido a base de litio, níquel y manganeso tal como $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (donde $0 < y < 1$) y $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ (donde $0 < z < 2$); óxido a base de litio, níquel, y cobalto tal como $\text{LiNi}_{1-y1}\text{Co}_{y1}\text{O}_2$ (donde $0 < y1 < 1$); óxido a base de litio, manganeso, y cobalto tal como $\text{LiCo}_{1-y2}\text{Mn}_{y2}\text{O}_2$ (donde $0 < y2 < 1$) y $\text{LiMn}_{2-z1}\text{Co}_{z1}\text{O}_4$ (donde $0 < z1 < 2$); óxido a base de litio, níquel, manganeso y cobalto tal como $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$ (donde $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r1 < 1$, y $p+q+r1=1$) y $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$ (donde $0 < p1 < 2$, $0 < q1 < 2$, $0 < r2 < 2$, y $p1+q1+r2=2$); y óxido de litio, níquel, cobalto y metal de transición (M) tal como $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{Ms2})\text{O}_2$ (donde M se selecciona del grupo que consiste en Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg, y Mo, y p2, q2, r3, y s2 son fracciones atómicas de cada elemento independiente, en las que $0 < p2 < 1$, $0 < q2 < 1$, $0 < r3 < 1$, $0 < s2 < 1$, y $p2+q2+r3+s2=1$).

Entre estos materiales, en cuanto a la mejora de las características de capacidad y estabilidad de la batería, el óxido metálico de litio puede ser LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,7}\text{Mn}_{0,15}\text{Co}_{0,15})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$, etc.); u óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05})\text{O}_2$, etc.), y, teniendo en cuenta una mejora significativa debida al control del tipo y la razón de contenido de los elementos que constituyen el óxido metálico de litio, el óxido metálico de litio puede ser al menos uno seleccionado de $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,7}\text{Mn}_{0,15}\text{Co}_{0,15})\text{O}_2$, y $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$.

El material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 60 % en peso al 99 % en peso, preferiblemente del 70 % en peso al 99 % en peso, y más preferiblemente del 80 % en peso al 98 % en peso basado en el peso total de un sólido, excluyendo el disolvente en la suspensión de mezcla de material de electrodo positivo.

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.

Ejemplos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno (PE), polipropileno, un monómero de etileno-propileno-dieno, un monómero de etileno-propileno-dieno sulfonado, un caucho de estireno-butadieno (SBR), un caucho fluorado, y diversos copolímeros de los mismos.

El aglutinante puede incluirse habitualmente en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso, preferiblemente del 1 % en peso al 15 % en peso, y más preferiblemente del 1 % en peso al 10 % en peso basado en el peso total del sólido, excluyendo el disolvente en la suspensión de mezcla de material de electrodo positivo.

El agente conductor es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad del material activo de electrodo positivo.

El agente conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería y, por ejemplo, puede usarse un material conductor, tal como: grafito; negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, y negro térmico; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras metálicas; polvo metálico 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; y derivados de polifenileno.

El agente conductor puede incluirse habitualmente en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso, preferiblemente del 1 % en peso al 15 % en peso, y más preferiblemente del 1 % en peso al 10 % en peso basado en el peso total del sólido, excluyendo el disolvente en la suspensión de mezcla de material de electrodo positivo.

El disolvente 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 así como opcionalmente el aglutinante y el agente conductor. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad tal que la concentración de un contenido de sólidos que incluye el material activo de electrodo positivo, así como opcionalmente el aglutinante y el agente conductor, esté en un intervalo del 50 % en peso al 95 % en peso, preferiblemente del 50 % en peso al 80 % en peso, y más preferiblemente del 55 % en peso al 70 % en peso.

(b) 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 secando y enrollando 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, pueden usarse cobre; acero inoxidable; aluminio; níquel; titanio; carbono cocido; cobre o acero inoxidable que se trata en superficie con uno de carbono, níquel, titanio, plata, o similar; o una aleación de aluminio-cadmio. 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 conformaciones, tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de tela no tejida, y similares.

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

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

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

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

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

(Ir), paladio (Pd), platino (Pt), Cu, plata (Ag), oro (Au), Zn, cadmio (Cd), B, Al, galio (Ga), Sn, In, Ge, P, arsénico (As), Sb, bismuto (Bi), azufre (S), selenio (Se), telurio (Te), polonio (Po), y una combinación de los mismos.

