

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 026 672**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.01.2020** **PCT/KR2020/000827**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.07.2020** **WO20149677**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2020** **E 20741907 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2025** **EP 3893311**

54 Título: **Uso de un compuesto como aditivo de una disolución de electrolito no acuoso, electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio y batería secundaria de litio que incluye el mismo**

30 Prioridad:

17.01.2019 KR 20190006093

15.01.2020 KR 20200005266

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

11.06.2025

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

QUIRÓS MARÍN, María

ES 3 026 672 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

Uso de un compuesto como aditivo de una disolución de electrolito no acuoso, electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio y batería secundaria de litio que incluye el mismo

Campo técnico

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica la prioridad de las solicitudes de patente coreana n.ºs 2019-0006093, presentada el 17 de enero de 2019, y 2020-0005266, presentada el 15 de enero de 2020.

Campo técnico

La presente invención se refiere a un uso de un compuesto como aditivo de una disolución de electrolito no acuoso, y a una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio y a una batería secundaria de litio que incluye la misma.

Antecedentes de la técnica

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

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

A diferencia de los primeros días cuando se aplicaba directamente metal de litio al sistema, el sistema de baterías de iones de litio está produciéndose como un sistema en el que no se usa directamente metal de litio en la batería, por ejemplo, se usa un material de óxido de metal de transición que contiene litio como material de electrodo positivo, y se usan un material a base de carbono, tal como grafito, y un material a base de aleación, tal como silicio, como material de electrodo negativo en un electrodo negativo.

La batería de iones de litio se compone principalmente de un electrodo positivo formado por un óxido de metal de transición que contiene litio, un electrodo negativo capaz de almacenar litio, una disolución de electrolito que se convierte en un medio para transferir iones de litio, y un separador, y, entre ellos, se ha llevado a cabo una cantidad significativa de investigación sobre la disolución de electrolito, mientras que la disolución de electrolito se conoce como un componente que afecta en gran medida a la estabilidad y a la seguridad de la batería de iones de litio.

En este caso, la disolución de electrolito para una batería de iones de litio se compone de una sal de litio, un disolvente orgánico que disuelve la sal de litio, y un aditivo funcional, en donde es importante una selección apropiada de estos componentes para mejorar las propiedades electroquímicas de la batería.

Como sal de litio representativa usada actualmente, están usándose LiPF_6 , LiBF_4 , LiFSI (bis(fluorosulfonil)imida de litio, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$), LiTFSI (bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$), o LiBOB (bis(oxalato)borato de litio, $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$), y, con respecto al disolvente orgánico, está usándose un disolvente orgánico a base de éster o un disolvente orgánico a base de éter.

Con respecto a la batería de iones de litio, se han sugerido un aumento de la resistencia y una disminución de la capacidad durante la carga y descarga o durante el almacenamiento a altas temperaturas como un problema que provoca una degradación del rendimiento. Además, entre las reacciones secundarias provocadas por el deterioro de la disolución de electrolito a altas temperaturas, existe el problema de una disminución de la capacidad de pasivación de una película cuando se activa un subproducto, que se genera debido a la descomposición de la sal a altas temperaturas, y luego se descompone la película formada sobre las superficies del electrodo positivo y del electrodo negativo, y como resultado, esto puede provocar una descomposición adicional de la disolución de electrolito y una autodescarga concomitante.

Particularmente, con respecto a un electrodo negativo a base de grafito usado principalmente como electrodo negativo para una batería de iones de litio, dado que su potencial de funcionamiento es de 0,3 V (frente a Li/Li^+) o menos, que es inferior a la ventana de estabilización electroquímica de una disolución de electrolito usada en la

batería de iones de litio, en primer lugar, se reduce y descompone la disolución de electrolito. El producto de disolución de electrolito así reducido y descompuesto transmite iones de litio, pero forma una interfase sólido-electrolito (SEI) que suprime la descomposición adicional de la disolución de electrolito.

Sin embargo, tal como se describió anteriormente, dado que se degrada la capacidad de pasivación de la película debido a HF y PF₅, que se producen por la pirólisis de LiPF₆, una sal de litio ampliamente usada en la batería de iones de litio mientras se descompone la película por los productos de descomposición de la sal a altas temperaturas o se deteriora la superficie del electrodo, se produce la disolución de metal de transición a partir del electrodo positivo para aumentar la resistencia y puede reducirse la capacidad por la pérdida de centros redox. Además, dado que los iones de metal de transición así disueltos se electrodepositan sobre el electrodo negativo, se aumenta la capacidad irreversible por el consumo de electrones debido a la electrodeposición del metal y la descomposición adicional del electrolito y, por tanto, no sólo puede reducirse la capacidad de la celda, sino que también puede aumentarse la resistencia y puede autodescargarse el electrodo negativo de grafito.

Por tanto, con el fin de garantizar y mantener la capacidad de pasivación de la SEI incluso durante el almacenamiento a alta temperatura, es urgente introducir un aditivo de disolución de electrolito que pueda descomponerse bien por reducción, o introducir un aditivo capaz de eliminar la causa de degradación de una batería a altas temperaturas mediante la eliminación de HF y PF₅, los productos de descomposición de LiPF₆ como sal de litio típica, que se generan debido al calor/humedad.

Documento de la técnica anterior

Publicación de solicitud de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 2014-050058.

Además, D. DAS *ET AL.*, "Antithyroid Drug Carbimazole and Its Analogues: Synthesis and Inhibition of Peroxidase-Catalyzed Iodination of L-Tyrosine", JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, 2008, vol. 51, n.º 22, páginas 7313 - 7317 notifican la síntesis y la actividad biológica del fármaco antitiroideo carbimazol (CBZ) y sus análogos.

A. LAWSON *ET AL.*, "230. 2-Mercaptoglyoxalines. Part X. The acylation of 2-mercaptoglyoxalines", JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, 1956, página 1103 notifican la acilación de 2-mercaptoglyoxalinas.

El documento US 4 526 846 A se refiere a un aditivo de prevención de corrosión compuesto por una amina terciaria de base de Lewis, particularmente imidas heterocíclicas tales como 1,3-dimetilimidazolidinona y 3,5-dimetilisoxazol, en donde ninguno de los nitrógenos de la misma contiene protones ácidos.

El documento DE 34 25 396 A1 describe electrolitos para su uso en elementos secundarios orgánicos con electrodos orgánicos, en los que se usan materiales conductores orgánicos tales como poliacetileno como sustancia electroactiva para los electrodos positivos (cátodos) y/o los electrodos negativos (ánodos).

El documento US 2014/272604 A1 se refiere a un aditivo de disolución de electrolito que incluye difluorofosfato de litio (LiDFP), un compuesto a base de carbonato de vinileno, y un compuesto a base de sultona.

Z. Fijalek *ET AL.*, "Determination of methimazole and carbimazole using polarography and voltammetry", Analytical Letters, vol. 23, n.º 7, 1990, páginas 1213 - 1233 notifican la determinación de metimazol y carbimazol usando polarografía y voltametría.

El documento JP 2003 208920 A divulga una disolución electrolítica no acuosa en la que se disuelve una sal de litio en un disolvente orgánico no acuoso, y el disolvente orgánico no acuoso tiene la fórmula general: S=C-N-C=X, en donde X representa un átomo de carbono o un átomo de oxígeno.

El documento KR 2016 0138402 A se refiere a un aditivo para un electrolito no acuoso.

El documento JP 2000 106211 A describe una disolución electrolítica de batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo fabricado de un óxido compuesto de litio y un metal de transición, y un electrodo negativo de grafito que tiene una separación de plano de cristal (d002) de 0,34 nm o menos, en donde la disolución electrolítica es no acuosa.

El documento JP 2012 256505 A se refiere a una batería secundaria que incluye un electrodo positivo y un electrodo negativo apilados a través de un separador, en donde al menos uno de un electrodo positivo, un electrodo negativo, y un separador contiene un compuesto de alto peso molecular, y una disolución electrolítica contiene un compuesto de oxidación-reducción.

El documento KR 2018 0054499 A se refiere a un electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que comprende una sal de litio que puede ionizarse, un disolvente orgánico, y un aditivo.

Divulgación de la invención

Problema técnico

5 Un aspecto de la presente invención proporciona un uso de un compuesto basado en una base de Lewis capaz de reaccionar rápidamente con un ácido como aditivo de una disolución de electrolito no acuoso.

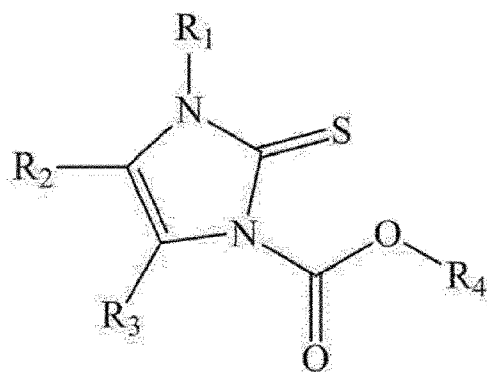
Otro aspecto de la presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que incluye el aditivo de disolución de electrolito no acuoso.

