

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 998 502**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01)
C07D 233/88 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.03.2022** **PCT/KR2022/004127**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2022** **WO22203417**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2022** **E 22776117 (8)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2024** **EP 4191729**

54 Título: **Electrolito no acuoso que comprende un aditivo de aminoimidazol para una batería secundaria de litio, y batería secundaria de litio que comprende el mismo**

30 Prioridad:

24.03.2021 KR 20210037733

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:

OH, JEONG WOO;
PARK, SUNG GUK y
LEE, CHUL HAENG

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 998 502 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 que comprende un aditivo de aminoimidazol para una batería secundaria de litio, y batería secundaria de litio que comprende el mismo

Campo técnico

Esta solicitud reivindica prioridad de la solicitud de patente coreana n.º 10-2021-0037733 presentada el 24 de marzo de 2021.

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

Antecedentes de la técnica

Una batería secundaria de litio se fabrica generalmente interponiendo un separador entre un electrodo positivo, que incluye un material activo de electrodo positivo compuesto por un óxido de metal de transición que contiene litio, y un electrodo negativo, que incluye un material activo de electrodo negativo capaz de almacenar iones de litio, proporcionando de ese modo un conjunto de electrodos, insertando el conjunto de electrodos en una carcasa de batería, inyectando en la misma una disolución de electrolito no acuoso, que es un medio para transferir los iones de litio, y luego sellando la carcasa de batería.

Una batería secundaria de litio puede miniaturizarse, y tiene alta densidad de energía y tensión de funcionamiento, aplicándose de ese modo en diversos campos incluyendo dispositivos móviles, productos electrónicos, vehículos eléctricos, y similares. A medida que el campo de aplicación de la batería secundaria de litio se va diversificando, también están aumentando las condiciones de propiedades físicas requeridas de la batería secundaria de litio, y particularmente, existe una demanda de desarrollar una batería secundaria de litio que pueda accionarse de manera estable incluso en condiciones de alta temperatura.

Mientras tanto, cuando una batería secundaria de litio se acciona en condiciones de alta temperatura, los aniones PF_6^- pueden descomponerse térmicamente a partir de una sal de litio, tal como $LiPF_6$, que se incluye en una disolución de electrolito, de modo que puede generarse un ácido de Lewis tal como PF_5 , y el ácido de Lewis puede reaccionar con la humedad para generar HF. Un producto de descomposición tal como PF_5 y HF puede destruir una película formada sobre la superficie de un electrodo, y puede provocar una reacción de descomposición de un disolvente orgánico. Además, el producto de descomposición puede reaccionar con los productos de descomposición de un material activo de electrodo positivo para eluir iones de metal de transición, y los iones de metal de transición eluidos pueden electrodepositarse sobre un electrodo negativo para destruir una película formada sobre la superficie del electrodo negativo.

Cuando una reacción de descomposición de electrolito continúa sobre la película destruida tal como se describió anteriormente, se degrada adicionalmente el rendimiento de una batería, de modo que existe una demanda de desarrollar una batería secundaria que pueda mantener un excelente rendimiento incluso en condiciones de alta temperatura. El documento JP 2003 123834 A divulga un electrolito con un compuesto heterocíclico que contiene N soluble en agua tal como un imidazol, un triazol o un pirazol que se añade a una disolución acuosa de un ácido orgánico o inorgánico. El documento KR 101 459 402 B1 describe una disolución de electrolito para una batería secundaria que comprende un disolvente no acuoso y una sal iónica, así como un primer aditivo tal como un compuesto de carbonato de vinileno y un segundo aditivo tal como un compuesto a base de siloxano que contiene al menos un grupo insaturado. El documento KR 2017 0048915 A divulga una batería secundaria de litio en la que se usa un electrolito no acuoso que comprende un compuesto a base de fosforano que tiene una sal de ácido sulfónico como aditivo. Los documentos JP 2004 207451 A y JP 2007 095983 A describen además una disolución electrolítica para un dispositivo electroquímico con un imidazol cuaternizado y sustituido.

Divulgación de la invención

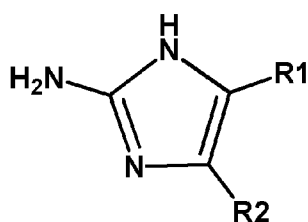
Problema técnico

Un aspecto de la presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuoso y una batería secundaria de litio que incluye la misma, en la que se elimina eficazmente un producto de descomposición generado por una sal de litio en el interior de la disolución de electrolito de la batería secundaria de litio, y además, se suprime una reacción de descomposición de los electrodos positivo/negativo y un disolvente orgánico.

Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, incluyendo la disolución de electrolito una sal de litio, un disolvente orgánico, y un primer aditivo que es un compuesto representado por la fórmula 1 a continuación.

[Fórmula 1]



5 En la fórmula 1, R1 y R2 son, cada uno independientemente, hidrógeno, o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

10 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 interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y la disolución de electrolito no acuoso.

15 Efectos ventajosos

Con el fin de resolver los problemas anteriores, la presente invención puede proporcionar una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que incluye un aditivo de disolución de electrolito para una batería secundaria que forma una película robusta sobre las superficies de los electrodos positivo/negativo, y además, tiene un excelente efecto de eliminar un producto de descomposición generado a partir de una sal de litio.

20 Además, la presente invención puede proporcionar una batería secundaria de litio con propiedades de almacenamiento a alta temperatura y propiedades de vida útil mejoradas de una batería al incluir la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio.

25 Mejor modo de llevar a cabo la invención

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

30 En general, los aniones de una sal de litio, tal como LiPF₆, que se usa ampliamente en una batería secundaria de litio, pueden formar un producto de descomposición tal como fluoruro de hidrógeno (HF) y PF₅ mediante descomposición térmica o humedad. Un producto de descomposición de este tipo tiene propiedades de un ácido, y deteriora una película o la superficie de un electrodo en una batería.

35 Específicamente, el producto de descomposición eluye fácilmente un metal de transición que constituye un electrodo positivo en una disolución de electrolito, y los iones de metal de transición eluidos se mueven hacia un electrodo negativo a través de la disolución de electrolito, y luego se electrodepositan sobre una película de interfase sólido-electrolito (SEI) formada sobre el electrodo negativo para provocar una reacción de descomposición de electrolito adicional.

