

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 980**

51 Int. Cl.:

**H01M 10/0567** (2010.01)

**H01M 10/052** (2010.01)

**H01M 4/525** (2010.01)

**H01M 4/505** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.11.2020 PCT/KR2020/017099**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.06.2021 WO21112501**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2020 E 20895096 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2024 EP 4037053**

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

30 Prioridad:

**05.12.2019 KR 20190160560**

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

**19.11.2024**

73 Titular/es:

**LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.0%)  
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu  
Seoul 07335, KR**

72 Inventor/es:

**LEE, HYUN YEONG;  
KIM, HYUN SEUNG;  
LEE, CHUL HAENG y  
LIM, YOUNG MIN**

74 Agente/Representante:

**QUIRÓS MARÍN, María**

ES 2 987 980 T3

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

## DESCRIPCIÓN

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

### 5 **Campo técnico**

#### Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

10 Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de patente coreana n.º 10-2019-0160560, presentada el 5 de diciembre de 2019.

#### 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 el mismo.

### **Antecedentes de la técnica**

20 En línea con un aumento gradual en dependencia de la energía eléctrica en la sociedad moderna, la energía renovable capaz de aumentar la producción sin provocar problemas ambientales ha surgido como un sistema de generación de energía de nueva generación. Isheunesu P. *et al.*, Current Applied Physics, vol. 20, 2019, 122-131, divulga sales zwitteriónicas basadas en benzotriazol como aditivo de electrolito para baterías de iones de litio. El documento WO 2006017898A1 divulga una composición de electrolito para una batería secundaria de litio que comprende una sal zwitteriónica.

25 Dado que la energía renovable presenta características de generación de energía intermitente, esencialmente se requiere un dispositivo de almacenamiento de energía de gran capacidad capaz de suministrar energía de manera estable. Una batería de iones de litio se encuentra en el foco como dispositivo que presenta la mayor densidad de energía que actualmente se comercializa entre los dispositivos de almacenamiento de energía.

30 La batería de iones de litio está compuesta por un electrodo positivo que incluye un óxido de metal de transición que contiene litio como material activo de electrodo positivo, un electrodo negativo capaz de almacenar el litio, una disolución de electrolito que incluye un disolvente orgánico que contiene una sal de litio, y un separador.

35 Con respecto al electrodo positivo, la energía se almacena a través de una reacción rédox del metal de transición, en la que esto da como resultado el hecho de que el metal de transición debe incluirse esencialmente en un material de electrodo positivo.

40 Se produce una reducción del rendimiento de la batería a medida que el material activo de electrodo positivo se colapsa estructuralmente durante la carga y descarga repetidas. Es decir, los iones metálicos, que se han disueltos a partir de una superficie del electrodo positivo por colapso estructural del electrodo positivo, se electrodepositan sobre el electrodo negativo para degradar el rendimiento de la batería. Este fenómeno de degradación del rendimiento de la batería tiende a aumentar adicionalmente cuando aumenta un potencial del electrodo positivo o cuando la batería se expone a altas temperaturas.

45 Con el fin de controlar un comportamiento de degradación de este tipo, se ha realizado investigación para aplicar un aditivo que forme una película sobre el electrodo positivo y, además, está realizándose investigación para suprimir la electrodeposición del metal de transición disuelto sobre el electrodo negativo o la aparición de sustitución de iones.

### 50 **Divulgación de la invención**

#### **Problema técnico**

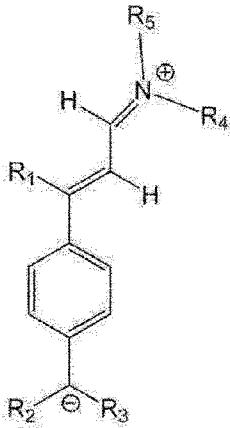
55 Un aspecto de la presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que incluye un aditivo capaz de formar un complejo con iones de metal de transición disueltos a partir de un electrodo positivo.

60 Otro aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio en la que se mejoran las características de carga y descarga a alta tasa garantizando un rendimiento a alta temperatura al incluir la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio.

#### **Solución técnica**

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

[Fórmula 1]



5

en la que, en la fórmula 1,

R<sub>1</sub> a R<sub>5</sub> son, cada uno independientemente, hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, o -CN, en la que al menos uno de R<sub>1</sub> a R<sub>5</sub> es un grupo -CN.

10

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

15

### Efectos ventajosos

Un compuesto representado por la fórmula 1, que se incluye en una disolución de electrolito no acuoso de la presente invención, es un compuesto que tiene una estructura de zwitterión, una molécula neutra con cargas eléctricas positivas y negativas en una molécula, en la que puede mejorarse adicionalmente la conductividad iónica de la disolución de electrolito no acuoso por el zwitterión. Además, el compuesto representado por la fórmula 1 puede formar una película estable sobre un electrodo negativo por un doble enlace contenido en su estructura molecular y puede formar un complejo con iones de metal de transición disueltos a partir de un electrodo positivo de una batería secundaria de litio por al menos un grupo ciano contenido en la estructura molecular. Por tanto, el compuesto representado por la fórmula 1 puede suprimir la sustitución de iones o la electrodeposición de los iones de metal de transición sobre el electrodo negativo. Tal como se describió anteriormente, el compuesto representado por la fórmula 1, que se incluye como aditivo, puede descomponerse antes de un disolvente orgánico para formar una película sobre una superficie del electrodo negativo y puede reducir una concentración de materia extraña metálica en la disolución de electrolito. Por tanto, dado que la disolución de electrolito no acuoso puede suprimir una reacción de descomposición continua, puede lograrse una batería secundaria de litio que tiene características de carga y descarga mejoradas.

30

### Breve descripción de los dibujos

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

35

La figura 1 es un gráfico que ilustra los resultados de la evaluación de electrodeposición de iones metálicos (Co) de las disoluciones de electrolito no acuoso según el ejemplo experimental 1;

40

la figura 2 es un gráfico que ilustra los resultados de la medición de tensión de inicio de descomposición de las disoluciones de electrolito no acuoso del ejemplo y el ejemplo comparativo según el ejemplo experimental 2;

45

la figura 3 es un gráfico que ilustra los resultados de la evaluación de características de salida a temperatura ambiente de las baterías secundarias de litio del ejemplo y el ejemplo comparativo según el ejemplo experimental 5; y

50

la figura 4 es un gráfico que ilustra los resultados de la evaluación de características de salida a temperatura ambiente de las baterías secundarias de litio del ejemplo y el ejemplo comparativo según el ejemplo experimental 5.

**Modo de llevar a cabo la invención**

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

Se entenderá que las expresiones o los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como el significado definido en diccionarios de uso habitual, y se entenderá además que debe interpretarse que las expresiones o los términos tienen un significado que es compatible con su significado en el contexto de la técnica relevante y la idea técnica de la invención, basándose en el principio de que un inventor puede definir apropiadamente el significado de las expresiones o los términos para explicar mejor la invención.

Convencionalmente, los metales de transición se disuelven fácilmente a partir de un electrodo positivo en una disolución de electrolito debido a (i) un ácido generado por una reacción secundaria entre el electrodo positivo y la disolución de electrolito o un ácido (por ejemplo, ácido fluorhídrico (HF)) formado por hidrólisis y descomposición térmica de una sal de litio, o (ii) una variación estructural del electrodo positivo según la carga y descarga repetidas, y los iones de metal de transición disueltos se redepositan sobre el electrodo positivo para ser una causa de aumento de la resistencia del electrodo positivo. Además, dado que los metales de transición que se mueven hacia un electrodo negativo a través de la disolución de electrolito se electrodepositan sobre el electrodo negativo para autodescargar el electrodo negativo y destruir una interfase sólido-electrolito (SEI) que proporciona capacidad de pasivación al electrodo negativo, se aumenta la resistencia interfacial del electrodo negativo al fomentar una reacción de descomposición adicional de la disolución de electrolito. Dado que esta serie de reacciones reduce una cantidad de iones de litio disponibles en una batería secundaria, no sólo conduce a la degradación de la capacidad de la batería secundaria, sino que también va acompañada de una reacción de descomposición de la disolución de electrolito y, por tanto, se aumenta la resistencia de la batería secundaria.