10 Otro aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que incluye la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio.

Solución técnica

15 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un uso de un compuesto representado por la fórmula 1 como aditivo de una disolución de electrolito no acuoso.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1,

25 R₁ a R₄ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

Según otro 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 el compuesto representado por la fórmula 1 de la presente invención como primer aditivo.

La disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio puede incluir además un segundo aditivo de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbonato de vinileno (VC), 1,3-propanosultona (PS), y sulfato de etileno (Esa).

Según otro aspecto 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.

Efectos ventajosos

Según la presente invención, dado que se incluye un compuesto basado en una base de Lewis para su uso como aditivo de una disolución de electrolito no acuoso, puede proporcionarse una disolución de electrolito no acuoso con propiedades, que no sólo puede formar una interfase sólido-electrolito (SEI) estable sobre una superficie de un electrodo negativo, sino que también puede suprimir la disolución de un electrodo positivo debido a un ácido, tal como HF/PF₅, formado como producto de descomposición de una sal de litio, y, además, puede prepararse una batería secundaria de litio en la que se mejora el aumento de la resistencia durante el almacenamiento a alta temperatura al incluir la disolución de electrolito no acuoso.

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.

La figura 1 es un gráfico que ilustra los resultados de evaluar las capacidades de descarga iniciales de las baterías secundarias de litio según el ejemplo experimental 1 de la presente invención;

la figura 2 es un gráfico que ilustra los resultados de evaluar las características de almacenamiento a alta temperatura de las baterías secundarias de litio según el ejemplo experimental 2 de la presente invención;

la figura 3 es un gráfico que ilustra los resultados de evaluar las tasas de aumento de resistencia de las baterías secundarias de litio según el ejemplo experimental 3 de la presente invención;

la figura 4 es un gráfico que ilustra los resultados de evaluar la formación de una interfase sólido-electrolito (SEI) de las baterías secundarias de litio según el ejemplo experimental 4 de la presente invención; y

la figura 5 es un gráfico que ilustra los resultados de evaluar la disolución de iones metálicos según el ejemplo experimental 5 de la presente invención.

Modo de llevar a cabo la invención

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

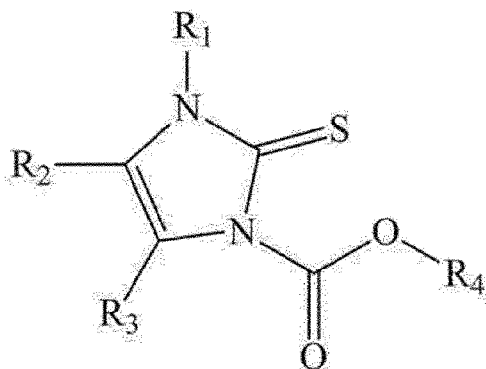
La capacidad de pasivación de una interfase sólido-electrolito (SEI) formada sobre las superficies de los electrodos positivos/negativos por la descomposición de una disolución de electrolito es un factor que afecta en gran medida al rendimiento de almacenamiento a alta temperatura. Se sabe que los ácidos, tales como HF y PF₅, que se producen por la pirólisis de LiPF₆, una sal de litio ampliamente usada en una batería de iones de litio, son uno de los factores que degradan una película. Si la superficie del electrodo positivo se degrada por el ataque de estos ácidos, se disuelve el metal de transición para aumentar la resistencia superficial del electrodo debido a un cambio en la estructura local de la superficie, y puede reducirse la capacidad porque se reduce la capacidad teórica por la pérdida de centros rédox. Además, dado que los iones de metal de transición así disueltos se electrodepositan sobre el electrodo negativo reaccionando en un intervalo de potencial de reducción fuerte para consumir electrones, destruir la película, y exponer una nueva superficie, se provoca la descomposición adicional del electrolito no sólo para aumentar la resistencia del electrodo negativo, sino también para aumentar la capacidad irreversible y, por tanto, existe una limitación porque se reduce continuamente la capacidad de una celda.

Por tanto, con el fin de suprimir la degradación de la batería, puede impedirse la degradación de la SEI debido a PF₅ o HF mediante la introducción de un aditivo basado en una base de Lewis durante la preparación de una disolución de electrolito no acuoso en la presente invención, y puede suprimirse la disolución de metal de transición a partir del electrodo positivo mediante la eliminación del ácido en la disolución de electrolito. Además, dado que el aditivo basado en una base de Lewis se introduce durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso en la presente invención, puede formarse una SEI diferente de un aditivo convencional sobre la superficie del electrodo negativo mientras se reduce y descompone y, por tanto, puede mejorarse adicionalmente el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura de la batería secundaria mediante la modificación de la SEI.

Aditivo de disolución de electrolito no acuoso

En primer lugar, en una realización de la presente invención, se proporciona un uso de un compuesto representado por la siguiente fórmula 1 como aditivo de una disolución de electrolito no acuoso.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1,

R₁ a R₄ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

5 Específicamente, en la fórmula 1, R₁ y R₄ pueden ser cada uno independientemente un grupo alquilo no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y R₂ y R₃ pueden ser cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

10 Más específicamente, en la fórmula 1, R₁ y R₄ pueden ser cada uno independientemente un grupo alquilo no sustituido que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y R₂ y R₃ pueden ser cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo no sustituido que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.

Por ejemplo, en la fórmula 1, R₁ y R₄ pueden ser un grupo alquilo no sustituido que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y R₂ y R₃ pueden ser hidrógeno.

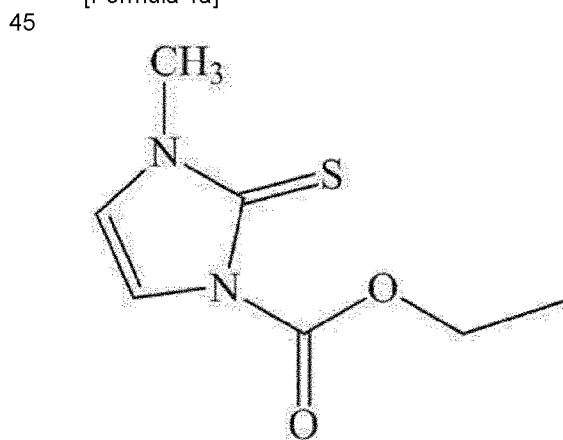
15 Dado que el compuesto representado por la fórmula 1 contiene un grupo funcional -N-(C=S)-N- que actúa como base de Lewis en su estructura, el compuesto representado por la fórmula 1 puede eliminar un ácido de Lewis, tal como HF y PF₅, los productos de descomposición generados por la descomposición de los aniones de la sal de litio, en la disolución de electrolito. Por tanto, el compuesto representado por la fórmula 1 puede impedir la descomposición adicional de la disolución de electrolito de la batería debido a la destrucción de la película mediante la supresión del comportamiento de degradación debido a una reacción química de la película sobre la superficie del electrodo positivo o del electrodo negativo que está provocada por el ácido de Lewis. Por tanto, puede impedirse finalmente la autodescarga de la batería y el comportamiento de degradación de la batería durante el almacenamiento a alta temperatura.

25 Además, dado que un grupo funcional C=S y un grupo funcional -N-CO-O-, que están incluidos en la estructura del compuesto representado por la fórmula 1, se reducen fácilmente sobre la superficie del electrodo negativo, puede formarse una SEI estable con alta capacidad de pasivación sobre la superficie del electrodo negativo. Por tanto, no sólo puede mejorarse la durabilidad a alta temperatura del propio electrodo negativo, sino que también pueden reducirse las cantidades de los metales de transición electrodepositados sobre el propio electrodo negativo, y, además, puede impedirse una reacción de autodescarga del electrodo negativo a base de grafito o a base de silicio debido a una reacción de descomposición por reducción adicional de la disolución de electrolito, que se genera por la inestabilidad de la SEI.

35 A través del efecto exhaustivo, dado que el compuesto representado por la fórmula 1 de la presente invención usado como aditivo de una disolución de electrolito no acuoso puede formar una SEI de manera estable y puede impedir la destrucción de la película sobre los electrodos positivos/negativos debido a la descomposición de la sal de litio, puede suprimir la reacción de autodescarga de la batería y, por consiguiente, puede mejorar las características de capacidad de descarga inicial de la batería de iones de litio y características tales como la supresión de la resistencia durante el almacenamiento a alta temperatura.

40 El compuesto representado por la fórmula 1 puede incluir un compuesto representado por la fórmula 1a a continuación.

[Fórmula 1a]



Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio

50 Según otra 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 el compuesto representado por la fórmula 1 de la presente invención como primer aditivo.

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

5 (1) Sal de litio

Como sal de litio puede usarse sin limitación cualquier sal de litio usada normalmente en una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio, y, por ejemplo, la sal de litio puede incluir Li^+ como catión, y puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, ClO_4^- , BF_4^- , $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$, PF_6^- , CF_3SO_3^- , CH_3CO_2^- , CF_3CO_2^- , AsF_6^- , SbF_6^- , AlCl_4^- , AlO_4^- , CH_3SO_3^- , $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BC_4O_8^- , $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$, $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$, $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, SCN^- , y $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ como anión.