40 Una serie de reacciones de este tipo reduce la cantidad de iones de litio disponibles en la batería, lo que provoca el deterioro de la capacidad de la batería, y también provoca una reacción de descomposición de disolución de electrolito adicional, dando como resultado un aumento de la resistencia.

45 Además, cuando se forma un electrodo positivo, si se incluyen impurezas metálicas en el electrodo, las impurezas metálicas se eluyen del electrodo positivo durante una carga inicial y se mueven hacia un electrodo negativo, y luego se electrodepositan sobre la superficie del electrodo negativo como iones metálicos. Los iones metálicos electrodepositados crecen dando lugar a dendritas y provocan un cortocircuito interno de la batería y, por tanto, se convierten en una causa principal de fallo a baja tensión.

50 En la presente invención, los iones metálicos eluidos que provocan el deterioro y el comportamiento de fallo pueden eliminarse del interior de una batería para impedir que los iones metálicos se electrodepositen sobre la superficie de un electrodo, puede formarse una película robusta sobre las superficies de los electrodos positivo/negativo para suprimir la elución de un metal de transición y controlar una reacción de electrodeposición en el electrodo negativo, y puede controlarse una reacción de descomposición electroquímica de una disolución de electrolito para controlar un subproducto gaseoso generado por la descomposición de la disolución de electrolito para mejorar la durabilidad de la batería.

55 Los presentes inventores han usado un compuesto representado por la fórmula 1 a continuación como aditivo para una disolución de electrolito no acuoso, y a través de ello han confirmado que es posible eliminar eficazmente un

producto de descomposición generado a partir de una sal de litio, y también formar una película sobre los electrodos positivo/negativo para impedir una reacción de descomposición continua del electrodo positivo y un disolvente orgánico.

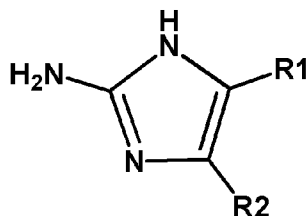
5 Específicamente, se ha hallado que el compuesto representado por la fórmula 1 incluye una amina primaria y una amina secundaria y, por tanto, puede neutralizar más eficazmente la acidez de Lewis de la disolución de electrolito, a través de lo cual puede controlarse una reacción de descomposición de electrolito y la elución de metales de transición, y dado que el imidazol sustituido con un grupo amino induce una reacción ácido de Lewis-base, hay un efecto de controlar una reacción de grabado químico del electrodo negativo por parte del HF. Además, se ha
10 confirmado que, dado que se forman una interfase cátodo-electrolito (CEI) y una interfase sólido-electrolito (SEI) a base de átomos de nitrógeno a través del grupo amino, se mejora la estabilidad térmica de la película y, en última instancia, puede mejorarse la durabilidad a alta temperatura de la batería.

Disolución de electrolito no acuoso

15 (1) Aditivo

La disolución de electrolito no acuoso de la presente invención incluye un primer aditivo que es un compuesto representado por la fórmula 1 a continuación.

20 [Fórmula 1]

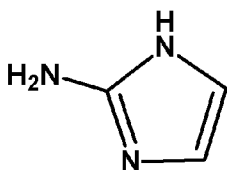


25 En la fórmula 1, R1 y R2 son, cada uno independientemente, hidrógeno, o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

En una realización de la presente invención, cuando R1 y R2 son grupos amino, se disminuye la densidad electrónica de los átomos de nitrógeno para reducir bastante la estabilidad a alta temperatura, de modo que es
30 preferible que R1 y R2 sean, cada uno, hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y más preferiblemente, R1 y R2 pueden ser, cada uno, hidrógeno.

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

35 [Fórmula 1-1]



40 En una realización de la presente invención, el contenido del primer aditivo es del 0,1 % en peso al 5 % en peso basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso, preferiblemente del 0,1 % en peso al 3 % en peso, y más preferiblemente del 0,5 % en peso al 1 % en peso.

45 Cuando el contenido del primer aditivo está en el intervalo anterior, hay un efecto de que el primer aditivo participa en la formación de películas electroquímicas de electrodo positivo/negativo mientras se controla apropiadamente la acidez de Lewis de la disolución de electrolito.

Específicamente, cuando el contenido del primer aditivo es menor del 0,1 % en peso, el primer aditivo no puede participar en una reacción de descomposición electroquímica, de modo que se reduce el efecto de formar una
50 película que protege la superficie de contacto entre los electrodos positivo/negativo y una disolución de electrolito, y cuando es mayor del 5 % en peso, el primer aditivo participa excesivamente en una reacción de descomposición en la superficie de contacto, de modo que se aumenta excesivamente la resistencia de la película para reducir la permeabilidad de los iones de litio en condiciones de alta tasa y baja temperatura, lo que puede provocar un problema de aumentar la resistencia de una batería. Particularmente, en cuanto a la disminución de la resistencia

inicial de una batería, es preferible que el contenido del primer aditivo sea del 3 % en peso o menos.

En una realización de la presente invención, la disolución de electrolito no acuoso incluye además uno o más segundos aditivos seleccionados de carbonato de vinileno y carbonato de vinilileno, y preferiblemente, incluye carbonato de vinileno como segundo aditivo.

Cuando el compuesto representado por la fórmula 1 se usa junto con carbonato de vinileno y/o carbonato de vinilileno, se forman poli(óxido de etileno) (POE) y una SEI a base de átomos de nitrógeno para aumentar la durabilidad de una película.

En una realización de la presente invención, el contenido del segundo aditivo es del 0,1 % en peso al 5 % en peso basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso, preferiblemente del 0,2 % en peso al 3 % en peso, y más preferiblemente del 0,3 % en peso al 1 % en peso.

Cuando el contenido del segundo aditivo es del 0,1 % en peso o mayor, el segundo aditivo puede participar en una reacción de formación de película de SEI para lograr un efecto de aumentar la durabilidad. Sin embargo, cuando es mayor del 5 % en peso, se forma una película gruesa que incluye POE que tiene propiedades de transferencia de iones relativamente bajas, de modo que no es preferible porque aumenta la resistencia.