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

En la presente invención, el material activo de electrodo negativo puede ser grafito.

10 El material activo de electrodo negativo puede incluirse en una cantidad del 60 % en peso al 99 % en peso, preferiblemente del 70 % en peso al 99 % en peso, y más preferiblemente del 80 % en peso al 98 % en peso basado en el peso total de un sólido, excluyendo el disolvente en la suspensión de mezcla de material de electrodo negativo.

15 El aglutinante es un componente que ayuda en la unión entre el agente conductor, el material activo, y el colector de corriente. Ejemplos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), 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 (SBR), un caucho fluorado, y diversos copolímeros de los mismos.

20 El aglutinante puede incluirse habitualmente en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso, preferiblemente del 1 % en peso al 15 % en peso, y más preferiblemente del 1 % en peso al 10 % en peso basado en el peso total del sólido, excluyendo el disolvente en la suspensión de mezcla de material de electrodo negativo.

25 El agente conductor es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad del material activo 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 usarse un material conductor, tal como: grafito tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, y negro térmico; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras metálicas; polvo metálico 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; y derivados de polifenileno.

30 El agente conductor puede incluirse en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso, preferiblemente del 1 % en peso al 15 % en peso, y más preferiblemente del 1 % en peso al 10 % en peso basado en el peso total del sólido, excluyendo el disolvente en la suspensión de mezcla de material de electrodo negativo.

35 El disolvente puede incluir agua; o un disolvente orgánico, tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP) y alcohol, y puede usarse en una cantidad tal que se obtenga la viscosidad deseable cuando se incluyen el material activo de electrodo negativo así como opcionalmente el aglutinante y el agente conductor. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad tal que la concentración de un contenido de sólidos que incluye el material activo de electrodo negativo, así como opcionalmente el aglutinante y el agente conductor, esté en un intervalo del 50 % en peso al 95 % en peso, por ejemplo, del 70 % en peso al 90 % en peso.

40 En un caso en el que se usa un metal en sí mismo como electrodo negativo, puede prepararse el electrodo negativo mediante una película delgada de metal en sí misma o un método de unión física, enrollado, o deposición del metal sobre el colector de electrodo negativo. Como el método de deposición anterior, puede usarse un método de deposición eléctrica o un método de deposición química en fase de vapor del metal.

45 Por ejemplo, la propia película delgada de metal o el metal que va a unirse/enrollarse/depositarse sobre el colector de electrodo negativo puede incluir un único metal seleccionado del grupo que consiste en níquel (Ni), estaño (Sn), cobre (Cu), e indio (In) o una aleación de dos clases de metales de los mismos.

(c) Separador

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

55 El separador desempeña un papel en el bloqueo de un cortocircuito interno entre ambos electrodos y la impregnación del electrolito, en el que, después de mezclar una resina polimérica, una carga, y un disolvente para preparar una composición de separador, la composición de separador se recubre directamente sobre el electrodo y se seca para formar una película de separador, o, después de que la composición de separador se cuele sobre un soporte y se seca, puede prepararse el separador laminando una película de separador despegada del soporte sobre el electrodo.

60 Una película polimérica porosa usada normalmente, por ejemplo, una película polimérica porosa preparada a partir

de un polímero a base de poliolefina, tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno, y un copolímero de etileno/metacrilato, puede usarse sola o en una laminación con la misma como separador. Además, puede usarse una tela no tejida porosa típica, por ejemplo, una tela no tejida formada por fibras de vidrio de alto punto de fusión o fibras de poli(tereftalato de etileno), pero la presente invención no se limita a las mismas.

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

La batería secundaria de litio según la presente invención tal como se ha descrito anteriormente puede usarse de manera adecuada en dispositivos portátiles, tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles, y cámaras digitales, y coches eléctricos tales como un vehículo híbrido eléctrico (VHE).

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

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

La conformación de la batería secundaria de litio de la presente invención no está particularmente limitada, sino que puede usarse un tipo cilíndrico que usa una lata, un tipo prismático, un tipo de bolsa, o un tipo de botón.