Específicamente, la sal de litio puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCH_3CO_2 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , LiAlO_4 , LiCH_3SO_3 , LiFSI (bis(fluorosulfonil)imida de litio, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$), LiTFSI (bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$), y LiBETI (bis(perfluoroetanosulfonil)imida de litio, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$). Más específicamente, la sal de litio puede incluir un único material seleccionado del grupo que consiste en LiPF_6 , LiBF_4 , LiCH_3CO_2 , LiCF_3CO_2 , LiCH_3SO_3 , LiFSI , LiTFSI , y $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, o una mezcla de dos o más de los mismos.

La sal de litio puede cambiarse de manera apropiada en un intervalo que puede usarse normalmente, pero puede incluirse específicamente en una concentración de 0,1 M a 3 M, por ejemplo, de 0,8 M a 2,5 M, en la disolución de electrolito. Si la concentración de la sal de litio es superior a 3 M, existen las desventajas de que se reduce el efecto de transferencia de iones de litio debido a un aumento de la viscosidad de la disolución de electrolito no acuoso y es difícil la formación de una SEI uniforme debido a una disminución de la humectabilidad de la disolución de electrolito no acuoso.

(2) Disolvente orgánico

El tipo del disolvente orgánico no está limitado siempre que el disolvente orgánico pueda minimizar la descomposición debida a una reacción de oxidación durante la carga y descarga de la batería y pueda mostrar las características deseadas con el aditivo. Por ejemplo, puede usarse un disolvente orgánico a base de carbonato, un disolvente orgánico a base de éter, o un disolvente orgánico a base de éster, solo o en mezcla de dos o más de los mismos.

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

Además, el disolvente orgánico a base de carbonato lineal es un disolvente orgánico que tiene baja viscosidad y baja permitividad, en donde el disolvente orgánico a base de carbonato lineal puede incluir al menos uno 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 a base de carbonato lineal puede incluir específicamente carbonato de dimetilo.

Como disolvente orgánico a base de éter, puede usarse uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en dimetil éter, dietil éter, dipropil éter, metil etil éter, metil propil éter, y etil propil éter, o una mezcla de dos o más de los mismos, pero el disolvente a base de éter no se limita a los mismos.

El disolvente orgánico a base de éster puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un disolvente orgánico a base de éster lineal y un disolvente orgánico a base de éster cíclico.

En este caso, ejemplos específicos del disolvente orgánico a base de éster lineal pueden ser uno cualquiera 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, o una mezcla de dos o más de los mismos, pero el disolvente orgánico a base de éster lineal no se limita a los mismos.

Ejemplos específicos del disolvente orgánico a base de éster cíclico pueden ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, σ -valerolactona, y ϵ -caprolactona, o una mezcla de dos o más de los mismos, pero el disolvente orgánico a base de éster cíclico no se limita a los mismos.

Como disolvente orgánico puede usarse el disolvente orgánico a base de carbonato cíclico altamente viscoso que

disocia bien la sal de litio en la disolución de electrolito no acuoso debido a la alta permitividad. Además, con el fin de preparar una disolución de electrolito no acuoso que tenga una mayor conductividad eléctrica, puede mezclarse el disolvente orgánico a base de carbonato cíclico anterior con el compuesto a base de carbonato lineal de baja viscosidad y baja permitividad, tal como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo, y el compuesto a base de éster lineal en una razón apropiada y usarse como disolvente orgánico.

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

(3) Primer aditivo

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

En este caso, dado que las descripciones del compuesto representado por la fórmula 1 que va a usarse como aditivo de una disolución de electrolito no acuoso se solapan con las descritas anteriormente, se omitirán las descripciones del mismo.

Sin embargo, con respecto a la cantidad del compuesto representado por la fórmula 1, el compuesto representado por la fórmula 1 que va a usarse como aditivo de una disolución de electrolito no acuoso puede incluirse en una cantidad del 0,01 % en peso al 5 % en peso, por ejemplo, del 0,1 % en peso al 3 % en peso, basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

En un caso en el que el aditivo se incluye dentro del intervalo anterior, puede prepararse una batería secundaria que tiene un rendimiento global más mejorado. En un caso en el que la cantidad del aditivo es menor del 0,01 % en peso, puede eliminarse una pequeña cantidad de HF o PF₅, pero el efecto de eliminar continuamente HF o PF₅ puede ser insignificante, y en un caso en el que la cantidad del aditivo es mayor del 5 % en peso, puede aumentarse la resistencia del electrodo debido a la descomposición de la cantidad excesiva del aditivo, o puede reducirse la capacidad inicial debido a una reacción secundaria.

Por tanto, en un caso en el que la cantidad del aditivo está en un intervalo del 0,01 % en peso al 5 % en peso, por ejemplo, del 0,1 % en peso al 3 % en peso, HF y PF₅ pueden eliminarse más eficazmente mientras se suprime al máximo el aumento de la resistencia y la reducción de la capacidad debido a la reacción secundaria.

Tal como se describió anteriormente, dado que el compuesto representado por la fórmula 1, el compuesto basado en una base de Lewis, se incluye como aditivo de disolución de electrolito en la presente invención, no sólo puede formarse una SEI robusta sobre la superficie del electrodo negativo, sino que también puede eliminarse fácilmente un subproducto que provoca la degradación de la batería durante el almacenamiento a alta temperatura, por ejemplo, el ácido de Lewis, tal como HF y PF₅, formado por la descomposición de la sal de litio, mediante un grupo funcional que contiene -N-(C=S)-N-, un grupo funcional de base de Lewis, y, por tanto, pueden mejorarse desventajas tales como la degradación de la SEI o la disolución del metal de transición a partir del electrodo positivo.

Es decir, con respecto a la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención que incluye el compuesto representado por la fórmula 1 como aditivo, dado que puede eliminar el ácido de Lewis capaz de provocar la autodescarga de la batería al atacar las superficies del electrodo positivo y del electrodo negativo en la disolución de electrolito, puede mejorarse el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura al aliviar la autodescarga de la batería secundaria.

(4) Segundo aditivo

Además, con el fin de mejorar las características de capacidad y las características de ciclo durante el almacenamiento a alta temperatura y lograr un efecto de reducción de resistencia al formar películas estables sobre las superficies del electrodo negativo y del electrodo positivo además del efecto inducido por el aditivo de disolución de electrolito no acuoso, la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención puede incluir además un segundo aditivo además del compuesto representado por la fórmula 1 como primer aditivo.

Como segundo aditivo que puede incluirse adicionalmente, puede usarse al menos un aditivo de carbonato de vinileno (VC), 1,3-propanosultona (PS), y sulfato de etileno (Esa), que se sabe que son capaces de formar una SEI más estable sobre la superficie del electrodo negativo durante un procedimiento de activación inicial.

Cada uno del carbonato de vinileno (VC), la 1,3-propanosultona (PS), y el sulfato de etileno (Esa) pueden incluirse en una cantidad del 10 % en peso o menos, por ejemplo, del 0,1 % en peso al 7 % en peso, basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

Si la cantidad de cada uno de los compuestos es mayor del 10 % en peso, no sólo puede producirse excesivamente una reacción secundaria en la disolución de electrolito durante la carga y descarga de la batería, sino que también pueden no descomponerse suficientemente los compuestos a altas temperaturas de modo que los compuestos pueden estar presentes en forma de un material sin reaccionar o precipitados en la disolución de electrolito a temperatura ambiente, y, por consiguiente, puede degradarse las características de vida útil o resistencia de la batería secundaria.

Particularmente, la cantidad total del segundo aditivo incluido puede estar en un intervalo del 15 % en peso o menos, del 0,1 % en peso al 15 % en peso, particularmente del 0,1 % en peso al 10 % en peso, preferiblemente del 0,5 % en peso al 10 % en peso, y más preferiblemente del 1,0 % en peso al 7,0 % en peso, basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

Es decir, el segundo aditivo puede incluirse en una cantidad de al menos el 0,1 % en peso o más con el fin de garantizar la durabilidad a alta temperatura de la disolución de electrolito no acuoso, y si la cantidad de cada compuesto es mayor del 10 % en peso o la cantidad total del segundo aditivo es mayor del 15 % en peso, dado que las cantidades del disolvente orgánico y de la sal de litio pueden reducirse relativamente, existe el riesgo de degradar el rendimiento básico de la batería más allá del papel del aditivo y, por tanto, es necesario ajustar de manera apropiada la cantidad dentro del intervalo anterior.

(5) Aditivo para formar SEI

Además, la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención puede incluir además un aditivo adicional que puede actuar como agente complementario para formar una película estable sobre las superficies del electrodo negativo y del electrodo positivo, suprimir la descomposición del disolvente en la disolución de electrolito no acuoso, y mejorar la movilidad de los iones de litio.