Además, en un caso en el que se incluye materia extraña metálica en el electrodo cuando se prepara el electrodo, la materia extraña metálica provoca un cortocircuito interno de la batería secundaria mientras se electrodeposita sobre una superficie del electrodo negativo durante la carga inicial para crecer en forma de dendritas. Un fenómeno de este tipo se convierte en la causa principal de fallo a baja tensión.

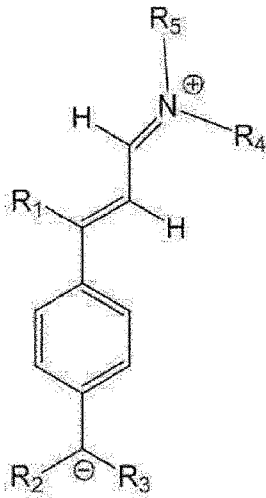
La presente invención tiene como objetivo proporcionar una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, que incluya un aditivo que no sólo pueda formar una película robusta sobre la superficie del electrodo negativo a través de descomposición antes de un disolvente orgánico, sino que también pueda impedir la electrodeposición de iones metálicos sobre el electrodo negativo al formar un complejo con los iones metálicos o la materia extraña metálica, una causa de degradación y comportamiento de fallo tal como se describió anteriormente, y una batería secundaria de litio en la que se mejoren las características de carga y descarga a alta tasa a alta temperatura al incluir la misma.

**Disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio**

Según una realización, la presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que incluye:

una sal de litio, un disolvente orgánico, y un compuesto representado por la fórmula 1 como aditivo.

[Fórmula 1]



5 En la fórmula 1,

R<sub>1</sub> a R<sub>5</sub> son, cada uno independientemente, hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, o -CN, en la que al menos uno de R<sub>1</sub> a R<sub>5</sub> puede ser un grupo -CN.

10 (1) Sal de litio

En primer lugar, en la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención, como sal de litio puede usarse sin limitación cualquier sal de litio normalmente usada en una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio, y, por ejemplo, la sal de litio puede incluir Li<sup>+</sup> como catión, y puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub><sup>-</sup>, AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, (FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, BF<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>, BC<sub>4</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup>, PF<sub>4</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PF<sub>4</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>3</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>PF<sub>2</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>5</sub>PF<sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>6</sub>P<sup>-</sup>, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO<sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> y SCN<sup>-</sup> como anión.

20 Específicamente, la sal de litio puede incluir un único material seleccionado del grupo que consiste en LiCl, LiBr, LiI, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, LiAlO<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiFSI (bis(fluorosulfonyl)imiduro de litio, LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>), LiBETI (bis(perfluoroetanosulfonyl)imiduro de litio, LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), y LiTFSI (bis(trifluorometanosulfonyl)imiduro de litio, LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), o una mezcla de dos o más de los mismos. Además de ellos, puede usarse sin limitación cualquier sal de litio habitualmente usada en una disolución de electrolito de una batería secundaria de litio.

30 La sal de litio puede cambiarse apropiadamente en un intervalo que puede usarse normalmente, pero puede incluirse en una concentración de 0,8 M a 4,0 M, por ejemplo, de 1,0 M a 3,0 M, en la disolución de electrolito para obtener un efecto óptimo de formación de una película para impedir la corrosión de una superficie de un electrodo.

Si la concentración de la sal de litio es menor de 0,8 M, un efecto de mejora de la salida a baja temperatura de la batería secundaria de litio y de mejora de las características de ciclo durante el almacenamiento a alta temperatura es insignificante, y si la concentración de la sal de litio es mayor de 4,0 M, puede reducirse la impregnabilidad de la disolución de electrolito debido a un aumento de la viscosidad de la disolución de electrolito no acuoso.

35 (2) Disolvente orgánico

En la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la presente memoria descriptiva, el disolvente orgánico puede incluir un disolvente orgánico basado en carbonato cíclico, un disolvente orgánico basado en carbonato lineal, o un disolvente orgánico no acuoso mixto de los mismos.

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

Además, el disolvente orgánico basado en carbonato lineal es un disolvente orgánico que tiene baja viscosidad y baja permitividad, en el que ejemplos típicos del disolvente orgánico basado en carbonato lineal pueden ser al menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo, carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de metilpropilo, y carbonato de etilpropilo, y el disolvente orgánico basado en carbonato lineal puede incluir específicamente carbonato de etilmetilo (EMC).

Con el fin de preparar una disolución de electrolito que tenga alta conductividad iónica, como disolvente orgánico puede usarse un disolvente orgánico mixto del disolvente orgánico basado en carbonato cíclico y el disolvente orgánico basado en carbonato lineal.

Además, el disolvente orgánico puede incluir además un disolvente orgánico basado en éster lineal y/o un disolvente orgánico basado en éster cíclico además del disolvente orgánico basado en carbonato cíclico y/o el disolvente orgánico basado en carbonato lineal.

Ejemplos específicos del disolvente orgánico basado en éster lineal pueden ser al menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo, y propionato de butilo.

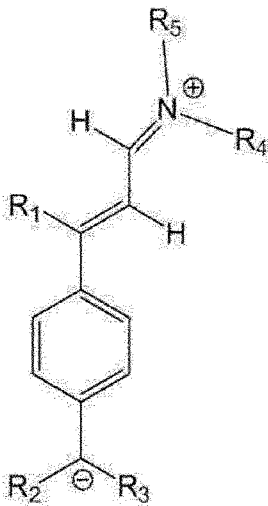
Además, el disolvente orgánico basado en éster cíclico puede incluir al menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en  $\gamma$ -butirolactona,  $\gamma$ -valerolactona,  $\gamma$ -caprolactona,  $\sigma$ -valerolactona, y  $\epsilon$ -caprolactona.

El disolvente orgánico puede usarse añadiendo un disolvente orgánico normalmente usado en una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio sin limitación, si es necesario. Por ejemplo, el disolvente orgánico puede incluir además al menos un disolvente orgánico seleccionado de un disolvente orgánico basado en éter, un disolvente orgánico basado en amida, y un disolvente orgánico basado en nitrilo.

(3) Aditivo

La disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención puede incluir un compuesto representado por la siguiente fórmula 1 como aditivo.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1,

R<sub>1</sub> a R<sub>5</sub> son, cada uno independientemente, hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, o -CN, en la que al menos uno de R<sub>1</sub> a R<sub>5</sub> puede ser un grupo -CN.

Además, en la fórmula 1, R<sub>1</sub> a R<sub>5</sub> son, cada uno independientemente, hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, o -CN, en la que al menos uno de R<sub>1</sub> a R<sub>5</sub> puede ser un grupo -CN.

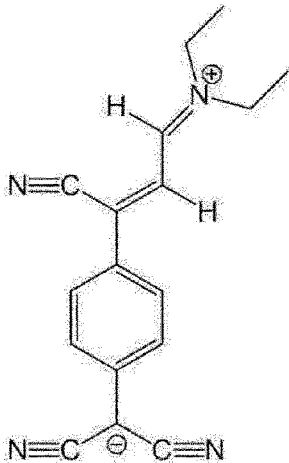
Específicamente, en la fórmula 1, R<sub>1</sub> es -CN, y R<sub>2</sub> a R<sub>5</sub> son, cada uno independientemente, hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, o -CN, en la que al menos uno de R<sub>2</sub> a R<sub>5</sub> puede ser un grupo -CN.

Más específicamente, en la fórmula 1, R<sub>1</sub> es -CN, y R<sub>2</sub> a R<sub>5</sub> son, cada uno independientemente, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 3 átomos de carbono o -CN, en la que al menos uno de R<sub>2</sub> a R<sub>5</sub> puede ser un grupo -CN.