En una realización de la presente invención, la razón en peso del primer aditivo y el segundo aditivo puede ser de 1:0,2 a 1:1,5, preferiblemente de 1:0,5 a 1:1. Cuando el primer aditivo y el segundo aditivo se incluyen en la razón en peso anterior, hay un efecto de lograr una durabilidad de la SEI y propiedades de transporte de iones adecuadas.

La disolución de electrolito no acuoso de la presente invención puede incluir además opcionalmente un tercer aditivo, si es necesario, con el fin de impedir la descomposición de un electrolito no acuoso en un entorno de alta tensión, provocando de ese modo el colapso del electrodo, o mejorar adicionalmente las propiedades de descarga a baja temperatura y alta tasa, la estabilidad a alta temperatura, la prevención de la sobrecarga, el efecto de suprimir la expansión de la batería a altas temperaturas, y similares.

El tercer aditivo puede ser uno o más seleccionados de un compuesto a base de carbonato sustituido con halógeno, un compuesto a base de sulfona, un compuesto a base de sulfato, un compuesto a base de fósforo, un compuesto a base de nitrilo, un compuesto a base de amina, un compuesto a base de silano, un compuesto a base de benceno, y un compuesto a base de sal de litio.

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

El compuesto a base de sulfona es un material capaz de formar una película de SEI estable mediante una reacción de reducción sobre la superficie de un electrodo negativo, y puede ser uno o más compuestos seleccionados de 1,3-propanosulfona (PS), 1,4-butanosulfona, etenosulfona, 1,3-propenosulfona (PRS), 1,4-butenosulfona, y 1-metil-1,3-propenosulfona, y específicamente, puede ser 1,3-propanosulfona (PS).

El compuesto a base de sulfato es un material que puede descomponerse eléctricamente sobre la superficie de un electrodo negativo, formando de ese modo una película delgada de SEI estable que no puede agrietarse ni siquiera durante el almacenamiento a alta temperatura, y puede ser uno o más seleccionados de sulfato de etileno (ESA), sulfato de trimetileno (TMS), o sulfato de metiltrimetileno (MTMS).

El compuesto a base de fósforo puede ser uno o más seleccionados de difluoro(bisoxalato)fosfato de litio, difluorofosfato de litio, tris(trimetilsilil)fosfato, tris(trimetilsilil)fosfito, tris(2,2,2-trifluoroetil)fosfato, y tris(trifluoroetil)fosfito.

El compuesto a base de nitrilo puede ser uno o más seleccionados de succinonitrilo, adiponitrilo, acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, valerionitrilo, caprilonitrilo, heptanonitrilo, ciclopentanocarbonitrilo, ciclohexanocarbonitrilo, 2-fluorobenzonitrilo, 4-fluorobenzonitrilo, difluorobenzonitrilo, trifluorobenzonitrilo, fenilacetoneitrilo, 2-fluorofenilacetoneitrilo, y 4-fluorofenilacetoneitrilo.

El compuesto a base de amina puede ser uno o más seleccionados de trietanolamina y etilendiamina, y el compuesto a base de silano puede ser tetravinilsilano.

El compuesto a base de benceno puede ser uno o más seleccionados de monofluorobenceno, difluorobenceno, trifluorobenceno, y tetrafluorobenceno.

El compuesto a base de sal de litio es un compuesto diferente de una sal de litio incluida en el electrolito, y puede ser uno o más compuestos seleccionados de LiPO_2F_2 , bisoxalato borato de litio ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) (LiBOB), tetrafenilborato de litio, y tetrafluoroborato de litio (LiBF_4).

Mientras tanto, el contenido del tercer aditivo puede ser del 0,1 % en peso al 10 % en peso, preferiblemente del 1 %

en peso al 5 % en peso, basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso. Cuando el contenido del tercer aditivo es menor del 0,1 % en peso, el efecto de mejorar la capacidad a baja temperatura de una batería, así como las propiedades de almacenamiento a alta temperatura y las propiedades de vida útil a alta temperatura de la misma, es insignificante, y cuando es mayor del 10 % en peso, existe la posibilidad de que puedan producirse excesivamente reacciones secundarias en una disolución de electrolito durante la carga y descarga de la batería. Particularmente, cuando los aditivos para formar la película de SEI se añaden en exceso, los aditivos pueden no descomponerse suficientemente a alta temperatura y, por tanto, pueden estar presentes como sustancias sin reaccionar o precipitarse en una disolución de electrolito a temperatura ambiente. Por consiguiente, puede producirse una reacción secundaria que provoca la degradación de las propiedades de vida útil o resistencia de la batería.

(2) Disolvente orgánico

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

Como disolvente orgánico, pueden usarse sin limitación diversos disolventes orgánicos normalmente usados en un electrolito de litio. Por ejemplo, el disolvente orgánico puede ser un disolvente a base de carbonato cíclico, un disolvente a base de carbonato lineal, un disolvente a base de éster lineal, un disolvente a base de éster cíclico, un disolvente a base de nitrilo, o una mezcla de los mismos, y preferiblemente, puede incluir un disolvente a base de carbonato cíclico y un disolvente a base de carbonato lineal. En este caso, la razón en volumen del disolvente a base de carbonato cíclico y el disolvente a base de carbonato lineal puede ser de 3:7 a 2:8.

El disolvente a base de carbonato cíclico es un disolvente orgánico de alta viscosidad que tiene una alta constante dieléctrica y, por tanto, puede disociar bien una sal de litio en un electrolito, y puede ser uno o más seleccionados 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 específicamente, puede incluir carbonato de etileno (EC).

Además, el disolvente a base de carbonato lineal es un disolvente orgánico de baja viscosidad y baja constante dieléctrica, y puede ser uno o más seleccionados 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 específicamente, puede incluir carbonato de etilmetilo (EMC).

Con el fin de preparar una disolución de electrolito que tenga alta conductividad iónica, es preferible que se use una mezcla de un disolvente a base de carbonato cíclico y un disolvente a base de carbonato lineal como disolvente orgánico.

El disolvente a base de éster lineal puede ser uno o más seleccionados de acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo, y propionato de butilo.

El disolvente a base de éster cíclico puede ser uno o más seleccionados de γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, σ -valerolactona, y ϵ -caprolactona.