El aditivo adicional no está particularmente limitado siempre que sea un aditivo para formar una SEI que pueda formar una película estable sobre las superficies del electrodo positivo y del electrodo negativo.

Específicamente, como ejemplo representativo, el aditivo para formar una SEI puede incluir al menos un aditivo para formar una SEI que se selecciona del grupo que consiste en un compuesto de carbonato cíclico no sustituido o sustituido con halógeno, un compuesto de nitrilo, un compuesto de fosfato, un compuesto de borato, un compuesto de sal de litio, un compuesto de sulfato, un compuesto de sulfona, un compuesto de benceno fluorado, y un compuesto de silano.

Específicamente, el compuesto de carbonato cíclico sustituido con halógeno puede incluir carbonato de fluoroetileno (FEC) y puede mejorar la durabilidad de la batería al formar una SEI estable principalmente sobre la superficie del electrodo negativo durante la activación de la batería. El compuesto de carbonato cíclico puede incluir carbonato de viniletileno.

El compuesto de carbonato cíclico no sustituido o sustituido con halógeno puede incluirse en una cantidad del 5 % en peso o menos basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso. En un caso en el que la cantidad del compuesto de carbonato sustituido con halógeno es mayor del 5 % en peso, pueden deteriorarse la resistencia inicial y el rendimiento de inhibición de hinchamiento de la celda.

Además, el compuesto de nitrilo puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en succinonitrilo, adiponitrilo, acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, valeronitrilo, caprilonitrilo, heptanonitrilo, ciclopentanocarbonitrilo, ciclohexanocarbonitrilo, 2-fluorobenzonitrilo, 4-fluorobenzonitrilo, difluorobenzonitrilo, trifluorobenzonitrilo, fenilacetonitrilo, 2-fluorofenilacetonitrilo, y 4-fluorofenilacetonitrilo.

En un caso en el que el compuesto de nitrilo se use con el aditivo de disolución de electrolito descrito anteriormente, puede esperarse un efecto, tal como una mejora de las características a alta temperatura, debido a la estabilización de película del electrodo positivo/electrodo negativo. Es decir, el compuesto de nitrilo puede actuar como agente complementario para formar la SEI de electrodo negativo, puede desempeñar un papel en la supresión de la descomposición del disolvente en la disolución de electrolito no acuoso, y puede desempeñar un papel en la mejora de la movilidad de los iones de litio. El compuesto de nitrilo puede incluirse en una cantidad del 8 % en peso o menos basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso. En un caso en el que la cantidad total del compuesto de nitrilo en la disolución de electrolito no acuoso es mayor del 8 % en peso, dado que se aumenta la resistencia debido a un aumento de la película formada sobre la superficie del electrodo, puede deteriorarse el rendimiento de la batería.

Además, dado que el compuesto de fosfato estabiliza los aniones de PF_6 en la disolución de electrolito y ayuda en la formación de las películas de electrodo positivo y electrodo negativo, el compuesto de fosfato puede mejorar la durabilidad de la batería. El compuesto de fosfato puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en difluorobis(oxalato)fosfato de litio (LiDFOP), difluorofosfato de litio (LiDFP, $LiPO_2F_2$), tetrametiltrimetilsililfosfato (LiTFOP), y tris(2,2,2-trifluoroetil)fosfato (TFEPa), y el compuesto de fosfato puede

incluirse en una cantidad del 3 % en peso o menos basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

Dado que el compuesto de borato fomenta la separación de pares iónicos de una sal de litio, el compuesto de borato puede mejorar la movilidad de los iones de litio, puede reducir la resistencia interfacial de la SEI, y puede disociar un material, tal como LiF, que puede formarse durante la reacción de la batería, pero no se separa bien y, por tanto, puede resolverse un problema, tal como la generación de gas de ácido fluorhídrico. El compuesto de borato puede incluir bis(oxalato)borato de litio (LiBOB, $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$), oxalilidifluoroborato de litio, o tetrametiltrimetilsilborato (TMSB), y el compuesto de borato puede incluirse en una cantidad del 3 % en peso o menos basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

Además, el compuesto de sal de litio es un compuesto diferente de la sal de litio incluida en la disolución de electrolito no acuoso, en donde el compuesto de sal de litio puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en LiODFB y LiBF_4 y puede incluirse en una cantidad del 3 % en peso o menos basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

El compuesto de sulfato puede incluir sulfato de trimetileno (TMS) o sulfato de metiltrimetileno (MTMS), y puede incluirse en una cantidad del 3 % en peso o menos basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

El compuesto de sultona puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,4-butanosultona, etanosultona, 1,3-propenosultona (PRS), 1,4-butenosultona, y 1-metil-1,3-propenosultona, y puede incluirse en una cantidad del 0,3 % en peso al 5 % en peso, por ejemplo, del 1 % en peso al 5 % en peso, basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso. En un caso en el que la cantidad del compuesto de sultona en la disolución de electrolito no acuoso es mayor del 5 % en peso, dado que se forma una película excesivamente gruesa sobre la superficie del electrodo, pueden producirse un aumento de la resistencia y una degradación de la salida y pueden degradarse las características de salida debido al aumento de la resistencia provocado por la cantidad excesiva del aditivo en la disolución de electrolito no acuoso.

El compuesto de benceno fluorado puede incluir fluorobenceno.

Además, el compuesto de silano puede incluir un compuesto que contiene silicio, tal como tetravinilsilano, y el compuesto puede incluirse en una cantidad del 2 % en peso o menos basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

Pueden mezclarse y usarse dos o más aditivos para formar una SEI, y el aditivo para formar una SEI puede incluirse en una cantidad del 10 % en peso o menos, y particularmente del 0,01 % en peso al 10 % en peso, por ejemplo, del 0,1 % en peso al 5,0 % en peso, basándose en el peso total de la disolución de electrolito.

En un caso en el que la cantidad del aditivo para formar una SEI es menor del 0,01 % en peso, las características de almacenamiento a alta temperatura y el efecto de reducción de generación de gases que van a lograrse a partir del aditivo pueden ser insignificantes, y en un caso en el que la cantidad del aditivo para formar una SEI es mayor del 10 % en peso, puede producirse excesivamente la reacción secundaria en la disolución de electrolito durante la carga y descarga de la batería. Particularmente, si se añade la cantidad excesiva del aditivo para formar una SEI, el aditivo para formar una SEI no puede descomponerse suficientemente de modo que puede estar presente en forma de un material sin reaccionar o precipitados en la disolución de electrolito a temperatura ambiente. Por consiguiente, puede aumentarse la resistencia para degradar las características de vida útil de la batería secundaria.

Batería secundaria de litio

Además, en una 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.

Específicamente, la batería secundaria de litio de la presente invención puede prepararse inyectando la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención en un conjunto de electrodos formado apilando secuencialmente un electrodo positivo, un electrodo negativo, y un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. En este caso, como electrodo positivo, electrodo negativo, y separador que constituyen el conjunto de electrodos pueden usarse la totalidad de los normalmente usados en la preparación de la batería secundaria de litio.

El electrodo positivo y el electrodo negativo, que constituyen la batería secundaria de litio de la presente invención, pueden prepararse mediante un método típico y usarse.

(1) Electrodo positivo

En primer lugar, el electrodo positivo puede prepararse formando una capa de mezcla de material de electrodo positivo sobre un colector de electrodo positivo. La capa de mezcla de material de electrodo positivo puede formarse

recubriendo el 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.

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

10 El material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de intercalar y desintercalar litio de manera reversible, en donde el material activo de electrodo positivo puede incluir un óxido de litio-metal de transición que incluye litio y al menos un metal seleccionado de cobalto, manganeso, níquel, o aluminio, puede incluir específicamente óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto con altas características de capacidad y estabilidad de la batería (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 $p+q+r1=1$) u óxido a base de litio-manganeso, y puede incluir más específicamente óxido a base de litio-manganeso.

15 El óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto puede incluir $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$, y $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$, y el óxido a base de litio-manganeso puede incluir LiMn_2O_4 .

20 Además del óxido a base de litio-manganeso, el material activo de electrodo positivo de la presente invención puede incluir además al menos un óxido de litio-metal de transición seleccionado del grupo que consiste en óxido a base de litio-cobalto (por ejemplo, LiCoO_2 , etc.), óxido a base de litio-níquel (por ejemplo, LiNiO_2 , etc.), óxido a base de 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 $0 < Z < 2$), etc.), óxido a base de
25 litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Co}_{Y1}\text{O}_2$ (donde $0 < Y1 < 1$), óxido a base de litio-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{LiCo}_{1-Y2}\text{Mn}_{Y2}\text{O}_2$ (donde $0 < Y2 < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Co}_{Z1}\text{O}_4$ (donde $0 < Z1 < 2$), etc.), óxido a base de 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 $p+q+r1=1$) o $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$ (donde $0 < p1 < 2$, $0 < q1 < 2$, $0 < r2 < 2$, y $p1+q1+r2=2$)), u 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 donde $0 < p2 < 1$, $0 < q2 < 1$, $0 < r3 < 1$, $0 < s2 < 1$, y $p2+q2+r3+s2=1$).