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

Más adelante en el presente documento, se describirá con detalle la presente invención, según ejemplos específicos.

Modo de llevar a cabo la invención

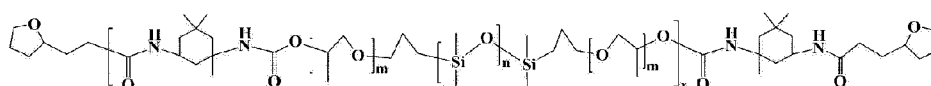
<Ejemplos>

Ejemplo 1.

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso)

Se preparó un total del 100 % en peso de una disolución de electrolito no acuoso mezclando LiPF_6 1,2 M, el 0,5 % en peso de un oligómero representado por la siguiente fórmula 1A (M_w : 6.000 g/mol, $m=1$, $n=1$, $x=10$), el 0,5 % en peso de VEC (carbonato de vinil-etileno), el 4 % en peso de PS (1, 3-propano-sultona), el 7 % en peso de FEC (carbonato de fluoroetileno), el 2 % en peso de SN (succinonitrilo), el 3 % en peso de HCN (1,3,6-hexanotricarbonitrilo), el 0,1 % en peso de DCC (N,N'-diciclohexilcarbodiimida), el 0,5 % en peso de LiBOB, el 0,5 % en peso de LiODFB, y un disolvente orgánico como el resto. En este caso, se usó un disolvente orgánico no acuoso mixto que contenía carbonato de etileno (EC): carbonato de propileno (PC): propionato de etilo (EP): propionato de propilo (PP) en una razón en volumen de 20:10:20:50 como disolvente orgánico.

[Fórmula 1A]



(Preparación de batería secundaria de litio)

Se añadieron LiCoO_2 como material activo de electrodo positivo, negro de carbono, y poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) en una razón en peso de 94:3:3 a N-metil-2-pirrolidona (NMP), como disolvente, para preparar una suspensión de mezcla de electrodo positivo. Se recubrió una película delgada de aluminio (Al) de aproximadamente 20 μm de grosor, como colector de electrodo positivo, con la suspensión de mezcla de electrodo positivo, se secó y se prensó con rodillos para preparar un electrodo positivo.

Se añadieron grafito como material activo de electrodo negativo, PVDF, y negro de carbono en una razón en peso de 96:3:1 a NMP, como disolvente, para preparar una suspensión de mezcla de electrodo negativo. Se recubrió una película delgada de cobre (Cu) de 10 μm de grosor, como colector de electrodo negativo, con la suspensión de

mezcla de electrodo negativo, se secó y se prensó con rodillos para preparar un electrodo negativo.

Se preparó un conjunto de electrodos apilando secuencialmente el electrodo positivo, un separador formado por tres capas de polipropileno/poliétileno/polipropileno (PP/PE/PP), y el electrodo negativo, y se inyectaron 5 ml de la disolución de electrolito no acuoso preparada previamente en el conjunto de electrodos 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 cambió la cantidad del oligómero representado por la fórmula 1A al 1 % en peso durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso en el ejemplo 1.

Ejemplo 3.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto que no se añadió LiBOB y se cambió la cantidad de LiODFB al 1 % en peso durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso en el ejemplo 2.

Ejemplo 4.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto que se añadió LiDFOP, en lugar de LiBOB, durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso en el ejemplo 2.

Ejemplo 5.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto que se añadió LiBF₄, en lugar de LiBOB, durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso en el ejemplo 2.

Ejemplo 6.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto que se añadió LiDFP, en lugar de LiBOB, durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso en el ejemplo 2.

Ejemplo 7.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto que no se añadió LiBOB durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso en el ejemplo 2.

Ejemplo 8.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 7, excepto que se añadió DCB (dicianobuteno), en lugar de HTCEN, durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso en el ejemplo 7.

Ejemplo 9.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 7, excepto que se añadió ADN (adiponitrilo), en lugar de HTCEN, durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso en el ejemplo 7.

Ejemplo 10.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 7, excepto que se añadió DCB (dicianobuteno), en lugar de SN, durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso en el ejemplo 7.

Ejemplo 11.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 10, excepto que se cambiaron la cantidad de DCB y la cantidad de HTCEN al 1 % en peso y al 1,5 % en peso, respectivamente, durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso en el ejemplo 10.