El disolvente a base de nitrilo puede ser uno o más seleccionados de succinonitrilo, acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, valeronitrilo, caprilonitrilo, heptanonitrilo, ciclopentanocarbonitrilo, ciclohexanocarbonitrilo, 2-fluorobenzonitrilo, 4-fluorobenzonitrilo, difluorobenzonitrilo, trifluorobenzonitrilo, fenilacetoneitrilo, 2-fluorofenilacetoneitrilo y 4-fluorofenilacetoneitrilo, y preferiblemente, puede ser succinonitrilo.

El resto del peso total de la disolución de electrolito no acuoso, excepto los contenidos de los demás componentes, por ejemplo, el aditivo y la sal de litio, distintos del disolvente orgánico, puede ser el disolvente orgánico a menos que se indique lo contrario.

(3) Sal de litio

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

Como sal de litio, puede usarse sin imitación cualquier sal de litio normalmente usada en una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio, y específicamente, la sal de litio puede incluir Li^+ como iones positivos, y uno o más seleccionados de $(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BC_4O_8^- , $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{CHF}^-$, $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$, $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$, PO_2F_2^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ y SCN^- como iones negativos.

Específicamente, la sal de litio puede ser uno o más seleccionados de LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ (LiFSI), LiTFSI, bis(pentafluoroetanosulfonil)imiduro de litio (LiBETI), LiSO_3CF_3 , LiPO_2F_2 , bis(oxalato)borato de litio (LiBOB), difluoro(oxalato)borato de litio (LiFOB), difluoro(bisoxalato)fosfato de litio (LiDFBP), tetrafluoro(oxalato)fosfato de litio (LiTFOP) y fluoromalonato(difluoro)borato de litio (LiFMDFB), y preferiblemente, puede ser LiPF_6 .

En una realización de la presente invención, la concentración de una sal de litio en el electrolito puede ser de 0,3 a 3,0 M, específicamente de 0,5 M a 2,0 M, más específicamente de 0,5 M a 1,5 M. Cuando la concentración de una sal de litio está en el intervalo anterior, se garantiza suficientemente un efecto de mejorar la salida a baja temperatura y mejorar las propiedades de ciclo, y se impide el aumento excesivo de la viscosidad y la tensión superficial, de modo que pueden obtenerse propiedades de impregnación con electrolito adecuadas.

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 interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y una disolución de electrolito no acuoso, en la que la disolución de electrolito no acuoso es la disolución de electrolito no acuoso según la presente invención. La disolución de electrolito no acuoso se ha descrito anteriormente y, por tanto, se omitirá la descripción de la misma y, a continuación en el presente documento, se describirán los demás componentes.

(1) Electrodo positivo

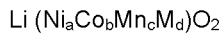
El electrodo positivo según la presente invención incluye un material activo de electrodo positivo, y puede fabricarse recubriendo un colector de corriente de electrodo positivo con una suspensión de electrodo positivo que incluye el material activo de electrodo positivo, un aglutinante, un material conductor, un disolvente, y similares, seguido de secado y prensado con rodillo.

El colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería. Por ejemplo, puede usarse acero inoxidable; aluminio; níquel; titanio; carbono cocido; o aluminio o acero inoxidable cuya superficie se trata con uno de carbono, níquel, titanio, plata, y similares.

El material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de intercalar y desintercalar reversiblemente litio, y puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en LCO (LiCoO₂), LNO (LiNiO₂), LMO (LiMnO₂), LiMn₂O₄, LiCoPO₄, LFP (LiFePO₄), o LiNi_{1-x-y-z}Co_xM¹_yM²_zO₂ (M¹ y M² son, cada uno independientemente, uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Mg, y Mo, y x, y y z son, cada uno independientemente, una fracción atómica de un elemento de composición de óxido, en la que 0 ≤ x < 0,5, 0 ≤ y < 0,5, 0 ≤ z < 0,5, y x+y+z=1) incluyendo LiNiMnCoO₂, y similares.

En una realización de la presente invención, el material activo de electrodo positivo puede estar representado por la fórmula 2 o la fórmula 3 a continuación.

[Fórmula 2]



En la fórmula 2, M es W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, o Mo, y a, b, c, y d son, cada uno, una fracción atómica de un elemento independiente, en la que 0,50 ≤ a ≤ 0,95, 0,025 ≤ b ≤ 0,25, 0,025 ≤ c ≤ 0,25, 0 ≤ d ≤ 0,05, y a+b+c+d=1.

[Fórmula 3]



En la fórmula 3, M' es uno o más seleccionados de Ni, Co, Mn, Al, Mg, Y, Zn, In, Ru, Sn, Sb, Ti, Te, Nb, Mo, Cr, Zr, W, Ir, y V, y 0 ≤ e < 1.

Preferiblemente, a, b, c, y d de la fórmula 2 pueden ser, respectivamente, 0,60 ≤ a ≤ 0,90, 0,05 ≤ b ≤ 0,20, 0,05 ≤ c ≤ 0,20, y 0 ≤ d ≤ 0,03.

Cuando el material activo de electrodo positivo de la presente invención es un material activo de electrodo positivo de NCM que incluye níquel (Ni), cobalto (Co) y manganeso (Mn), puede implementarse una mayor densidad de energía al aumentar el contenido de Ni, pero existe la desventaja de que se deterioran la estabilidad y reactividad superficial del electrodo positivo. Sin embargo, la desventaja puede superarse cuando se introduce aluminio (Al) como M.

Preferiblemente, e de la fórmula 3 puede ser 0.

El material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso, específicamente del 90 % en peso al 99 % en peso basándose en el peso total de sólidos en una suspensión de electrodo positivo. En este momento, cuando el contenido del material activo de electrodo positivo es del 80 % en peso o menos, se reduce la densidad de energía para reducir la capacidad.

El aglutinante es un componente para ayudar en la unión de un material activo y un material conductor y en la unión con un colector de corriente, y puede añadirse normalmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basándose en el peso total de sólidos en una suspensión de electrodo positivo. Los ejemplos del aglutinante pueden incluir poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un monómero de etileno-propileno-dieno, un monómero de etileno-propileno-dieno sulfonado, caucho de estireno-butadieno, caucho fluorado, o diversos copolímeros de los mismos.

Además, el material conductor es un material que confiere conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería, y puede añadirse en una cantidad del 0,5 % en peso al 20 % en peso basándose en el peso total de sólidos en una suspensión de electrodo positivo.