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

35 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 donde el aglutinante se añade habitualmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basándose en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo. Ejemplos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC),
40 almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un terpolímero de etileno-propileno-dieno, un caucho de estireno-butadieno, un caucho fluorado, diversos copolímeros de los mismos, y similares.

45 El agente conductor se añade normalmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basándose en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo.

Como agente conductor puede usarse cualquier agente conductor sin particular limitación siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y, por ejemplo, puede usarse un material conductor, tal como: grafito; un material a base 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; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras de metal; 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 de metal conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno.

55 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 la concentración del contenido de sólidos en la suspensión que incluye el material
60 activo de electrodo positivo, así como opcionalmente el aglutinante y el agente conductor esté en un intervalo del 50 % en peso al 95 % en peso, por ejemplo, del 70 % en peso al 90 % en peso.

(2) Electrodo negativo

65 Además, el electrodo negativo puede prepararse formando una capa de mezcla de material de electrodo negativo sobre un colector de electrodo negativo. La capa de mezcla de material de electrodo negativo puede formarse

recubriendo el colector de electrodo negativo con una suspensión 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.

- 5 El colector de electrodo negativo tiene generalmente un grosor de 3 μm a 500 μm . El colector de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y, por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, cobre o acero inoxidable cuya superficie se ha tratado 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
- 10 negativo puede tener una rugosidad superficial fina para mejorar la fuerza de unión con el material activo de electrodo negativo, y el colector de electrodo negativo puede usarse en diversas formas tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de material textil no tejido, y similares.
- 15 Además, el material activo de electrodo negativo puede incluir un único material seleccionado del grupo que consiste en un óxido compuesto de titanio que contiene litio (LTO); un material a base de carbono tal como carbono no grafitizable y carbono a base de grafito; un óxido de metal complejo tal como $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: manganeso (Mn), Fe, plomo (Pb), o germanio (Ge); Me': Al, boro (B), fósforo (P), silicio (Si), elementos de los grupos I, II y III de la tabla periódica, o halógeno; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$); un metal de litio; una
- 20 aleación de litio; una aleación a base de silicio; una aleación a base de estaño; un óxido de metal tal como SnO , SnO_2 , 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 , y Bi_2O_5 ; y un polímero conductor, tal como poliacetileno, o una mezcla de dos o más de los mismos.

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

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

- 35 El agente conductor es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad del material activo de electrodo negativo, en donde el agente conductor puede añadirse en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso basándose en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo negativo. Como agente conductor puede usarse cualquier agente conductor sin particular limitación siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y, por ejemplo, puede usarse un material conductor, tal como: grafito tal
- 40 como grafito natural o grafito artificial; un negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, y negro térmico; fibras conductoras tales como fibras de carbono y fibras de metal; 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 de metal conductor tal como óxido de titanio; o derivados de
- 45 polifenileno.

- 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 selectivamente el aglutinante y el agente conductor. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad
- 50 de manera que la concentración del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo negativo que incluye el material activo de electrodo negativo, así como selectivamente el aglutinante y el agente conductor esté en un intervalo del 50 % en peso al 95 % en peso, por ejemplo, del 70 % en peso al 90 % en peso.

(3) Separador

- 55 Además, el separador desempeña un papel en el bloqueo de un cortocircuito interno entre ambos electrodos y su impregnación con el electrolito, en donde, después de mezclar una resina de polímero, un material de relleno, y un disolvente para preparar una composición de separador, con la composición de separador se recubre directamente el electrodo y se seca para formar una película de separador, o, después de colar la composición de separador
- 60 sobre un soporte y secarla, el separador puede prepararse laminando sobre el electrodo una película de separador desprendida del soporte.

- Como separador puede usarse una película polimérica porosa normalmente usada, por ejemplo, una película polimérica porosa preparada a partir de un polímero a base de poliolefina, tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno, y un copolímero de etileno/metacrilato, solos o en una laminación con los mismos. Además, puede usarse un material textil no tejido
- 65

poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado por fibras de poli(tereftalato de etileno) o fibras de vidrio de alto punto de fusión, pero la presente invención no se limita al mismo.

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

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

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 considerarse como limitada a las realizaciones expuestas 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.

Ejemplos

Ejemplo 1.

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso)

Después de mezclar carbonato de etileno y carbonato de etilmetilo en una razón en volumen de 30:70, se preparó un disolvente orgánico no acuoso disolviendo LiPF_6 y LIFSI en la mezcla para tener concentraciones de 0,7 M y 0,3 M, respectivamente. Se preparó una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio añadiendo 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1a como primer aditivo, 1,0 g de sulfonato de etileno y 0,5 g de 1,3-propanosultona como segundo aditivo, 0,1 g de tetravinilsilano, 1,0 g de difluorofosfato de litio, 0,2 g de LiBF_4 y 6,0 g de fluorobenceno como aditivo para formar una SEI a 90,7 g del disolvente orgánico no acuoso.

(Preparación de batería secundaria)

Se añadieron un material activo de electrodo positivo (razón en peso $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$: $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ = 70:30), negro de carbono como agente conductor, y poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) como aglutinante a N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente en una razón en peso de 97,5:1:1,5 para preparar una suspensión de mezcla de electrodo positivo (contenido de sólidos: 50 % en peso). Se recubrió una película delgada de aluminio (Al) de 12 μm de grosor, como colector de electrodo positivo, con la suspensión de mezcla de electrodo positivo, se secó, y luego se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo.

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

Se apilaron secuencialmente el electrodo positivo preparado, un separador a base de poliolefina poroso recubierto con partículas de material inorgánico (Al_2O_3), y el electrodo negativo para preparar un conjunto de electrodos.

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

Ejemplo 2.

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso)

Después de mezclar carbonato de etileno y carbonato de etilmetilo en una razón en volumen de 30:70, se preparó un disolvente orgánico no acuoso disolviendo LiPF_6 en la mezcla para tener una concentración de 1,2 M. Se preparó una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio añadiendo 1,0 g del compuesto representado por la fórmula 1a a 99,0 g del disolvente orgánico no acuoso.

(Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de litio de tipo bolsa de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuoso preparada anteriormente en lugar de la disolución de electrolito no acuoso preparada en el ejemplo 1.

Ejemplo 3.

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso)

Después de mezclar carbonato de etileno, carbonato de etilmetilo, y carbonato de dimetilo en una razón en volumen de 30:30:40, se preparó un disolvente orgánico no acuoso disolviendo LiPF_6 en la mezcla para tener una concentración de 1,0 M. Se preparó una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio añadiendo 0,3 g del compuesto representado por la fórmula 1a como primer aditivo, 3,0 g de VC, 1,0 g de sulfonato de etileno y 0,5 g de 1,3-propanosultona como segundo aditivo a 95,5 g del disolvente orgánico no acuoso.

(Preparación de batería secundaria)

Se añadieron un material activo de electrodo positivo ($\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$), negro de carbono como agente conductor, y poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) como aglutinante a N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente en una razón en peso de 97,5:1:1,5 para preparar una suspensión de mezcla de electrodo positivo (contenido de sólidos: 50 % en peso). Se recubrió una película delgada de aluminio (Al) de 12 μm de grosor, como colector de electrodo positivo, con la suspensión de mezcla de electrodo positivo, se secó, y luego se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo.

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

Se apilaron secuencialmente el electrodo positivo preparado, un separador a base de poliolefina poroso recubierto con partículas de material inorgánico (Al_2O_3), y el electrodo negativo para preparar un conjunto de electrodos.

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

Ejemplo comparativo 1.

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso)

Después de mezclar carbonato de etileno y carbonato de etilmetilo en una razón en volumen de 30:70, se preparó un disolvente orgánico no acuoso disolviendo LiPF_6 y LIFSI en la mezcla para tener concentraciones de 0,7 M y 0,3 M, respectivamente. Se preparó una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio añadiendo 1,0 g de sulfonato de etileno y 0,5 g de 1,3-propanosultona como segundo aditivo, 0,1 g de tetravinilsilano, 1,0 g de difluorofosfato de litio, 0,2 g de LiBF_4 y 6,0 g de fluorobenceno como aditivo para formar una SEI a 91,2 g del disolvente orgánico no acuoso.

(Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de litio de tipo bolsa de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuoso preparada anteriormente en lugar de la disolución de electrolito no acuoso preparada en el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 2.

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso)

Después de mezclar carbonato de etileno, carbonato de etilmetilo, y carbonato de dimetilo en una razón en volumen de 30:30:40, se preparó un disolvente orgánico no acuoso disolviendo LiPF_6 en la mezcla para tener una concentración de 1,0 M. Se preparó una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio añadiendo 3,0 g de VC, 1,0 g de sulfonato de etileno y 0,5 g de 1,3-propanosultona como segundo aditivo a 95,8 g del disolvente orgánico no acuoso.