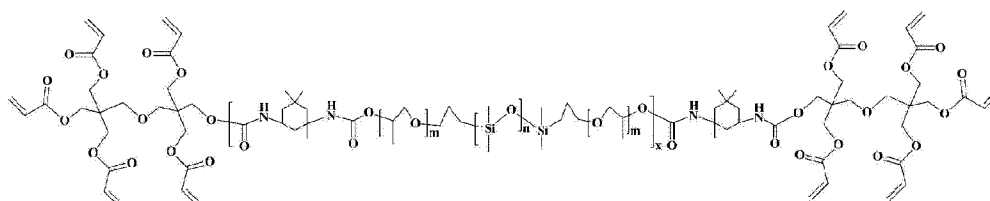
Ejemplo comparativo 1.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que no se añadió el oligómero representado por la fórmula 1A y no se añadió LiBOB durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso en el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 2.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto que se usó un oligómero representado por la siguiente fórmula B (M_w : 6.500 g/mol, $m=1$, $n=1$, $x=10$), en lugar del oligómero representado por la fórmula 1A, y no se añadió LiBOB durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso en el ejemplo 2.

[Fórmula B]

Ejemplo comparativo 3.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 7, excepto que no se añadió el oligómero representado por la fórmula 1A y no se añadieron SN y HTCN durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso en el ejemplo 7.

Ejemplo comparativo 4.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 7, excepto que no se añadió el oligómero representado por la fórmula 1A durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso en el ejemplo 7.

Ejemplo comparativo 5.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 7, excepto que se usó el oligómero representado por la fórmula B (M_w : 6.500 g/mol, $m=1$, $n=1$, $x=10$), en lugar del oligómero representado por la fórmula 1A, durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso en el ejemplo 7.

<Ejemplos experimentales>Ejemplo experimental 1: Medición de la capacidad inicial y evaluación de las características de vida útil (a alta temperatura)

Después de realizar un proceso de activación (formación) a una tasa de 0,2 C y 25 °C en cada una de las baterías secundarias de litio de los ejemplos y los ejemplos comparativos, se retiró el gas en cada batería a través de un proceso de desgasificación, se cargó cada batería secundaria de litio que tenía el gas retirado de la misma a una tasa de 0,7 C hasta 4,45 V en condiciones de corriente constante/tensión constante (CC/CV) a una temperatura de 45 °C, se cargó el punto de corte a 0,05 C y se descargó a una corriente constante de una tasa de 0,5 C hasta 3,0 V.

Se estableció el rendimiento de la carga/descarga una vez como un ciclo, y se midió la capacidad de descarga en un estado inicial (1 ciclo) y se enumera como capacidad inicial en la tabla 1 a continuación. Además, después de 300 ciclos, se midió la retención de capacidad con relación a la capacidad de descarga inicial y se enumera en la tabla 1 a continuación. Se realizó el proceso de carga/descarga usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE Solution).

Ejemplo experimental 2: Evaluación de seguridad térmica

Se realizó una prueba de evaluación en caja caliente en la que se calentó cada una de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos y los ejemplos comparativos en un estado completamente cargado, en un estado de carga (SOC) del 100 %, hasta 140 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y luego se dejó en reposo durante una hora para confirmar si se producía la ignición de la batería o no.

Los resultados de la misma se enumeran en la tabla 1 a continuación, un caso, en el que se produjo la ignición de la batería, se indicó como "NO PASA", y un caso, en el que no se produjo la ignición de la batería, se indicó como "PASA".

[Tabla 1]