Los ejemplos del material conductor pueden incluir negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, o negro térmico; polvo de grafito de grafito natural, grafito artificial, nanotubos de carbono, o grafito, que tiene un estructura cristalina muy desarrollada; fibra conductora tal como fibra de carbono o fibra de metal; polvo conductor tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio, o polvo de níquel; una fibra corta monocristalina conductora tal como óxido de zinc y titanato de potasio; un óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; o un material conductor tal como un derivado de polifenileno, y similares.

Además, un disolvente de la suspensión de electrodo positivo puede incluir un disolvente orgánico tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP), y puede usarse en una cantidad de manera que se logre una viscosidad preferida cuando se incluyen el material activo de electrodo positivo, el aglutinante, el material conductor, y similares. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad de manera que la concentración de sólidos en una suspensión de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo, un aglutinante y un material conductor es del 40 % en peso al 99 % en peso, preferiblemente del 50 % en peso al 99 % en peso.

(2) Electrodo negativo

El electrodo negativo según la presente invención incluye un material activo de electrodo negativo, y puede fabricarse recubriendo un colector de corriente de electrodo negativo con una suspensión de electrodo negativo que incluye el material activo de electrodo negativo, un aglutinante, un material conductor, un disolvente, y similares, seguido de secado y prensado con rodillo.

El colector de corriente de electrodo negativo normalmente tiene un grosor de 3 μm a 500 μm . El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería. Por ejemplo, puede usarse cobre; acero inoxidable; aluminio; níquel; titanio; carbono cocido, cobre o acero inoxidable cuya superficie se trata con uno de carbono, níquel, titanio, plata, y similares, o una aleación de aluminio-cadmio, y similares. Además, al igual que en el caso del colector de corriente de electrodo positivo, pueden formarse irregularidades microscópicas sobre la superficie del colector de corriente de electrodo negativo para mejorar la fuerza de acoplamiento de un material activo de electrodo negativo, y el colector de corriente 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, y un cuerpo de material textil no tejido.

Además, el material activo de electrodo negativo puede incluir uno o más seleccionados de un material de carbono capaz de intercalar/desintercalar reversiblemente iones de litio; un metal o una aleación del metal y litio; un óxido complejo metálico; un material que puede estar dopado y no dopado con litio; un metal de litio; y un óxido de metal de transición.

Como material de carbono capaz de intercalar/desintercalar reversiblemente metales de litio, puede usarse sin particular limitación un material activo de electrodo negativo a base de carbono habitualmente usado en una batería de iones de litio, y los ejemplos del mismo pueden incluir un carbono cristalino, un carbono amorfo, o una combinación de los mismos. Los ejemplos del carbono cristalino pueden incluir grafito tal como un grafito artificial o grafito natural irregular, plano, escamoso, esférico o fibroso, y los ejemplos del carbono amorfo pueden incluir carbono blando (carbono cocido a baja temperatura), carbono duro, carburos de brea de mesofase, coques cocidos, y similares.

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

Como óxido compuesto de metal, puede usarse uno seleccionado del grupo que consiste en PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , Bi_2O_5 , $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), 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, Ge; Me': un elemento de cada uno del grupo 1, grupo 2 y grupo 3 de la tabla periódica, halógeno; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$).

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

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

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

20 El aglutinante es un componente para ayudar en la unión entre un material conductor, un material activo y un colector de corriente, y puede añadirse normalmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basándose en el peso total de sólidos en una suspensión de electrodo negativo. Los ejemplos del aglutinante pueden incluir poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un monómero de etileno-propileno-
25 dieno, un monómero de etileno-propileno-dieno sulfonado, caucho de estireno-butadieno, caucho fluorado, o diversos copolímeros de los mismos.

30 El material conductor es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad de un material activo de electrodo negativo, y puede añadirse en una cantidad del 0,5 % en peso al 20 % en peso basándose en el peso total de sólidos en una suspensión de electrodo negativo. El material conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar ningún cambio químico en la batería, y por ejemplo, puede usarse negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, o negro térmico; polvo de grafito de grafito natural, grafito artificial, nanotubos de carbono, o grafito, que tiene una estructura cristalina muy desarrollada; fibra conductora tal como fibra de carbono o fibra de metal; polvo conductor tal como
35 polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio, o polvo de níquel; una fibra corta monocristalina conductora tal como óxido de zinc y titanato de potasio; un óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; o un material conductor tal como un derivado de polifenileno, y similares.

40 Un disolvente de la suspensión de electrodo negativo puede incluir agua, o un disolvente orgánico tal como NMP, un alcohol, o similares, y puede usarse en una cantidad de manera que se logre una viscosidad preferida cuando se incluyen el material activo de electrodo negativo, el aglutinante, el material conductor, y similares. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad de manera que la concentración de sólidos en una suspensión que incluye un material activo de electrodo negativo, un aglutinante y un material conductor es del 30 % en peso al 99 % en peso, preferiblemente del 40 % en peso al 99 % en peso.

45 (3) Separador

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

El separador es para separar el electrodo negativo y el electrodo positivo y para proporcionar una trayectoria de movimiento para los iones de litio. Puede usarse sin particular limitación cualquier separador normalmente usado como separador en una batería secundaria de litio, y particularmente, es preferible un separador que tenga baja resistencia al movimiento de iones de una disolución de electrolito, tenga una excelente impregnación con disolución de electrolito, y sea seguro.

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

65 La batería secundaria de litio según la presente invención tal como se describió anteriormente puede usarse

útilmente en dispositivos portátiles tales como un teléfono móvil, un ordenador portátil y una cámara digital, y en coches eléctricos tales como un vehículo híbrido eléctrico (HEV).

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

10 El módulo de batería o el bloque de baterías puede usarse como fuente de alimentación de uno o más dispositivos de tamaño mediano y grande, por ejemplo, una herramienta eléctrica, un coche eléctrico incluyendo un vehículo eléctrico (EV), un vehículo híbrido eléctrico y un vehículo híbrido eléctrico enchufable (PHEV), y un sistema de almacenamiento de energía.

15 La forma externa de la batería secundaria de litio de la presente invención no está particularmente limitada, pero puede ser una forma cilíndrica que usa una lata, una forma cuadrada, una forma de bolsa, una forma de botón, o similares.