(Preparación de batería secundaria)

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

Ejemplos experimentales

Ejemplo experimental 1. Evaluación de la capacidad de descarga inicial

Después de activar cada una de las baterías secundarias de litio preparadas en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 a una corriente constante (CC) de 0,1 C, se cargó cada batería secundaria a una CC de 0,33 C hasta 4,20 V en una condición de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 25 °C, luego se sometió a un corte de corriente de 0,05 C, y se descargó a 0,33 C en una condición de CC hasta 2,5 V.

Después de establecer la carga y descarga anteriores como un ciclo y realizar 3 ciclos, se midió la capacidad de descarga inicial usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A), y los resultados de la misma se presentan en la figura 1.

Haciendo referencia a la figura 1, con respecto a la batería secundaria del ejemplo 1 que incluía la disolución de electrolito no acuoso que contiene el aditivo de la presente invención, puede confirmarse que la capacidad inicial fue mayor que la de la batería secundaria del ejemplo comparativo 1.

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

Después de activar cada una de las baterías secundarias preparadas en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 a una CC de 0,1 C, se realizó desgasificación. Posteriormente, se cargó cada batería secundaria a una CC de 0,33 C hasta 4,20 V en una condición de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 25 °C, luego se sometió a un corte de corriente de 0,05 C, y se descargó a una CC de 0,33 C hasta 2,5 V. La carga y descarga anteriores se establecieron como un ciclo, y se realizaron 3 ciclos.

Posteriormente, se midió la capacidad de descarga inicial usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A), se ajustó el estado de carga (SOC) al 50 %, y luego se aplicó un pulso de 2,5 C durante 10 segundos para calcular la resistencia inicial a través de una diferencia entre una tensión antes de la aplicación de pulso y una tensión después de la aplicación de pulso.

A continuación, se recargó cada batería secundaria a una CC de 0,33 C hasta un SOC del 100 % y luego se almacenó a una alta temperatura de 60 °C durante 4 semanas. Se realizaron carga y descarga a CC-CV a una CC de 0,33 C después de 2 semanas y 4 semanas después del almacenamiento a alta temperatura, y luego se midieron las capacidades de descarga después del almacenamiento a alta temperatura usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

Se sustituyeron la capacidad de descarga inicial medida y las capacidades de descarga después del almacenamiento a alta temperatura medidas a las 2 semanas y a las 4 semanas en la siguiente ecuación (1) para calcular la retención de capacidad de descarga, y los resultados de la misma se presentan en la figura 2.

En este caso, después de medir las capacidades de descarga después de 2 semanas y 4 semanas, se calculó la resistencia interna de corriente continua (a continuación en el presente documento, denominada "DC-iR") usando una caída de tensión obtenida en un estado en el que cada una de las baterías secundarias se sometió a un pulso de descarga pulse a 2,5 C durante 10 segundos a un SOC del 50 %, se sustituyó la resistencia en la siguiente ecuación (2) para calcular la tasa de aumento de resistencia (%), y los resultados de la misma se presentan en la figura 2. En este caso, la caída de tensión se midió usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

Ecuación (1): Retención de capacidad de descarga (%)=(capacidad de descarga después del almacenamiento a alta temperatura/capacidad de descarga inicial)×100

Ecuación (2): Tasa de aumento de resistencia (%)={[(resistencia después del almacenamiento a alta temperatura-resistencia inicial)/resistencia inicial]×100

Haciendo referencia a la figura 2, puede entenderse que las retenciones de capacidad de descarga de la batería secundaria del ejemplo 1 y la batería secundaria del ejemplo comparativo 1 fueron similares incluso después del almacenamiento a alta temperatura durante 2 semanas y 4 semanas a una alta temperatura de 60 °C.

Sin embargo, con respecto a la batería secundaria del ejemplo 1 que incluía la disolución de electrolito no acuoso que contiene el aditivo de la presente invención, puede entenderse que la tasa de aumento de resistencia fue inferior a la de la batería secundaria del ejemplo comparativo 1 después de 2 semanas de almacenamiento a alta temperatura.

Es decir, con respecto a la batería secundaria de litio de la presente invención, dado que el ácido (HF/PF₅) formado por la pirólisis de LiPF₆ se eliminó mediante el aditivo contenido en la disolución de electrolito no acuoso y, por consiguiente, pueden suprimirse la disolución del metal de transición a partir del electrodo positivo y la degradación de la SEI sobre la superficie del electrodo negativo, puede mejorarse adicionalmente la degradación de la SEI a alta temperatura en comparación con una disolución de electrolito convencional a través de la modificación de los componentes de la SEI debido a la reducción y descomposición del aditivo y, por tanto, puede confirmarse que se mejoró significativamente la tasa de aumento de resistencia durante el almacenamiento a alta temperatura.

Ejemplo experimental 3. Evaluación de la tasa de aumento de resistencia

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

Posteriormente, se cargó cada batería secundaria a una CC de 0,33 C hasta 4,20 V en una condición de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 25 °C, luego se sometió a un corte de corriente de 0,05 C, y se descargó a una CC de 0,33 C hasta 2,5 V. La carga y descarga anteriores se establecieron como un ciclo, y se realizaron 3 ciclos.

Posteriormente, se midió la capacidad de descarga inicial usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A), se ajustó el SOC al 50 %, y luego se aplicó un pulso de 2,5 C durante 10 segundos para calcular la resistencia inicial a través de una diferencia entre una tensión antes de la aplicación de pulso y una tensión después de la aplicación de pulso.

A continuación, se cargó cada batería secundaria a una CC de 0,33 C hasta 4,20 V en una condición de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 45 °C, luego se sometió a un corte de corriente de 0,05 C, y se descargó a 0,33 C en una condición de CC hasta 2,5 V. La carga y descarga anteriores se establecieron como un ciclo, y se realizaron 100 ciclos de carga y descarga a alta temperatura (45 °C).

Posteriormente, se calculó la DC-IR usando una caída de tensión obtenida en un estado en el que cada una de las baterías secundarias se sometió a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos a un SOC del 50 %, se sustituyó la resistencia en la siguiente ecuación (3) para calcular la tasa de aumento de resistencia (%), y los resultados de la misma se presentan en la figura 3. En este caso, la caída de tensión se midió usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

Ecuación (3): Tasa de aumento de resistencia (%) = $\frac{(\text{resistencia después de 100 ciclos} - \text{resistencia inicial})}{\text{resistencia inicial}} \times 100$

Haciendo referencia a la figura 3, con respecto a la batería secundaria del ejemplo 1 que incluía la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención, dado que se formaron películas estables sobre las superficies de los electrodos positivos/negativos, puede entenderse que se redujo significativamente la tasa de aumento de resistencia en comparación con la de la batería secundaria del ejemplo comparativo 1 cuando se realizaron ciclos de carga y descarga a largo plazo a alta temperatura.

Ejemplo experimental 4. Evaluación de la formación de SEI

Después de cargar a CC-CV cada una de las baterías secundarias preparadas en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 a 0,1 C hasta un SOC del 30 % para activarse con un corte de 0,05 C, se realizó desgasificación.

Posteriormente, se midió la capacidad de descarga usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A), y se ilustró una curva de capacidad diferencial, que se obtuvo realizando la primera derivada de una curva de capacidad-tensión así obtenida, en la figura 4.

Haciendo referencia a la figura 4, con respecto a la batería secundaria de litio del ejemplo 1 que incluía la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención que contiene el aditivo, se confirmaron picos de descomposición, mostrando que la descomposición de la disolución de electrolito se produjo cerca de las tensiones de 1,8 V y 2,2 V. Según este comportamiento, puede confirmarse que se formó adicionalmente otro tipo de SEI sobre la superficie del electrodo negativo cuando se incluyó el presente aditivo.

Ejemplo experimental 5. Evaluación de la disolución de metal (Mn)

Se añadieron un material activo de electrodo positivo (LiMn_2O_4), negro de carbono como agente conductor, y poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) como aglutinante a N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente en una razón en peso de 90:7,5:2,5 para preparar una suspensión de mezcla de electrodo positivo (contenido de sólidos: 50 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo positivo (hoja de Al) de 20 μm de grosor con la suspensión de mezcla de electrodo positivo, se secó, y luego se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo.

Posteriormente, se colocó el electrodo positivo en cada una de las disoluciones de electrolito no acuoso (5 ml) preparadas en el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 1 y se almacenó a un SOC del 0 % durante 2 semanas a 60 °C, y luego se midió la concentración de metal (Mn) disuelto en cada disolución de electrolito usando un espectrofotómetro de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). La cantidad del metal medida usando análisis por ICP se presenta en la figura 5 a continuación.