	Oligómero		Aditivo		Ejemplo experimental 1		Ejemplo experimental 2
	Estructura	Cantidad en disolución de electrolito (% en peso)	A base de sal de litio (cantidad)	A base de nitrilo (cantidad)	Capacidad de descarga inicial (mAh)	Retención de capacidad a alta temperatura: (%)	Evaluación de seguridad térmica
Ejemplo 1	Fórmula 1A	0,5	LiODFB (0,5)/LiBOB (0,5)	SN (2)/ HTC� (3)	4,440	93	PASA
Ejemplo 2	Fórmula 1A	1	LiODFB (0,5)/LiBOB (0,5)	SN (2)/ HTC� (3)	4,434	93	PASA
Ejemplo 3	Fórmula 1A	1	LiODFB (1)	SN (2)/ HTC� (3)	4,427	89	PASA
Ejemplo 4	Fórmula 1A	1	LiODFB (0,5)/LiDFOF (0,5)	SN (2)/ HTC� (3)	4,430	91	PASA
Ejemplo 5	Fórmula 1A	1	LiODFB (0,5)/LiBF ₄ (0,5)	SN (2)/ HTC� (3)	4,431	90	PASA
Ejemplo 6	Fórmula 1A	1	LiODFB (0,5)/LiDFOF (0,5)	SN (2)/ HTC� (3)	4,430	90	PASA
Ejemplo 7	Fórmula 1A	1	LiODFB (0,5)	SN (2)/ HTC� (3)	4,379	83	PASA
Ejemplo 8	Fórmula 1A	1	LiODFB (0,5)	SN (2)/ DCB (3)	4,381	86	PASA
Ejemplo 9	Fórmula 1A	1	LiODFB (0,5)	SN (2)/ AND (3)	4,377	84	PASA
Ejemplo 10	Fórmula 1A	1	LiODFB (0,5)	DCB (2)/ HTC� (3)	4,396	90	PASA
Ejemplo 11	Fórmula 1A	1	LiODFB (0,5)	DCB (1)/ HTC� (1,5)	4,401	89	PASA
Ejemplo comparativo 1	-	-	LiODFB (0,5)	SN (2)/ HTC� (3)	4,421	78	NO PASA
Ejemplo comparativo 2	Fórmula B	1	LiODFB (0,5)	SN (2)/ HTC� (3)	4,298	81	PASA
Ejemplo comparativo 3	-	-	LiODFB (0,5)	-	4,376	61	NO PASA
Ejemplo comparativo 4	-	-	LiODFB (0,5)	SN (2)/ HTC� (3)	4,421	78	NO PASA
Ejemplo comparativo 5	Fórmula B	1	LiODFB (0,5)	SN (2)/ HTC� (3)	4,298	81	PASA

Según los resultados de la tabla 1, puede confirmarse que las baterías de los ejemplos 1 a 11 que incluían el oligómero representado por la fórmula 1 de la presente invención en la disolución de electrolito fueron mejores en cuanto a capacidad inicial, vida útil, y seguridad térmica que las baterías de los ejemplos comparativos 1 a 5 que no incluyeron el oligómero representado por la fórmula 1 de la presente invención.

Específicamente, se halló que los ejemplos comparativos 1, 3, y 4 sin usar el oligómero y los ejemplos comparativos 2 y 5 usando el oligómero con un grupo terminal modificado en la fórmula 1 de la presente invención tenían todos capacidad inicial y retención de capacidad más deficientes que los ejemplos 1 a 11. Particularmente, con respecto a los ejemplos comparativos 1, 3, y 4 en los que no se usó el oligómero en absoluto, puede confirmarse que las retenciones de capacidad no fueron sólo menores del 80 %, sino que también fueron vulnerables al calor para no pasar la evaluación de estabilidad térmica.

Además, con respecto a los ejemplos comparativos 2 y 5 que usan el oligómero de la fórmula B, puede confirmarse que se redujeron las capacidades iniciales en comparación con las del ejemplo comparativo 1 en el que no se añadió el oligómero en absoluto. Es decir, puede entenderse que pueden reducirse las capacidades iniciales cuando no se siguió una estructura de grupo terminal de la fórmula 1 de la presente invención.

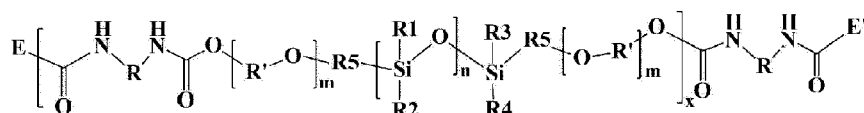
Además, cuando se comparan el ejemplo 2 y el ejemplo 3 que se realizaron en las mismas condiciones excepto por el aditivo a base de sal de litio, puede entenderse que el ejemplo 2, en el que se mezclaron dos clases de aditivos a base de sal de litio aunque la cantidad total de los aditivos a base de sal de litio era la misma, tenía mejores características de capacidad inicial y vida útil que el ejemplo 3.