La batería secundaria de litio según la presente invención puede usarse en una celda de batería que se usa como fuente de alimentación para un dispositivo de tamaño pequeño, y también puede usarse preferiblemente como celda unitaria en un módulo de batería de tamaño mediano y grande que incluye una pluralidad de celdas de batería.

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

Modo de llevar a cabo la invención

25 <Ejemplos: Fabricación de batería secundaria de litio>

Ejemplo 1.

30 (Preparación de disolución de electrolito no acuoso)

Se mezclaron carbonato de etileno (EC) : carbonato de etilmetilo (EMC) en una razón en volumen de 30:70, y luego se disolvió LiPF_6 en los mismos hasta 1,0 M para preparar una disolución orgánica no acuosa. Se mezclaron 0,5 g de un compuesto representado por la fórmula 1-1, 0,5 g de carbonato de vinileno y el resto de la disolución orgánica no acuosa para preparar 100 g de una disolución de electrolito no acuoso.

35 (Fabricación de batería secundaria de litio)

40 A N-metil-2-pirrolidona (NMP), se le añadieron $\text{Li}[\text{Ni}_{0,86}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,07}\text{Al}_{0,02}]\text{O}_2$ (NCMA) como material activo de electrodo positivo, un material conductor (negro de carbono) y un aglutinante (poli(fluoruro de vinilideno)) en una razón en peso de 97,5:1:1,5 para preparar una suspensión de electrodo positivo (contenido de sólidos: 60 % en peso). Se aplicó y se secó la suspensión de electrodo positivo sobre una película delgada de aluminio (Al) que tenía un grosor de aproximadamente 15 μm como colector de corriente de electrodo positivo, y luego se le realizó prensado con rodillo para fabricar un electrodo positivo.

45 Además, como material activo de electrodo negativo, se mezclaron grafito en el que se combinaron grafito artificial y grafito natural en una razón en peso de 8:2, caucho de estireno-butadieno (SBR) como aglutinante, carboximetilcelulosa de sodio (CMC) como espesante y negro de carbono como material conductor en una razón en peso de 96,3:1:1,5:1,2, y luego se añadieron al disolvente NMP para preparar una suspensión de mezcla de electrodo negativo. Se aplicó la suspensión de mezcla de electrodo negativo sobre una película delgada de cobre (Cu) que tenía un grosor de aproximadamente 10 μm como colector de corriente de electrodo negativo, se secó y luego se prensó con rodillo para fabricar un electrodo negativo.

50 En una sala seca, se interpuso un separador entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y luego se inyectó la disolución de electrolito no acuoso preparada en el mismo para fabricar una batería secundaria de litio de tipo semicelda de botón.

55 Ejemplo 2.

Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque el contenido del compuesto representado por la fórmula 1-1 se cambió a 1 g cuando se preparó una disolución de electrolito no acuoso.

Ejemplo 3.

65 Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó LiFePO_4 (LFP) como material activo de electrodo positivo en lugar de NCMA cuando se fabricó una batería secundaria de

litio.

Ejemplo 4.

5 Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto porque se usó LiFePO_4 (LFP) como material activo de electrodo positivo en lugar de NCMA cuando se fabricó una batería secundaria de litio.

Ejemplo 5.

10 Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque el contenido del compuesto representado por la fórmula 1-1 se cambió a 5 g cuando se preparó una disolución de electrolito no acuoso.

15 Ejemplo 6.

Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque el contenido del compuesto representado por la fórmula 1-1 se cambió a 0,1 g cuando se preparó una disolución de electrolito no acuoso.

20 Ejemplo comparativo 1.

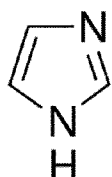
Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se añadió el compuesto representado por la fórmula 1-1 cuando se preparó una disolución de electrolito no acuoso.

25 Ejemplo comparativo 2.

Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadió un compuesto representado por la fórmula B-1 a continuación en lugar del compuesto representado por la fórmula 1-1 cuando se preparó una disolución de electrolito no acuoso.

30

[Fórmula B-1]



35 Ejemplo comparativo 3.

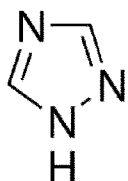
Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo comparativo 2, excepto porque el contenido del compuesto representado por la fórmula B-1 se cambió a 1 g cuando se preparó una disolución de electrolito no acuoso.

40 Ejemplo comparativo 4.

Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadió un compuesto representado por la fórmula B-2 a continuación en lugar del compuesto representado por la fórmula 1-1 cuando se preparó una disolución de electrolito no acuoso.

45

[Fórmula B-2]



50 Ejemplo comparativo 5.

Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo comparativo 4, excepto porque el

contenido del compuesto representado por la fórmula B-2 se cambió a 1 g cuando se preparó una disolución de electrolito no acuoso.

Ejemplo comparativo 6.

5 Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo comparativo 2, excepto porque se usó LiFePO_4 (LFP) como material activo de electrodo positivo en lugar de NCMA cuando se fabricó una batería secundaria de litio.

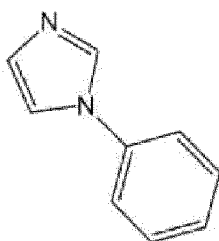
10 Ejemplo comparativo 7.

Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo comparativo 3, excepto porque se usó LiFePO_4 (LFP) como material activo de electrodo positivo en lugar de NCMA cuando se fabricó una batería secundaria de litio.

15 Ejemplo comparativo 8.

Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadió un compuesto representado por la fórmula B-3 a continuación en lugar del compuesto representado por la fórmula 1-1 cuando se preparó una disolución de electrolito no acuoso.

[Fórmula B-3]



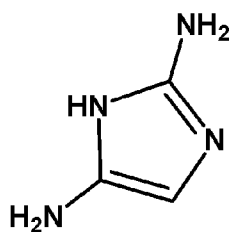
25 Ejemplo comparativo 9.

Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo comparativo 8, excepto porque el contenido del compuesto representado por la fórmula B-3 se cambió a 1 g cuando se preparó una disolución de electrolito no acuoso.

Ejemplo comparativo 10.

35 Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadió un compuesto representado por la fórmula B-4 a continuación en lugar del compuesto representado por la fórmula 1-1 cuando se preparó una disolución de electrolito no acuoso.