Haciendo referencia a la figura 5, en un caso en el que se usa la disolución de electrolito no acuoso del ejemplo 2 de

la presente invención, dado que el compuesto que contiene una base de Lewis, que se incluyó como aditivo, puede eliminar eficazmente un ácido de Lewis como producto de descomposición de los aniones de la sal de litio que se generó a altas temperaturas, se mejoró significativamente el efecto de supresión de la disolución del metal a partir del electrodo positivo que incluía el óxido a base de litio-manganeso en comparación con el caso de usar la disolución de electrolito no acuoso del ejemplo comparativo 1 sin ningún aditivo y, por tanto, puede entenderse que se detectaron menos iones de Mn.

Ejemplo experimental 6. Evaluación de las características de almacenamiento a alta temperatura

Después de activar cada una de las baterías secundarias preparadas en el ejemplo 3 y el ejemplo comparativo 2 a una CC de 0,1 C, se realizó desgasificación. Posteriormente, se cargó cada batería secundaria a una CC de 0,33 C hasta 4,10 V en una condición de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 25 °C, luego se sometió a un corte de corriente de 0,05 C, y se descargó a una CC de 0,33 C hasta 2,5 V. La carga y descarga anteriores se establecieron como un ciclo, y se realizaron 3 ciclos. Posteriormente, se midió la capacidad de descarga inicial usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A), se ajustó el SOC al 50 %, y luego se aplicó un pulso de 2,5 C durante 10 segundos para calcular la resistencia inicial a través de una diferencia entre una tensión antes de la aplicación de pulso y una tensión después de la aplicación de pulso.

A continuación, se recargó cada batería secundaria a una CC de 0,33 C hasta un SOC del 100 % y luego se almacenó a una alta temperatura de 45 °C durante 20 semanas. Se realizaron carga y descarga a CC-CV a una CC de 0,33 C después de 20 semanas después del almacenamiento a alta temperatura, y luego se midió la capacidad de descarga después del almacenamiento a alta temperatura usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

Se sustituyeron la capacidad de descarga inicial medida y la capacidad de descarga después del almacenamiento a alta temperatura medida a las 20 semanas en la ecuación (1) para calcular la retención de capacidad de descarga, y los resultados de la misma se presentan en la tabla 1 a continuación.

En este caso, después de medir la capacidad de descarga después de 20 semanas, se calculó la resistencia interna de corriente continua (a continuación en el presente documento, denominada "DC-IR") usando una caída de tensión obtenida en un estado en el que cada una de las baterías secundarias se sometió a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos a un SOC del 50 %, se sustituyó la resistencia en la ecuación (2) para calcular la tasa de aumento de resistencia (%), y los resultados de la misma se presentan en la tabla 1 a continuación. En este caso, la caída de tensión se midió usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

[Tabla 1]

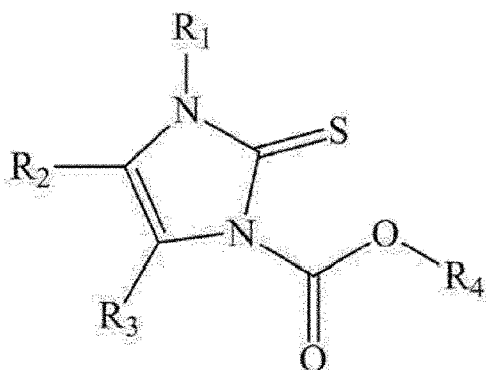
	45 °C, 20 semanas de almacenamiento	
	Retención de capacidad (%)	Tasa de aumento de resistencia (%)
Ejemplo 3	92,6	- 5,03
Ejemplo comparativo 2	92,2	- 0,93

Haciendo referencia a la tabla 1, puede entenderse que se mejoraron tanto la retención de capacidad de descarga como la tasa de aumento de resistencia de la batería secundaria del ejemplo 3 en comparación con las de la batería secundaria del ejemplo comparativo 2 incluso después del almacenamiento a alta temperatura durante 20 semanas a una alta temperatura de 45 °C. Es decir, con respecto a la batería secundaria de litio de la presente invención, dado que el ácido (HF/PF₅) formado por la pirólisis de LiPF₆ se eliminó mediante el aditivo contenido en la disolución de electrolito no acuoso y, por consiguiente, pueden suprimirse la disolución del metal de transición a partir del electrodo positivo y la degradación de la SEI sobre la superficie del electrodo negativo, puede mejorarse adicionalmente la degradación de la SEI a alta temperatura en comparación con la disolución de electrolito convencional a través de la modificación de los componentes de la SEI debido a la reducción y descomposición del aditivo y, por tanto, puede confirmarse que se mejoraron significativamente la retención de capacidad y la tasa de aumento de resistencia durante el almacenamiento a alta temperatura.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un compuesto representado por la fórmula 1 como aditivo de una disolución de electrolito no acuoso:

[Fórmula 1]

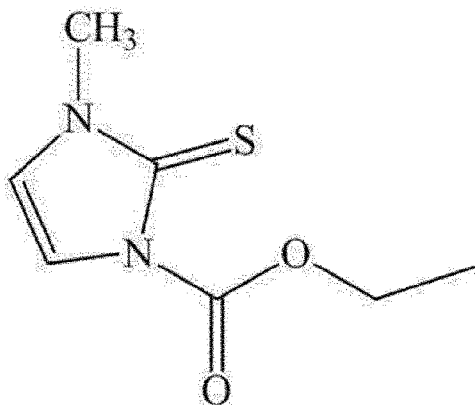


en donde, en la fórmula 1,

R₁ a R₄ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

2. Uso según la reivindicación 1, en donde, en la fórmula 1, R₁ y R₄ son cada uno independientemente un grupo alquilo no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y R₂ y R₃ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.
3. Uso según la reivindicación 1, en donde, en la fórmula 1, R₁ y R₄ son cada uno independientemente un grupo alquilo no sustituido que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y R₂ y R₃ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo no sustituido que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.
4. Uso según la reivindicación 1, en donde, en la fórmula 1, R₁ y R₄ son cada uno independientemente un grupo alquilo no sustituido que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y R₂ y R₃ son hidrógeno.
5. Uso según la reivindicación 1, en donde el compuesto representado por la fórmula 1 comprende un compuesto representado por la fórmula 1a:

[Fórmula 1a]



6. 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 según la reivindicación 1 como primer aditivo.
7. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 6, en donde la cantidad del compuesto representado por la fórmula 1 está en un intervalo del 0,01 % en peso al 5 % en peso basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de

litio.

- 5 8. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 7, en donde la cantidad del compuesto representado por la fórmula 1 está en un intervalo del 0,1 % en peso al 3 % en peso basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio.
- 10 9. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 6, que comprende además al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbonato de vinileno (VC), 1,3-propanosultona (PS), y sulfato de etileno (Esa) como segundo aditivo.
- 15 10. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 6, que comprende además al menos un aditivo para formar una interfase sólido-electrolito (SEI) que se selecciona del grupo que consiste en un compuesto de carbonato cíclico no sustituido o sustituido con halógeno, un compuesto de nitrilo, un compuesto de fosfato, un compuesto de borato, un compuesto de sal de litio, un compuesto de sulfato, un compuesto de sultona, un compuesto de benceno fluorado, y un compuesto de silano.
- 20 11. Batería secundaria de litio que comprende la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 6.