5 Más específicamente, en la fórmula 1, R<sub>1</sub> puede ser -CN, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> pueden ser, cada uno, -CN, y R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> pueden ser, cada uno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.

Preferiblemente, el compuesto representado por la fórmula 1 puede ser un compuesto representado por la siguiente fórmula 1a, por ejemplo, una sal interna de N-[3-ciano-3-[4-(dicianometil)fenil]-2-propeniliden]-N-etil-etaniminio.

10 [Fórmula 1a]



15 El compuesto representado por la fórmula 1, que se incluye como aditivo de disolución de electrolito en la presente invención, es un compuesto que tiene una estructura de zwitterión, una molécula neutra con cargas eléctricas positivas y negativas en una molécula. Por tanto, con respecto a la disolución de electrolito no acuoso que incluye el compuesto, puede mejorarse adicionalmente la conductividad iónica por el zwitterión del compuesto representado por la fórmula 1. Además, puede formarse una película estable sobre el electrodo negativo debido a un doble enlace contenido en la molécula.

20 Particularmente, el compuesto representado por la fórmula 1 contiene al menos un grupo ciano, así como el zwitterión, en la molécula, en el que el grupo ciano puede suprimir la sustitución de iones o la electrodeposición de los iones metálicos sobre el electrodo negativo al formar un complejo con los iones de metal de transición disueltos a partir del electrodo positivo de la batería secundaria de litio. Por consiguiente, dado que la disolución de electrolito no acuoso que incluye el compuesto como aditivo puede formar una película sobre la superficie del electrodo negativo a través de descomposición antes del disolvente orgánico y puede reducir una concentración de materia extraña metálica en la disolución de electrolito, puede suprimirse una reacción de descomposición continua de la disolución de electrolito no acuoso. Por tanto, si se incluye la disolución de electrolito no acuoso que incluye el compuesto representado por la fórmula 1, puede lograrse una batería secundaria de litio que tiene características de carga y descarga a alta tasa mejoradas.

35 El compuesto de la fórmula 1 puede incluirse en una cantidad del 0,05 % en peso al 1 % en peso, por ejemplo, del 0,1 % en peso al 1 % en peso, basada en un peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

40 En un caso en el que el compuesto representado por la fórmula 1 se incluya en una cantidad dentro del intervalo anterior, puede prepararse una batería secundaria que tiene un rendimiento global más mejorado. Por ejemplo, en el caso de que el compuesto representado por la fórmula 1 se incluya en una cantidad del 0,05 % en peso al 1 % en peso, puede retirar los iones metálicos al formar un complejo con los iones metálicos y puede formar simultáneamente una película robusta sobre la superficie del electrodo positivo mientras que suprime desventajas tales como una reacción secundaria provocada por el aditivo, una reducción de la capacidad y un aumento de la resistencia, tanto como sea posible. Si la cantidad del compuesto representado por la fórmula 1 incluido es mayor del 1 % en peso, dado que no sólo se reduce la capacidad inicial, sino que también se reduce la solubilidad del aditivo en el disolvente orgánico no acuoso, pueden aumentar la reacción secundaria provocada por el aditivo y la resistencia. Por ejemplo, dado que el compuesto representado por la fórmula 1 en la disolución de electrolito no acuoso tiene baja solubilidad en el disolvente orgánico no acuoso, no se disuelve, sino que permanece y provoca la reacción secundaria si se incluye en una cantidad mayor del 1 % en peso en la disolución de electrolito no acuoso y, por tanto, no es fácil de lograr una batería secundaria que tenga propiedades físicas estables.

50 Batería secundaria de litio

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

5 Específicamente, la batería secundaria de litio de la presente invención puede prepararse formando un conjunto de electrodo, en el que se apilan secuencialmente un electrodo positivo, un electrodo negativo, y un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, alojando el conjunto de electrodo en una carcasa de batería, y luego inyectando la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención. Puede usarse un método típico conocido en la técnica como método de preparación de la batería secundaria de litio de la presente invención.

10 El electrodo positivo, el electrodo negativo, y el separador, que constituyen la batería secundaria de litio de la presente invención, son tal como se describen a continuación.

(1) Electrodo positivo

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

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

25 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 incluir específicamente un óxido de metal compuesto de litio que incluye litio y al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en níquel (Ni), cobalto (Co), manganeso (Mn), hierro (Fe), y aluminio (Al).

30 Más específicamente, el óxido de metal compuesto de litio puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en óxido basado en litio-manganeso (por ejemplo,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , etc.), óxido basado en litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo,  $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$  (donde  $0 < p < 1$ ,  $0 < q < 1$ ,  $0 < r1 < 1$ , y  $p+q+r1=1$ )), y óxido de litio-níquel-cobalto-metal de transición (M) (por ejemplo,  $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{M}_{s2})\text{O}_2$  (donde M se selecciona del grupo que consiste en aluminio (Al), hierro (Fe), vanadio (V), cromo (Cr), titanio (Ti), tántalo (Ta), magnesio (Mg), y molibdeno (Mo), y  $p2$ ,  $q2$ ,  $r3$ , y  $S2$  son las fracciones atómicas de cada elemento independiente, en el que  $0 < p2 < 1$ ,  $0 < q2 < 1$ ,  $0 < r3 < 1$ ,  $0 < S2 < 1$ , y  $p2+q2+r3+S2=1$ )). Específicamente, el óxido de metal compuesto de litio puede incluir al menos uno seleccionado de  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ , y  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$  (NCMA). Más específicamente, el óxido de metal compuesto de litio puede usarse mezclando  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$  (NCMA). Particularmente, en un caso en el que el aditivo de la presente invención se use junto con un electrodo positivo que incluye al menos uno del óxido basado en litio-manganeso y/o el óxido de litio-níquel-cobalto-metal de transición (M) en el que se produce más fácilmente la disolución del metal de transición a partir del electrodo positivo que a partir del óxido basado en litio-níquel-manganeso-cobalto, puede lograrse un mejor efecto de supresión de la disolución del metal para mejorar la capacidad inicial.

45 Además, el óxido de metal compuesto de litio puede incluir además al menos uno seleccionado de óxido basado en litio-cobalto (por ejemplo,  $\text{LiCoO}_2$ , etc.), óxido basado en litio-níquel (por ejemplo,  $\text{LiNiO}_2$ , etc.), óxido basado en litio-níquel-manganeso (por ejemplo,  $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$  (donde  $0 < Y < 1$ ),  $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$  (donde  $0 < Z < 2$ )), óxido basado en litio-níquel-cobalto (por ejemplo,  $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Co}_{Y1}\text{O}_2$  (donde  $0 < Y1 < 1$ )), óxido basado en litio-manganeso-cobalto (por ejemplo,  $\text{LiCo}_{1-Y2}\text{Mn}_{Y2}\text{O}_2$  (donde  $0 < Y2 < 1$ ) o  $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Co}_{Z1}\text{O}_4$  (donde  $0 < Z1 < 2$ )), 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  $p1+q1+r2=2$ ). Específicamente, el óxido de metal compuesto de litio puede incluir  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ , u óxido de litio-níquel-cobalto-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 debido al control del tipo y la razón de contenido de los elementos que constituyen el óxido de metal compuesto de litio, puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos.

55 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, basada en un peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo. En un caso en el que la cantidad del material activo de electrodo positivo sea del 80 % en peso o menos, dado que se reduce la densidad de energía, puede reducirse la capacidad.

60 El aglutinante es un componente que ayuda en la unión entre el material activo y el agente conductor y en la unión con el colector de corriente, en el que el aglutinante se añade habitualmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basada en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo. Ejemplos del aglutinante pueden ser un aglutinante basado en resina fluorada que incluye poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) o politetrafluoroetileno (PTFE); un aglutinante basado en caucho que incluye un caucho de estireno-butadieno (SBR), un caucho de acrilonitrilo-butadieno, o un caucho de estireno-isopreno; un aglutinante basado en celulosa que

incluye carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, o celulosa regenerada; un aglutinante basado en polialcohol que incluye poli(alcohol vinílico); un aglutinante basado en poliolefina que incluye polietileno o polipropileno; un aglutinante basado en poliimida; un aglutinante basado en poliéster; y un aglutinante basado en silano.