[Fórmula B-4]



40 <Ejemplos experimentales: Evaluación del rendimiento de la batería secundaria de litio>

45 Ejemplo experimental 1. Evaluación de las propiedades de vida útil a alta temperatura (45 °C)

(1) Medición de resistencia inicial y tasa de aumento de resistencia (%)

Se activó cada una de las baterías secundarias de litio fabricadas en los ejemplos y los ejemplos comparativos con 0,1 C CC, y luego se desgasificó.

50 Después de eso, en la condición de carga a corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 25 °C, se cargó cada

ES 2 998 502 T3

una de las baterías secundarias de litio hasta 4,20 V con 0,33 C CC, seguido de un corte de corriente de 0,05 C, y luego se descargó hasta 2,5 V con 0,33 C en la condición de CC. Se ajustó la carga/descarga anterior a un ciclo, y se realizaron tres ciclos, y luego se calculó DC-iR a través de una caída de tensión que apareció cuando se aplicó un pulso de descarga durante 10 segundos a 2,5 C después de la carga hasta el 50 % de estado de carga (SOC), y se definió la resistencia medida como resistencia inicial. Se midió la caída de tensión usando el dispositivo de carga y descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION, 5 V, 6 A).

Después de eso, después de realizar 200 ciclos de carga/descarga a alta temperatura (45 °C) en las mismas condiciones de carga/descarga que antes, se calculó DC-iR a través de una caída de tensión que apareció cuando se aplicó un pulso de descarga durante 10 segundos a 2,5 C después de la carga hasta el 50 % de estado de carga (SOC). En la tabla 1 a continuación se muestra la tasa de aumento de resistencia (%) después de 200 ciclos calculada sustituyendo lo anterior en la ecuación (1) a continuación.

Ecuación (1): Tasa de aumento de resistencia (%) = $\{(resistencia\ después\ de\ 200\ ciclos - resistencia\ inicial) / resistencia\ inicial\} \times 100$

(2) Medición de tasa de retención de capacidad (%)

Se activó cada una de las baterías secundarias de litio fabricadas en los ejemplos y los ejemplos comparativos con 0,1 C CC, y luego se desgaseificó. Después de eso, en la condición de carga a corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 25 °C, se cargó cada una de las baterías secundarias de litio hasta 4,20 V con 0,33 C CC, seguido de un corte de corriente de 0,05 C, y luego se descargó hasta 2,5 V con 0,33 C en la condición de CC.

A continuación, en la condición de carga a corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 45 °C, se cargó cada una de las baterías secundarias de litio hasta 4,20 V con 0,33 C CC, seguido de un corte de corriente de 0,05 C, y luego se descargó hasta 2,5 V con 0,33 C en la condición de CC. Se ajustó la carga/descarga anterior a un ciclo, y se realizaron 200 ciclos de carga/descarga a alta temperatura (45 °C), durante los cuales se midió la capacidad de descarga usando el dispositivo de carga y descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION, 5 V, 6 A). Se calculó la tasa de retención de capacidad sustituyendo la capacidad de descarga medida en la ecuación (2) a continuación, y los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

Ecuación (2): Tasa de retención de capacidad (%) = $(capacidad\ de\ descarga\ después\ de\ 200\ ciclos / capacidad\ de\ descarga\ después\ de\ 1\ ciclo) \times 100$

Ejemplo experimental 2. Evaluación de las propiedades de almacenamiento a alta temperatura

Se cargó completamente cada una de las baterías secundarias de litio fabricadas en los ejemplos y los ejemplos comparativos hasta el 100 % de SOC con 4,2 V (corte de 0,05 C) en las condiciones de CC/CV y 0,33 C a 25 °C. Después de eso, se almacenó la batería secundaria de litio completamente cargada a alta temperatura (60 °C) durante 12 semanas para medir la tasa de retención de capacidad, la tasa de aumento de resistencia y la tasa de aumento de volumen de la misma, y los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

En este momento, se calculó la tasa de retención de capacidad sustituyendo la capacidad de descarga de la batería secundaria de litio medida antes del almacenamiento a alta temperatura y la capacidad de descarga de la batería secundaria de litio medida después del almacenamiento a alta temperatura, que se midieron usando el dispositivo de carga y descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION, 5 V, 6 A), en la ecuación (3) a continuación, se calculó la tasa de aumento de resistencia sustituyendo el valor de resistencia inicial medido antes del almacenamiento a alta temperatura y el valor de resistencia medido después del almacenamiento a alta temperatura en la ecuación (4) a continuación, y se calculó la tasa de aumento de volumen sustituyendo el volumen inicial antes del almacenamiento a alta temperatura y el volumen después del almacenamiento a alta temperatura, que se midieron de manera flotante, en la ecuación (5) a continuación.

Ecuación (3): Tasa de retención de capacidad (%) = $(capacidad\ de\ descarga\ después\ del\ almacenamiento\ a\ alta\ temperatura / capacidad\ de\ descarga\ antes\ del\ almacenamiento\ a\ alta\ temperatura) \times 100$

Ecuación (4): Tasa de aumento de resistencia (%) = $\{(valor\ de\ resistencia\ después\ del\ almacenamiento\ a\ alta\ temperatura - valor\ de\ resistencia\ inicial) / valor\ de\ resistencia\ inicial\} \times 100$

Ecuación (5): Tasa de aumento de volumen (%) = $\{(volumen\ después\ del\ almacenamiento\ a\ alta\ temperatura - volumen\ inicial) / volumen\ inicial\} \times 100$

[Tabla 1]