5 Además, puede confirmarse que el ejemplo 2 que usa una combinación de LiODFB y LiBOB mostró las mejores características de vida útil entre los ejemplos 2 y 4 a 6 en los que se mezclaron las dos clases de aditivos a base de sal de litio.

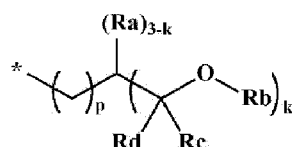
10 Según el hecho de que las capacidades iniciales y las retenciones de capacidad de los ejemplos 10 y 11 fueron las mejores entre los ejemplos 7 a 11 en los que las condiciones del oligómero y el aditivo a base de sal de litio fueron las mismas, puede entenderse que una combinación de DCB y HTC� entre los aditivos a base de nitrilo fue la más eficaz para mejorar la capacidad y vida útil de la batería.

15

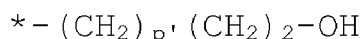
- [Fórmula 1]



[Fórmula 2]



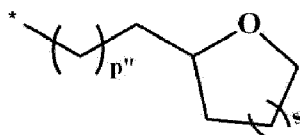
[Fórmula 2-1]



en la que, en la fórmula 2-1,

p' es un número de repetición, en la que p' es un número entero de 0 a 4,

[Fórmula 2-2]



en la que, en la fórmula 2-2,

p'' y s son números de repetición,

en la que p'' es un número entero de 0 a 4, y

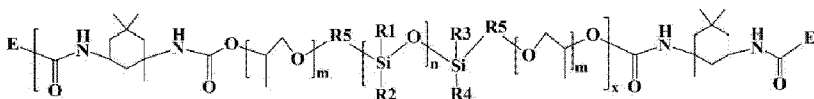
s es 1 ó 2.

3. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que, en la fórmula 1, el grupo hidrocarbonado alifático de R se selecciona de un grupo alquileo no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un grupo cicloalquileo no sustituido o sustituido que tiene de 4 a 20 átomos de carbono; un grupo heterocicloalquileo no sustituido o sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono; un grupo alquenileo no sustituido o sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono; y un grupo alquinileo no sustituido o sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, y

el grupo hidrocarbonado aromático de R se selecciona de un grupo arileno no sustituido o sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono; y un grupo heteroarileno no sustituido o sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono.

4. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que la fórmula 1 está representada por la fórmula 1-1:

[Fórmula 1-1]



en la que, en la fórmula 1-1,

R, R1 a R5, E, E', n, m, y x son iguales a lo definido en la fórmula 1.

5. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que la cantidad del oligómero está en un intervalo del 0,1 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

6. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, que comprende además al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en un aditivo a base de sal de litio y un aditivo a base de nitrilo.

7. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 6, en la que el aditivo a base de sal de litio es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en tetrafluoroborato de litio, bis(oxalato)borato de litio, difluoro(oxalato)borato de litio, difluorofosfato de litio, y difluoro-bis(oxalato)fosfato de litio, y

la sal de litio es diferente del aditivo a base de sal de litio.

8. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 6, en la que la cantidad del aditivo a base de sal de litio está en un intervalo del 0,05 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.
- 5 9. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, que comprende además difluoro(oxalato)borato de litio y bis(oxalato)borato de litio.
- 10 10. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 9, en la que la razón en peso del difluoro(oxalato)borato de litio con respecto al bis(oxalato)borato de litio está en un intervalo de 10:90 a 90:10.
- 15 11. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 6, en la que el aditivo a base de nitrilo es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en succinonitrilo, adiponitrilo, sebaconitrilo, dicianobuteno, hexanotricarbonitrilo, 1,2,3-tris(2-cianoetoxi)propano, y bis(propionitrilo)éter de etilenglicol.
- 20 12. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 6, en la que la cantidad del aditivo a base de nitrilo está en un intervalo del 0,05 % en peso al 10 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.
- 25 13. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, que comprende además dicianobuteno y hexanotricarbonitrilo.
14. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 13, en la que la razón en peso del dicianobuteno con respecto al hexanotricarbonitrilo está en un intervalo de 10:90 a 90:10.
- 30 15. 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
35 la disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1.