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

10 Como ejemplo típico del agente conductor, puede usarse un material conductor, tal como: polvo de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, o negro térmico; polvo de grafito tal como grafito natural con una estructura cristalina bien desarrollada, grafito artificial, o grafito; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras metálicas; polvo conductor tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio, y polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno.

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

25 (2) Electrodo negativo

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

30 El colector de electrodo negativo tiene generalmente un grosor de 3  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$ . El colector de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería secundaria, y, por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, cobre o acero inoxidable que se trata en su superficie 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 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 lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de material textil no tejido, y similares.

35 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 iones de litio de manera reversible, 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.

40 Como material de carbono capaz de intercalar/desintercalar iones de litio de manera reversible, puede usarse un material activo de electrodo negativo basado en carbono generalmente usado en una batería secundaria de iones de litio sin particular limitación, y, como ejemplo típico, puede usarse carbono cristalino, carbono amorfo, o ambos de los mismos. Ejemplos del carbono cristalino 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 sintetizado a baja temperatura) o carbono duro, carburo de brea de mesofase, y coques cocidos.

45 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.

50 Como óxido compuesto metálico puede usarse uno seleccionado del grupo que consiste en  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{WO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), y  $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ , (Me: manganeso (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;  $0 < x \leq 1$ ;  $1 \leq y \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 8$ ).

55 El material, que puede estar dopado y no dopado con litio, puede incluir Si,  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ ), 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,  $\text{SnO}_2$ , 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<sub>2</sub> 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, tungsteno (W), seaborgio (Sg), tecnecio (Tc), renio (Re), bohrio (Bh), Fe, Pb, rutenio (Ru), osmio (Os), hassio (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.

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

El material activo de electrodo negativo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso basada en un peso total del contenido de sólidos en la suspensión 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, en el que el aglutinante se añade habitualmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basada en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo negativo. Ejemplos del aglutinante pueden ser un aglutinante basado en resina fluorada que incluye poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) o politetrafluoroetileno (PTFE); un aglutinante basado en caucho que incluye un caucho de estireno-butadieno (SBR), un caucho de acrilonitrilo-butadieno, o un caucho de estireno-isopreno; un aglutinante basado en celulosa que incluye carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, o celulosa regenerada; un aglutinante basado en polialcohol que incluye poli(alcohol vinílico); un aglutinante basado en poliolefina que incluye polietileno o polipropileno; un aglutinante basado en poliimida; un aglutinante basado en poliéster; y un aglutinante basado en silano.

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

30 El disolvente puede incluir agua o un disolvente orgánico, tal como NMP y alcohol, y puede usarse en una cantidad de manera 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 de manera que una concentración del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo negativo 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 80 % en peso al 90 % en peso.

45 (3) Separador

50 Como separador incluido en la batería secundaria de litio de la presente invención puede usarse una película polimérica porosa típica generalmente usada, por ejemplo, una película polimérica porosa preparada a partir de un polímero basado en 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, solos o en una laminación con los mismos, y puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado de fibras de tereftalato de polietileno o fibras de vidrio de alto punto de fusión, pero la presente invención no se limita a los mismos.

55 Una forma 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 bolsa, o un tipo botón.

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

65 **Ejemplos**

I. Preparación de disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio

Ejemplo comparativo 1.

5 Después de mezclar carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilmetilo (EMC) en una razón en volumen de 1:2, se disolvió  $\text{LiPF}_6$  de manera que la concentración de  $\text{LiPF}_6$  era de 1,0 M para preparar una disolución de electrolito (A-1).

Ejemplo comparativo 2.

10 Después de mezclar carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilmetilo (EMC) en una razón en volumen de 3:7, se disolvió  $\text{LiPF}_6$  de manera que la concentración de  $\text{LiPF}_6$  era de 1,0 M para preparar una disolución de electrolito (A-2).

15 Ejemplo 1.

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso (B-1) para una batería secundaria de litio mediante la adición de 0,1 g del compuesto de la fórmula 1a a 99,9 g de la disolución de electrolito (A-1).

20 Ejemplo 2.

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso (B-2) para una batería secundaria de litio mediante la adición de 0,1 g del compuesto de la fórmula 1a a 99,9 g de la disolución de electrolito (A-2).

25 Ejemplo 3.

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso (B-3) para una batería secundaria de litio mediante la adición de 1,2 g del compuesto de la fórmula 1a a 98,8 g de la disolución de electrolito (A-2).

30 II. Preparación de batería secundaria

Ejemplo 4.

35 Se añadieron un material activo de electrodo positivo ( $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$ ; NCM 622), negro de carbono como agente conductor, y poli(fluoruro de vinilideno), como aglutinante, a N-metil-2-pirrolidona (NMP), como disolvente, en una razón en peso de 98:1:1 para preparar una suspensión de electrodo positivo (contenido de sólidos: 40 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo positivo (película delgada de Al) de 20  $\mu\text{m}$  de grosor con la suspensión de electrodo positivo, se secó, y se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo.

40 Se añadieron un material activo de electrodo negativo (razón en peso de grafito artificial:grafito natural = 90:10), negro de carbono como agente conductor, un SBR como aglutinante, y CMC, como espesante, a NMP en una razón en peso de 95,6:1:2,3:1,1 para preparar una suspensión de electrodo negativo (contenido de sólidos: 90 % en peso). Se recubrió una película delgada de cobre (Cu) de 10  $\mu\text{m}$  de grosor, como colector de electrodo negativo, con la suspensión de electrodo negativo, se secó, y se prensó con rodillo para preparar un electrodo negativo.

45 Después de preparar una monocelda apilando secuencialmente el electrodo positivo preparado anteriormente, un separador formado de una película de polietileno porosa, y el electrodo negativo, se colocó la monocelda en una carcasa de batería secundaria de tipo bolsa, y se inyectó en la misma la disolución de electrolito no acuoso (B-2) para una batería secundaria de litio preparada en el ejemplo 2 para preparar una batería secundaria de litio de tipo bolsa.

50 Ejemplo 5.

55 Se preparó una batería secundaria de litio de tipo bolsa de la misma manera que en el ejemplo 4, excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuoso (B-3) para una batería secundaria de litio preparada en el ejemplo 3, en lugar de la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio del ejemplo 2, como disolución de electrolito no acuoso.

60 Ejemplo 6.

65 Se añadieron un material activo de electrodo positivo (razón en peso de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ : $\text{Li}(\text{Ni}_{0,89}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{Al}_{0,01})\text{O}_2$  (NCMA) = 55:45), negro de carbono como agente conductor, y poli(fluoruro de vinilideno), como aglutinante, a N-metil-2-pirrolidona (NMP), como disolvente, en una razón en peso de 98:1:1 para preparar una suspensión de electrodo positivo (contenido de sólidos: 40 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo positivo (película delgada de Al) de 20  $\mu\text{m}$  de grosor con la suspensión de electrodo positivo, se secó, y se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo.

Se añadieron un material activo de electrodo negativo (razón en peso de grafito artificial:grafito natural = 90:10), negro de carbono como agente conductor, un SBR como aglutinante, y CMC, como espesante, a NMP en una razón en peso de 95,6:1:2,3:1,1 para preparar una suspensión de electrodo negativo (contenido de sólidos: 90 % en peso).  
 Se recubrió una película delgada de cobre (Cu) de 10 µm de grosor, como colector de electrodo negativo, con la suspensión de electrodo negativo, se secó, y se prensó con rodillo para preparar un electrodo negativo.