	Material activo de electrodo positivo	Primer aditivo		Ejemplo experimental 1			Ejemplo experimental 2		
		Fórmula química	Contenido (g)	Resistencia inicial (ohm)	Tasa de aumento de resistencia (%)	Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de retención de capacidad (%)	Tasa de aumento de resistencia (%)	Tasa de aumento de volumen (%)
Ejemplo 1	NCMA	1-1	0,5	5,45	1,2	98,5	97,5	3,5	5,1
Ejemplo 2	NCMA	1-1	1	5,67	1,12	98	97,3	3,8	4,8
Ejemplo 3	LFP	1-1	0,5	5,12	1,3	98,2	96,5	3,7	3,2
Ejemplo 4	LFP	1-1	1	5,25	1,15	97,8	96,2	4,1	3
Ejemplo 5	NCMA	1-1	5	6,12	1,02	97,2	94,2	3,5	4,1
Ejemplo 6	NCMA	1-1	0,1	5,31	2,5	98,7	96,5	5,4	7,6
Ejemplo comparativo 1	NCMA	-	-	8,75	32,4	79,8	75,2	34,5	24,7
Ejemplo comparativo 2	NCMA	B-1	0,5	5,67	13,4	91,2	88,5	12,4	15,4
Ejemplo comparativo 3	NCMA	B-1	1	5,98	13,2	90,8	87,9	12,8	14,7
Ejemplo comparativo 4	NCMA	B-2	0,5	5,57	15,5	92,1	85,4	13,5	17,5
Ejemplo comparativo 5	NCMA	B-2	1	5,72	14,7	91,5	84,7	14,1	18,4
Ejemplo comparativo 6	LFP	B-1	0,5	5,32	14,1	90,7	87,5	12,9	14,2
Ejemplo comparativo 7	LFP	B-1	1	5,49	13,5	90,1	86,8	13,5	13,4
Ejemplo comparativo 8	NCMA	B-3	0,5	5,62	17,5	91,1	83,2	14,2	20,1
Ejemplo comparativo 9	NCMA	B-3	1	5,98	15,2	89,5	82,7	15,3	19,6
Ejemplo comparativo 10	NCMA	B-4	0,5	5. 97	20,1	88,7	82,4	15,5	19,9

5 A través de los resultados en la tabla 1, puede confirmarse que, cuando se incluyen el compuesto representado por la fórmula (1) y carbonato de vinileno como aditivo de electrolito al mismo tiempo, las propiedades tanto de almacenamiento como de vida útil a alta temperatura son excelentes.

10 Específicamente, puede confirmarse que los ejemplos 1 a 6 tienen excelentes propiedades de almacenamiento y de vida útil a alta temperatura no sólo en comparación con el ejemplo comparativo 1 que no usó el compuesto representado por la fórmula 1 como aditivo, sino también en comparación con casos en los que se usó el compuesto representado por la fórmula B-1 que tiene una estructura de imidazol en el que no estaba sustituido un grupo amino en lugar del compuesto representado por la fórmula 1 (ejemplos comparativos 2, 3, 6 y 7), casos en los que se usó el compuesto representado por la fórmula B-2 que tiene una estructura de triazol (ejemplos comparativos 4 y 5), casos en los que se usó el compuesto representado por la fórmula B-3 que tiene una estructura de fenilimidazol

ES 2 998 502 T3

(ejemplos comparativos 8 y 9), y un caso en el que se usó el compuesto representado por la fórmula B-4 que tiene una estructura en la que estaban sustituidos dos grupos amino (ejemplo comparativo 10).

- 5 Además, puede observarse que los ejemplos 1 a 4 y 6 en los que el contenido del compuesto representado por la fórmula 1 es del 3 % en peso o menos son más ventajosos en cuanto a resistencia inicial y tasa de retención de capacidad después del almacenamiento a alta temperatura que el ejemplo 5 en el que el contenido del mismo es mayor del 3 % en peso, y los ejemplos 1 a 5 en los que el contenido del compuesto representado por la fórmula 1 es del 0,2 % en peso o mayor son más ventajosos en cuanto a tasa de aumento de resistencia y tasa de aumento de volumen después del almacenamiento a alta temperatura que el ejemplo 6 en el que el contenido del mismo es menor del 0,2 % en peso.
- 10

REIVINDICACIONES

1. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, que comprende:

5

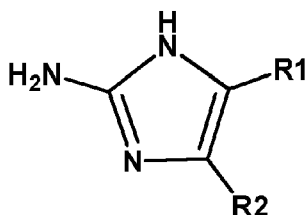
una sal de litio;

un disolvente orgánico; y

un primer aditivo que es un compuesto representado por la fórmula 1 a continuación:

10

[Fórmula 1]



15

en la que, en la fórmula 1,

R1 y R2 son, cada uno independientemente, hidrógeno; o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

20

2. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1, en la que R1 y R2 son, cada uno, hidrógeno.

3. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1, que comprende además uno o más segundos aditivos seleccionados de carbonato de vinileno y carbonato de viniletileno.

25

4. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1, en la que el contenido del primer aditivo es del 0,1 % en peso al 5 % en peso basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

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

30

6. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 3, en la que el contenido del segundo aditivo es del 0,1 % en peso al 5 % en peso basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

7. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 3, en la que la razón en peso del primer aditivo y el segundo aditivo es de 1:0,2 a 1:1,5.

35

8. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 3, en la que la razón en peso del primer aditivo y el segundo aditivo es de 1:0,5 a 1:1.

40

9. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1, en la que la concentración de la sal de litio es de 0,3 M a 3,0 M.

10. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1, en la que el disolvente orgánico comprende un disolvente a base de carbonato cíclico y un disolvente a base de carbonato lineal.

45

11. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 10, en la que la razón en volumen del disolvente a base de carbonato cíclico y el disolvente a base de carbonato lineal es de 3:7 a 2:8.

12. Batería secundaria de litio, que comprende:

50

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

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

55

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

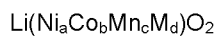
la disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1.

13. Batería secundaria de litio según la reivindicación 12, en la que el material activo de electrodo positivo

comprende un óxido de metal de transición compuesto de litio representado por la fórmula 2 o la fórmula 3 a continuación:

[Fórmula 2]

5



en el que, en la fórmula 2,

10

M es W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, o Mo, y

a, b, c, y d son, cada uno, una fracción atómica de un elemento independiente, en la que $0,50 \leq a \leq 0,95$, $0,025 \leq b \leq 0,25$, $0,025 \leq c \leq 0,25$, $0 \leq d \leq 0,05$, y $a+b+c+d=1$, y

15

[Fórmula 3]



en el que, en la fórmula 3,

20

M' es uno o más seleccionados de Ni, Co, Mn, Al, Mg, Y, Zn, In, Ru, Sn, Sb, Ti, Te, Nb, Mo, Cr, Zr, W, Ir, y V, y $0 \leq e < 1$.