Después de preparar una bicelda apilando secuencialmente el electrodo positivo preparado anteriormente, un separador formado de una película de polietileno porosa, y el electrodo negativo, se colocó la bicelda en una carcasa de batería secundaria de tipo bolsa, y se inyectó en la misma la disolución de electrolito no acuoso (B-2) para una batería secundaria de litio preparada en el ejemplo 2 para preparar una batería secundaria de litio de tipo bolsa.

Ejemplo comparativo 3.

Se preparó una batería secundaria de litio de tipo bolsa de la misma manera que en el ejemplo 4, excepto porque se usó la disolución de electrolito (A-2) del ejemplo comparativo 2, en lugar de la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio del ejemplo 2.

Ejemplo comparativo 4.

Se preparó una batería secundaria de litio de tipo bolsa de la misma manera que en el ejemplo 6, excepto porque se usó la disolución de electrolito (A-2) del ejemplo comparativo 2, en lugar de la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio del ejemplo 2.

**Ejemplos experimentales**

Ejemplo experimental 1. Evaluación de electrodeposición de iones metálicos (Co)

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso para la evaluación de electrodeposición de iones metálicos del ejemplo 1-1 mediante la adición de 0,1 g de tetrafluoroborato de cobalto (II) hexahidratado (Co(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), materia extraña metálica, como componente opcional, a 99,9 g de la disolución de electrolito no acuoso (B-1) para una batería secundaria de litio que se preparó en el ejemplo 1. Además, se preparó una disolución de electrolito no acuoso para la evaluación de electrodeposición de iones metálicos del ejemplo comparativo 1-1 mediante la adición de 0,1 g de tetrafluoroborato de cobalto (II) hexahidratado (Co(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), materia extraña metálica, como componente opcional, a 99,9 g de la disolución de electrolito (A-1) preparada en el ejemplo comparativo 1 (véase la tabla 1 a continuación).

[Tabla 1]

	Cantidad de disolución de electrolito no acuoso (g)		Materia extraña metálica	
			Tipo	Cantidad de adición (g)
Ejemplo 1-1	B-1	99,9	Tetrafluoroborato de cobalto (II) hexahidratado (Co(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	0,1
Ejemplo comparativo 1-1	A-1	99,9		0,1

Luego, se midieron las estabilidades electroquímicas de la disolución de electrolito (A-1) preparada en el ejemplo comparativo 1 que no contenía materia extraña metálica y las disoluciones de electrolito no acuoso para la evaluación de electrodeposición de iones metálicos del ejemplo 1-1 y el ejemplo comparativo 1-1 que contenían materia extraña metálica usando voltametría de barrido lineal (LSV) para evaluar un efecto de retirada de iones de metal de transición (Co).

En este caso, un electrodo de trabajo era un electrodo de disco de platino (Pt) (Φ 1,6 mm), un electrodo de referencia era metal de litio, se usó un electrodo de alambre de Pt como electrodo auxiliar, y se realizó la medición a una tasa de barrido de 10 mV/s en un intervalo de tensión en circuito abierto (OCV) de aproximadamente 0,2 V. Se realizó la medición en una cámara de bioseguridad con guantes en una atmósfera de argón (Ar) que tenía concentraciones de humedad y oxígeno a 23 °C de 10 ppm o menos, y los resultados de la misma se presentan en la figura 1.

Haciendo referencia a la figura 1, puede entenderse que la disolución de electrolito no acuoso para la evaluación de electrodeposición de iones metálicos del ejemplo comparativo 1-1 que sólo contenía materia extraña metálica sin ningún aditivo presentó un cambio rápido en la corriente entre 0,5 V y 2,5 V en comparación con la disolución de electrolito (A-1) del ejemplo comparativo 1. Parece que los iones metálicos de Co se electrodepositaron sobre la

superficie del electrodo negativo para provocar una reacción secundaria.

En cambio, con respecto a la disolución de electrolito no acuoso para la evaluación de electrodeposición de iones metálicos del ejemplo 1-1 de la presente invención que incluía el aditivo junto con materia extraña metálica, puede entenderse que se suprimió el cambio rápido en la corriente entre 0,5 V y 2,5 V incluso si se incluía la materia extraña metálica. El motivo de esto se debía al hecho de que, dado que el compuesto representado por la fórmula 1, que se incluyó en la disolución de electrolito no acuoso para la evaluación de electrodeposición de iones metálicos del ejemplo 1-1, formó una película estable sobre el electrodo de disco de Pt mientras se descomponía de manera reductora a un mayor potencial que la disolución de electrolito no acuoso para la evaluación de electrodeposición de iones metálicos del ejemplo comparativo 1-1, suprimió la electrodeposición de Co y simultáneamente formó un complejo con los iones metálicos para reducir la concentración de los iones de Co libres en la disolución de electrolito.

Ejemplo experimental 2. Medición de tensión de inicio de descomposición

Se midieron las tensiones de inicio de descomposición para la disolución de electrolito no acuoso (B-2) para una batería secundaria de litio preparada en el ejemplo 2 y la disolución de electrolito (A-2) preparada en el ejemplo comparativo 2 usando voltametría de barrido lineal (LSV).

En este caso, un electrodo de trabajo era un electrodo de disco de platino (Pt) ( $\Phi$  1,6 mm), un electrodo de referencia era metal de litio, se usó un electrodo de alambre de Pt como electrodo auxiliar, y se realizó la medición a una tasa de barrido de 20 mV/s en un intervalo de tensión en circuito abierto (OCV) de aproximadamente 6 V. Se realizó la medición en una cámara de bioseguridad con guantes en una atmósfera de argón (Ar) que tenía concentraciones de humedad y oxígeno a 23 °C de 10 ppm o menos, y los resultados de la misma se presentan en la figura 2.

Haciendo referencia a la figura 2, con respecto a la disolución de electrolito no acuoso (B-2) para una batería secundaria de litio del ejemplo 2, puede confirmarse que la densidad de corriente frente al potencial de carga fue menor que para la disolución de electrolito (A-2) del ejemplo comparativo 2. Tal como se describió anteriormente, parece que la baja densidad de corriente se debe a que se produjo menos una reacción de oxidación, por ejemplo, descomposición de la disolución de electrolito.

Ejemplo experimental 3. Prueba de evaluación de capacidad inicial (1)

Después de repetir dos veces la carga de cada una de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 4 y 5 y el ejemplo comparativo 3 a una tasa de 0,33 C hasta 4,2 V/2,59 mA en condiciones de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a temperatura ambiente (25 °C) y la descarga de cada batería secundaria a una tasa de 0,33 C en condiciones de CC hasta 3,0 V, se calculó la capacidad de descarga en la última etapa como capacidad inicial. Los resultados de la misma se presentan en la tabla 2 a continuación.

[Tabla 2]

	Capacidad a 0,33 C (mAh)
Ejemplo 4	51,9
Ejemplo 5	51,6
Ejemplo comparativo 3	51,6

Tal como se ilustra en la tabla 2, puede entenderse que la capacidad inicial de la batería secundaria del ejemplo comparativo 3 fue de 51,6 mAh, pero la capacidad inicial de la batería secundaria del ejemplo 4 se mejoró hasta 51,9 mAh. Con respecto a la batería secundaria del ejemplo 5 que incluía la disolución de electrolito no acuoso en la que la cantidad del compuesto de la fórmula 1 era mayor del 1 % en peso, puede entenderse que, dado que se aumentó la resistencia, la capacidad inicial era equivalente a la del ejemplo comparativo 3.

Ejemplo experimental 4. Prueba de evaluación de capacidad inicial (2)

Después de repetir dos veces la carga de cada una de las baterías secundarias preparadas en el ejemplo 6 y el ejemplo comparativo 4 a una tasa de 0,33 C hasta 4,2 V/4,64 mA en condiciones de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a temperatura ambiente (25 °C) y la descarga de cada batería secundaria a una tasa de 0,33 C en condiciones de CC hasta 2,5 V, se calculó la capacidad de descarga en la última etapa como capacidad inicial. Los resultados de la misma se presentan en la tabla 3 a continuación.

[Tabla 3]

	Capacidad a 0,33 C (mAh)
Ejemplo 6	93,2
Ejemplo comparativo 4	90,7

Tal como se ilustra en la tabla 3, puede entenderse que la capacidad inicial de la batería secundaria del ejemplo comparativo 4 fue de 90,7 mAh, pero la capacidad inicial de la batería secundaria del ejemplo 6 se mejoró hasta 93,2 mAh.

5

Ejemplo experimental 5. Características de salida a temperatura ambiente

En la figura 3 se ilustró un gráfico, en el que cada una de la batería secundaria preparada en el ejemplo 4 y la batería secundaria de litio preparada en el ejemplo comparativo 3 se descargó a 2,5 C durante 10 segundos a un estado de carga (SOC) del 50 % a temperatura ambiente (25 °C).

10

Además, en la figura 4 se ilustró un gráfico, en el que cada una de la batería secundaria preparada en el ejemplo 6 y la batería secundaria de litio preparada en el ejemplo comparativo 4 se descargó a 2,5 C durante 10 segundos a un estado de carga (SOC) del 50 % a temperatura ambiente (25 °C).

15

Haciendo referencia a las figuras 3 y 4, puede confirmarse que las baterías secundarias de los ejemplos 4 y 6, que incluían la disolución de electrolito no acuoso que incluía el aditivo de la presente invención, tuvieron una caída de tensión más pequeña que las baterías secundarias de los ejemplos comparativos 3 y 4 que incluían la disolución de electrolito no acuoso que no incluía el aditivo, respectivamente. Tal como se describió anteriormente, dado que la pequeña caída de tensión significa una baja resistencia interna de la batería secundaria, puede predecirse que se mejoran las características de salida de la batería secundaria.

20

Particularmente, con respecto a la batería secundaria del ejemplo 6 que incluía el electrodo positivo que incluía el material activo de electrodo positivo mixto de LMO/NCMA, puede entenderse que se aumentó el grado de mejora de las características de salida a temperatura ambiente en comparación con el de la batería secundaria del ejemplo 4 que incluía el electrodo positivo que incluía el material activo de electrodo positivo de NCM 622.

25

Ejemplo experimental 6. Evaluación de características de ciclo a alta temperatura (45 °C)

Se cargó cada una de la batería secundaria de litio preparada en el ejemplo 4 y la batería secundaria preparada en el ejemplo comparativo 3 a una tasa de 1 C hasta 4,25 V en condiciones de corriente constante/tensión constante (CC/CV) a 45 °C hasta que la corriente alcanzó 1/20 (mA) de 1 C y luego se descargó a una corriente de 1 C hasta 3,0 V. La carga y la descarga anteriores se establecieron como un ciclo, y se repitieron 25 ciclos y 50 ciclos. Luego, se calcularon las retenciones de capacidad de descarga después de 25 ciclos y 50 ciclos usando la siguiente ecuación 1, y los resultados de la misma se presentan en la tabla 4.

35

[Ecuación 1]

Retención de capacidad de descarga (%) = (capacidad de descarga después de la N<sup>ésima</sup> carga y descarga / capacidad de descarga después de la 1<sup>a</sup> carga y descarga) x 100

40

[Tabla 4]

Número de ciclos	Retención de capacidad de descarga (%)	
	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 3
1	100	100
25	99,2	98,2
50	97,8	96,6

Haciendo referencia a la tabla 4, con respecto a la batería secundaria del ejemplo 4 que incluía la disolución de electrolito no acuoso que incluía el aditivo de la presente invención, puede entenderse que las retenciones de capacidad de descarga (%) a 1 C después del 25<sup>o</sup> y 50<sup>o</sup> ciclo de carga/descarga fueron mayores que las de la batería secundaria del ejemplo comparativo 3, respectivamente. Por tanto, puede confirmarse que se mejoró la retención de capacidad de descarga a alta tasa a alta temperatura cuando se incluía la disolución de electrolito no acuoso que incluía el aditivo de la presente invención.

50

Ejemplo experimental 7. Evaluación de características de ciclo a alta temperatura (45 °C) (batería secundaria de LMO/NCMA)

5 Se cargó cada una de la batería secundaria de litio preparada en el ejemplo 6 y la batería secundaria preparada en el ejemplo comparativo 4 a una tasa de 1 C hasta 4,2 V en condiciones de corriente constante/tensión constante (CC/CV) a 45 °C hasta que la corriente alcanzó 1/20 (mA) de 1 C y luego se descargó a una corriente de 1 C hasta 2,5 V. La carga y la descarga anteriores se establecieron como un ciclo, y se repitieron 25 ciclos y 50 ciclos. Luego, se calcularon las retenciones de capacidad de descarga después de 25 ciclos y 50 ciclos usando la ecuación 1, y los resultados de la misma se presentan en la tabla 5.

[Tabla 5]

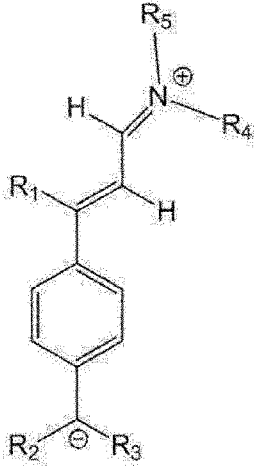
Número de ciclos	Retención de capacidad de descarga (%)	
	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 4
1	100	100
25	96,8	94,9
50	96,7	93,5

10 Haciendo referencia a la tabla 5, con respecto a la batería secundaria del ejemplo 6 que incluía el aditivo de la presente invención, puede entenderse que las retenciones de capacidad de descarga (%) a 1 C después del 25° y 50° ciclo de carga/descarga fueron mayores que las de la batería secundaria del ejemplo comparativo 4, respectivamente. Por tanto, con respecto a la batería secundaria que incluía la disolución de electrolito no acuoso  
 15 que incluía el aditivo de la presente invención, puede confirmarse que se mejoró la retención de capacidad de descarga a alta tasa incluso a alta temperatura.

REIVINDICACIONES

1. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, comprendiendo la disolución de electrolito no acuoso una sal de litio, un disolvente orgánico, y un compuesto representado por la fórmula 1 como aditivo.

[Fórmula 1]

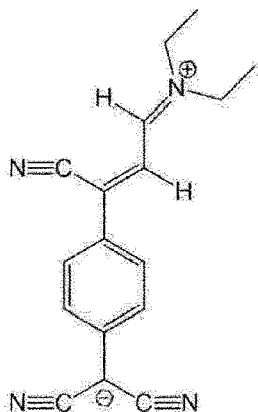


en la que, en la fórmula 1,

R<sub>1</sub> a R<sub>5</sub> son, cada uno independientemente, hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, o -CN, en la que al menos uno de R<sub>1</sub> a R<sub>5</sub> es un grupo -CN.

2. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que, en la fórmula 1, R<sub>1</sub> a R<sub>5</sub> son, cada uno independientemente, hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, o -CN, en la que al menos uno de R<sub>1</sub> a R<sub>5</sub> es un grupo -CN.
3. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que, en la fórmula 1, R<sub>1</sub> es -CN, y R<sub>2</sub> a R<sub>5</sub> son, cada uno independientemente, hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, o -CN, en la que al menos uno de R<sub>2</sub> a R<sub>5</sub> es un grupo -CN.
4. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que, en la fórmula 1, R<sub>1</sub> es -CN, y R<sub>2</sub> a R<sub>5</sub> son, cada uno independientemente, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 3 átomos de carbono o -CN, en la que al menos uno de R<sub>2</sub> a R<sub>5</sub> es un grupo -CN.
5. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que, en la fórmula 1, R<sub>1</sub> a R<sub>3</sub> son, cada uno, -CN, y R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son, cada uno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.
6. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el compuesto representado por la fórmula 1 es un compuesto representado por la fórmula 1a.

[Fórmula 1a]



- 5 7. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el compuesto representado por la fórmula 1 está presente en una cantidad del 0,05 % en peso al 1 % en peso basada en un peso total de la disolución de electrolito no acuoso.
- 10 8. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 7, en la que el compuesto representado por la fórmula 1 está presente en una cantidad del 0,1 % en peso al 1 % en peso basada en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.
- 15 9. Batería secundaria de litio que comprende un electrodo negativo, un electrodo positivo, un separador dispuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, y una disolución de electrolito no acuoso, en la que la disolución de electrolito no acuoso comprende la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1.
- 20 10. Batería secundaria de litio según la reivindicación 9, en la que el electrodo positivo comprende al menos un material activo de electrodo positivo seleccionado del grupo que consiste en un óxido basado en litio-manganeso, un óxido basado en litio-níquel-manganeso-cobalto, y un óxido de litio-níquel-cobalto-metal de transición (M).
- 25 11. Batería secundaria de litio según la reivindicación 10, en la que el material activo de electrodo positivo es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en el óxido basado en litio-manganeso y el óxido de litio-níquel-cobalto-metal de transición (M).

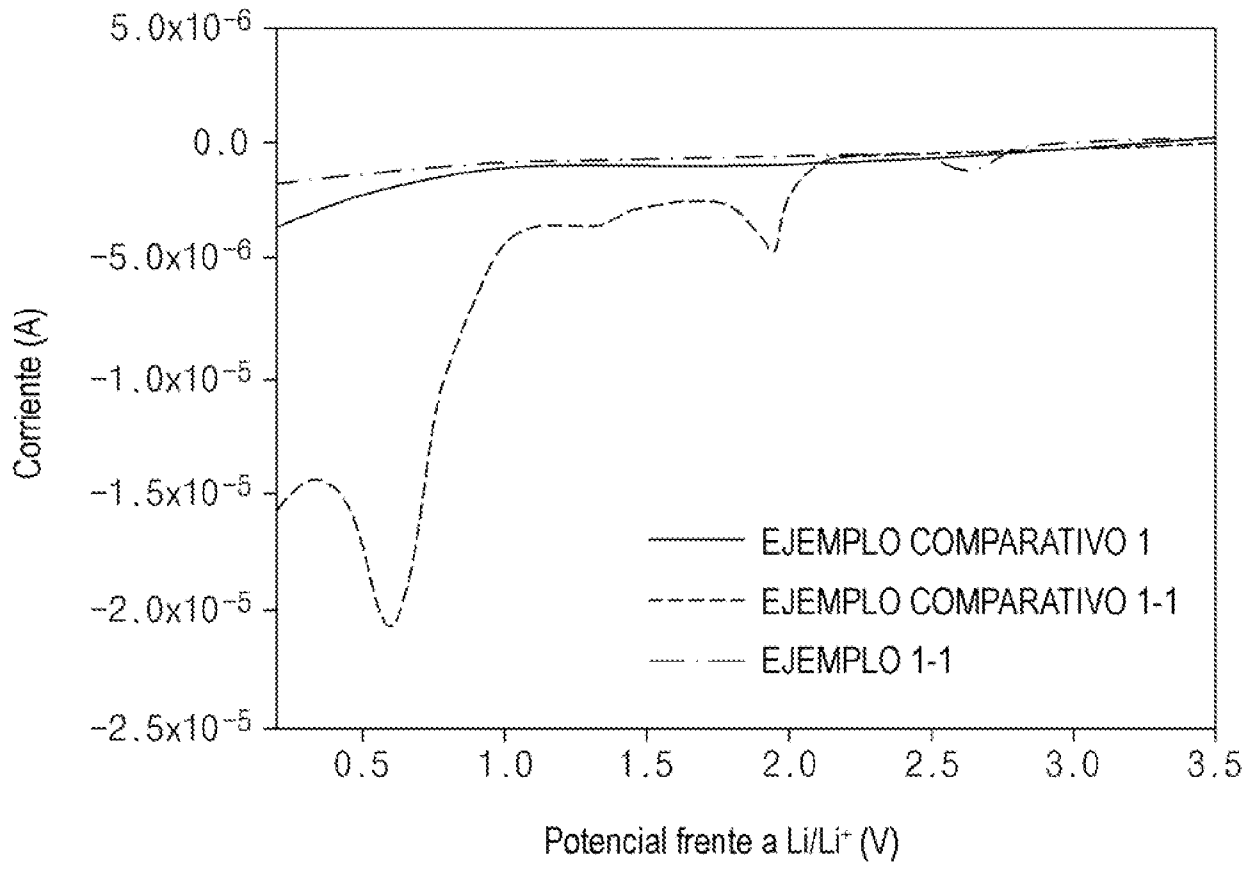


FIG. 1

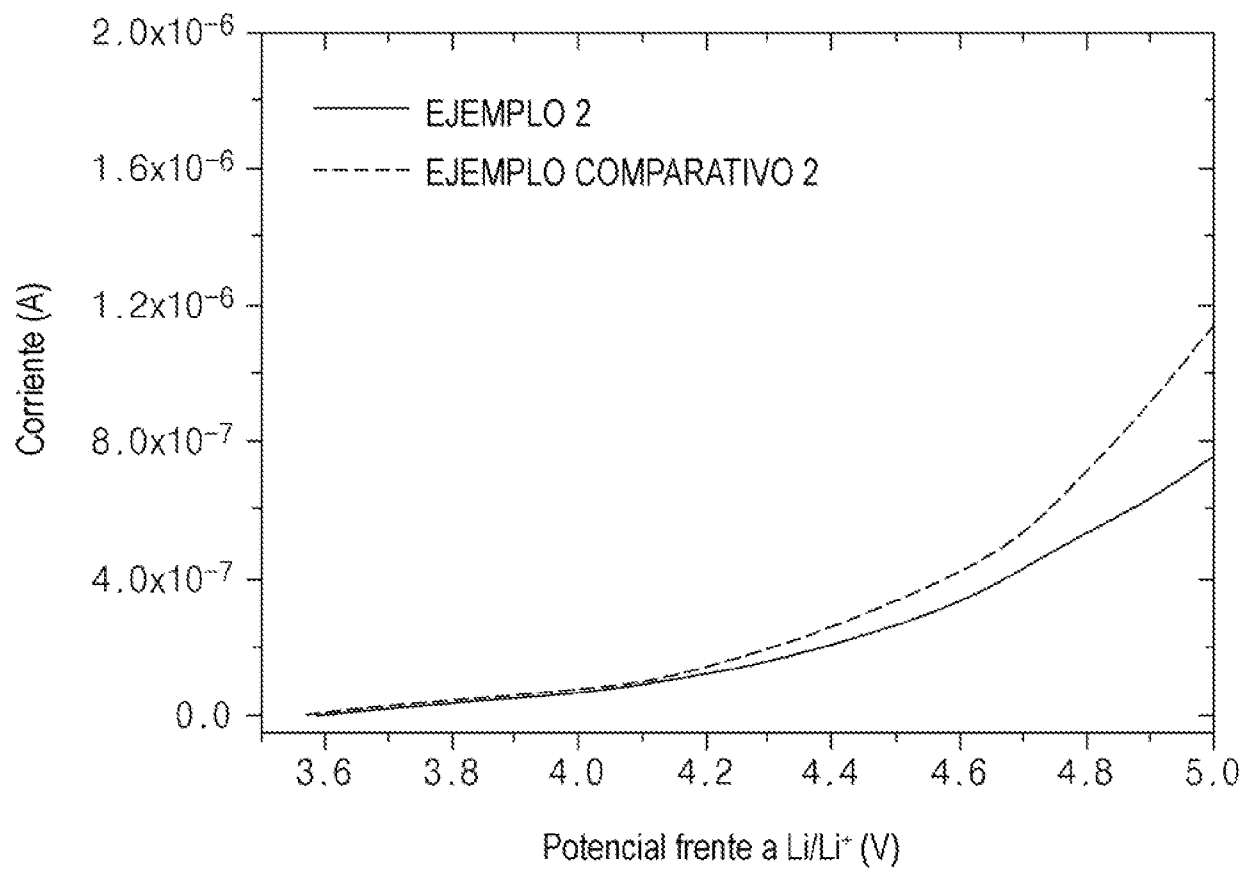


FIG.2

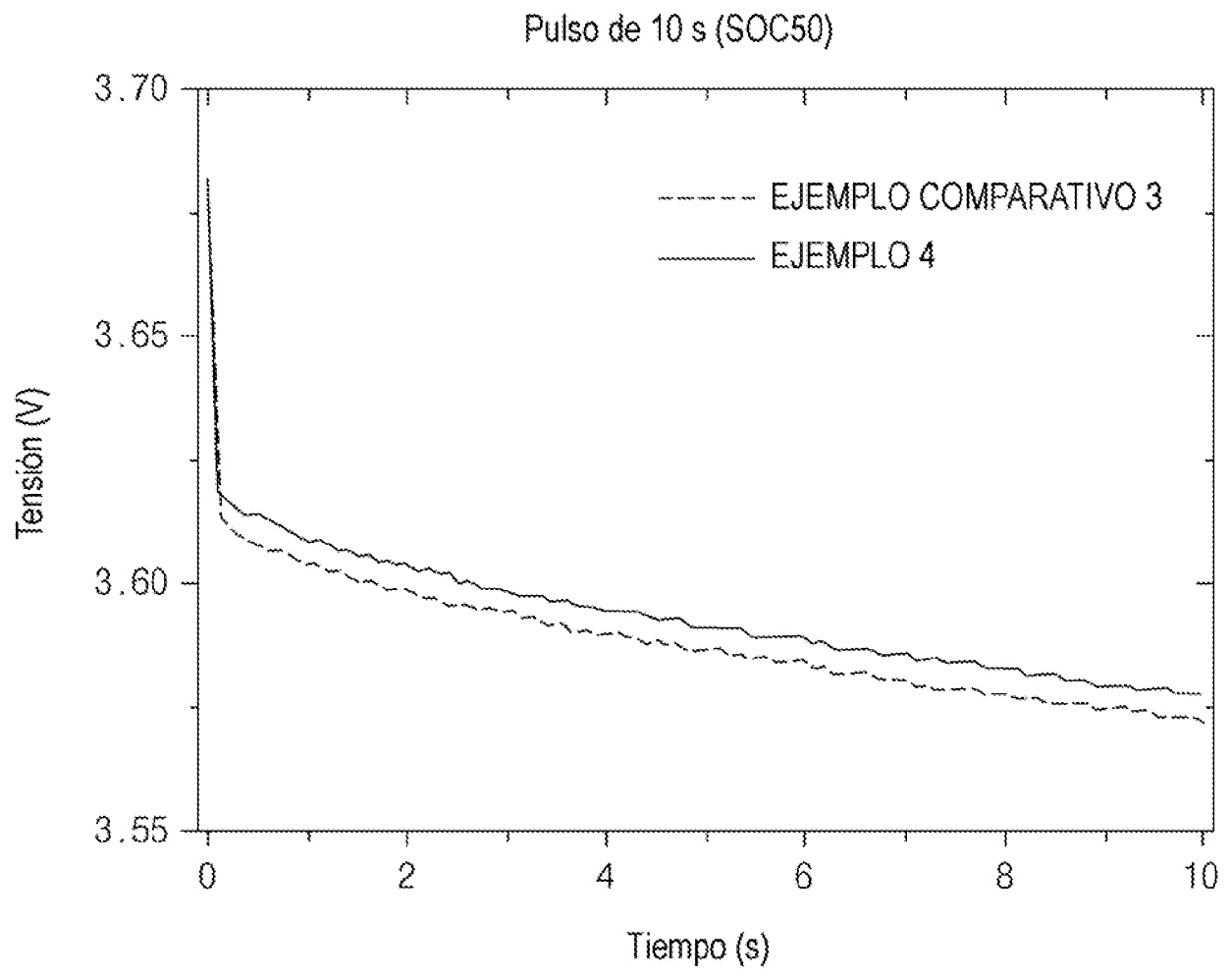


FIG.3

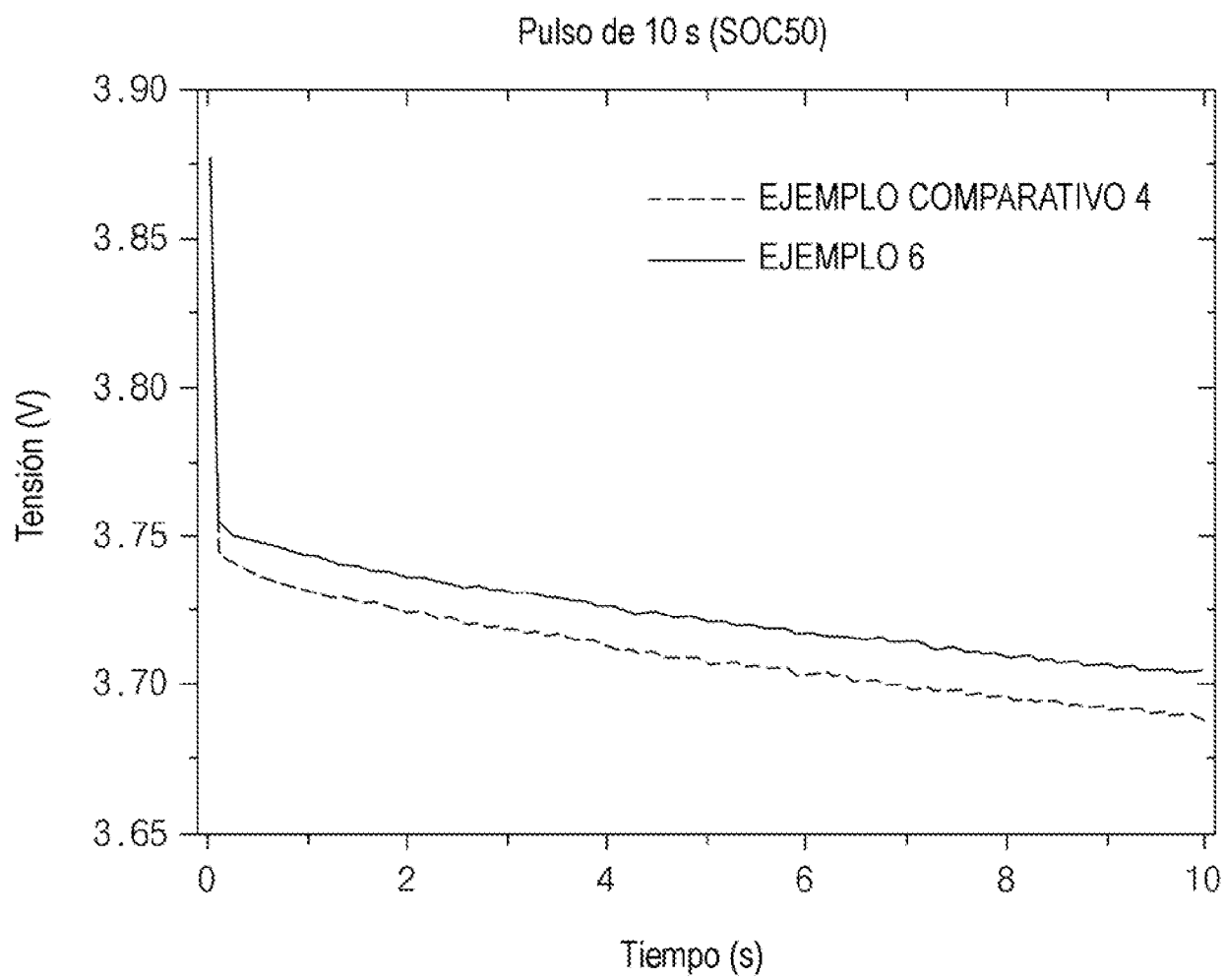


FIG.4