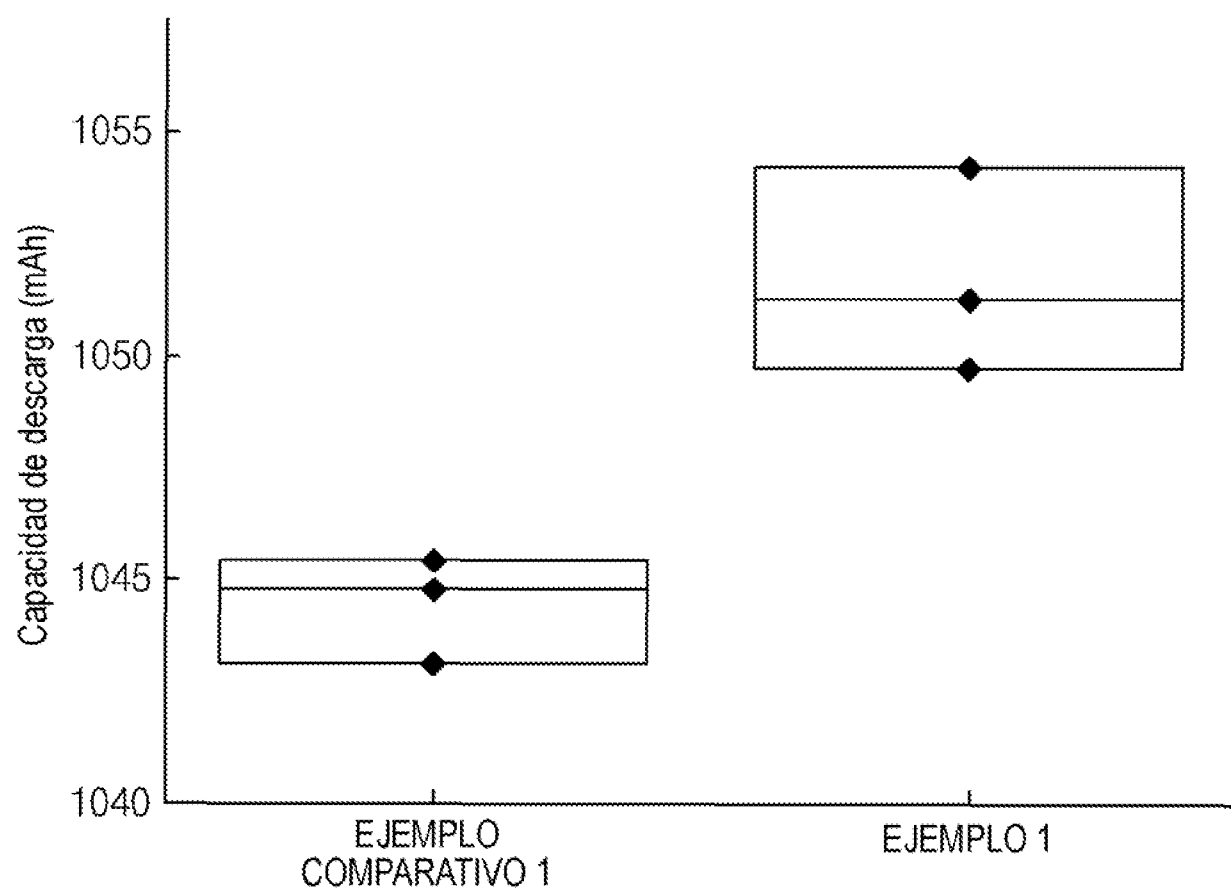


FIG. 1

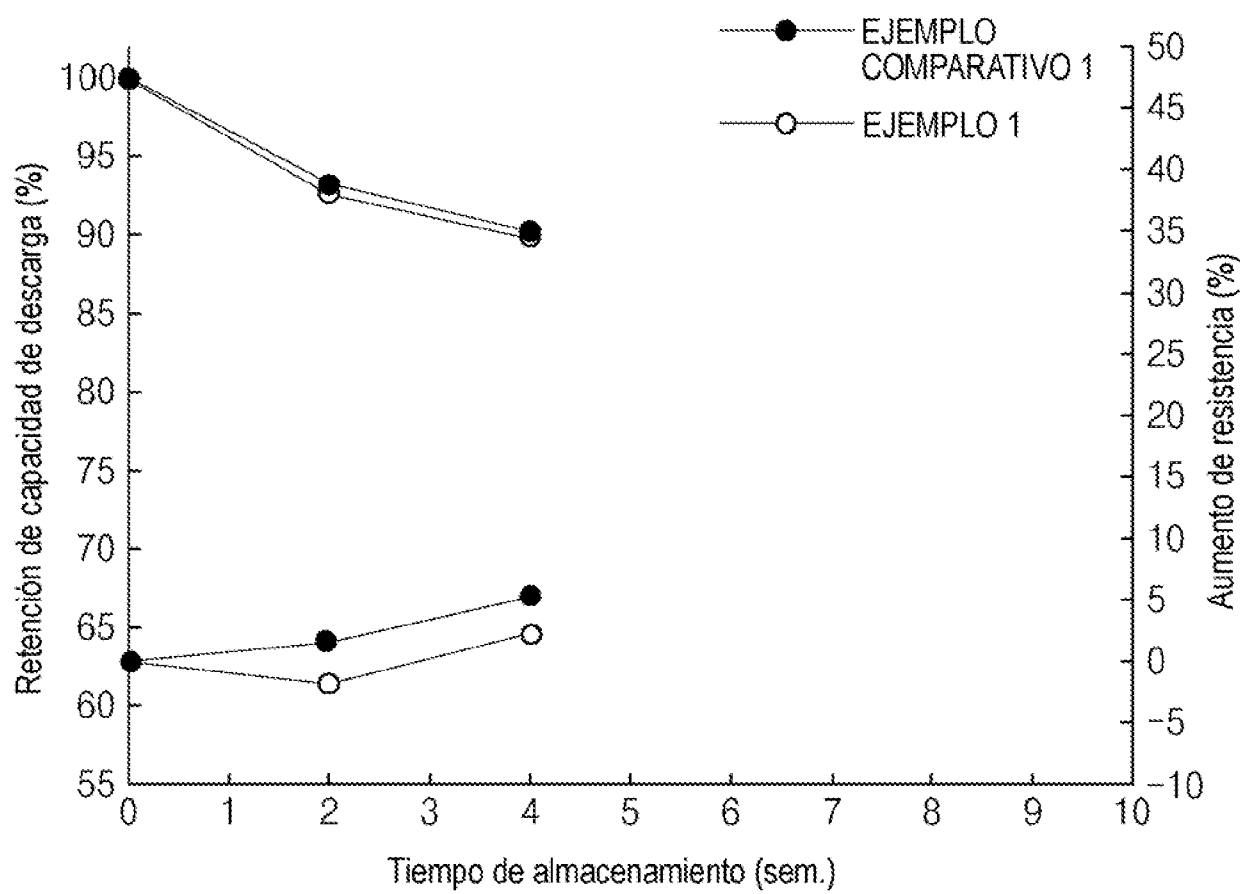


FIG. 2

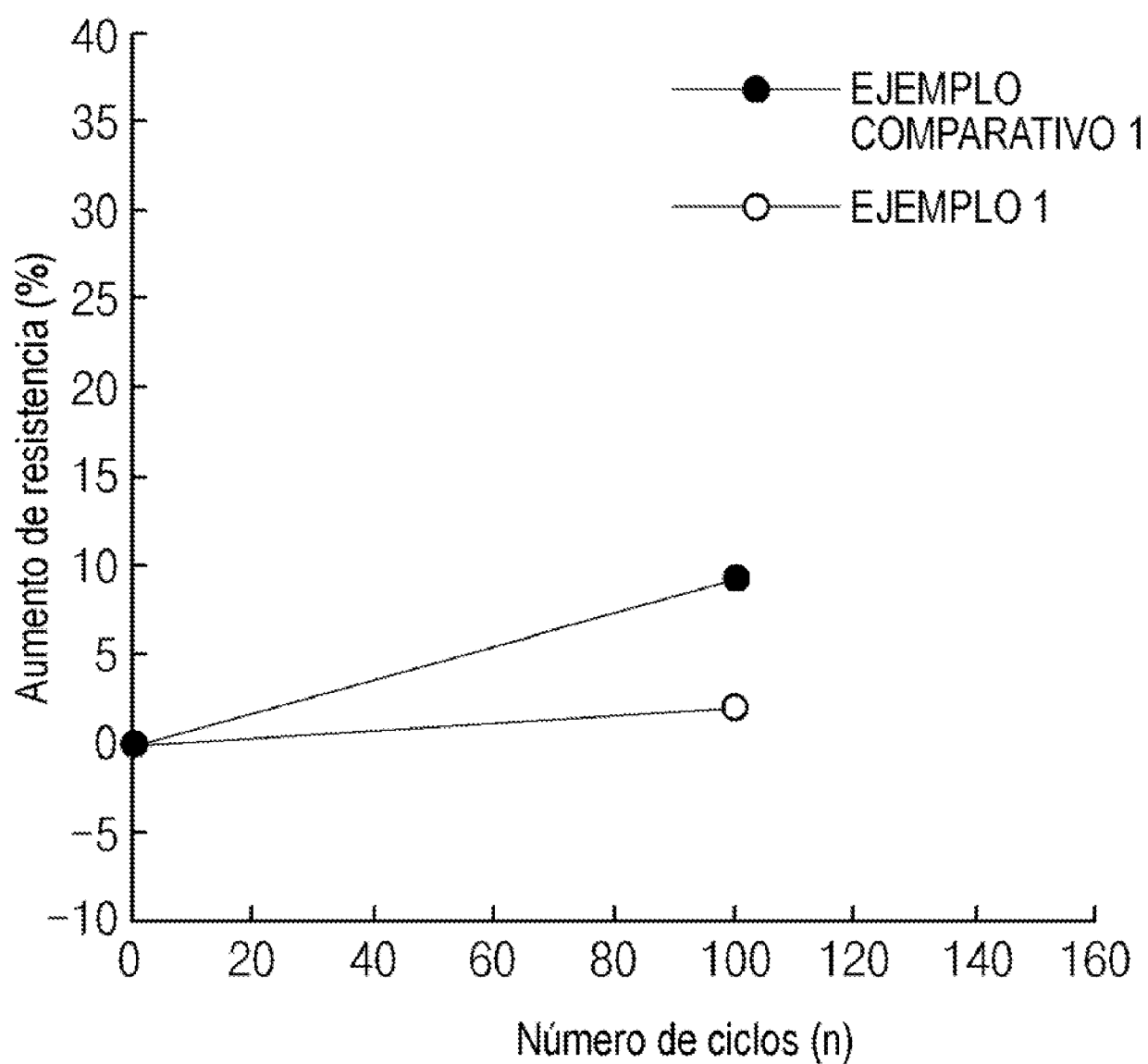


FIG. 3

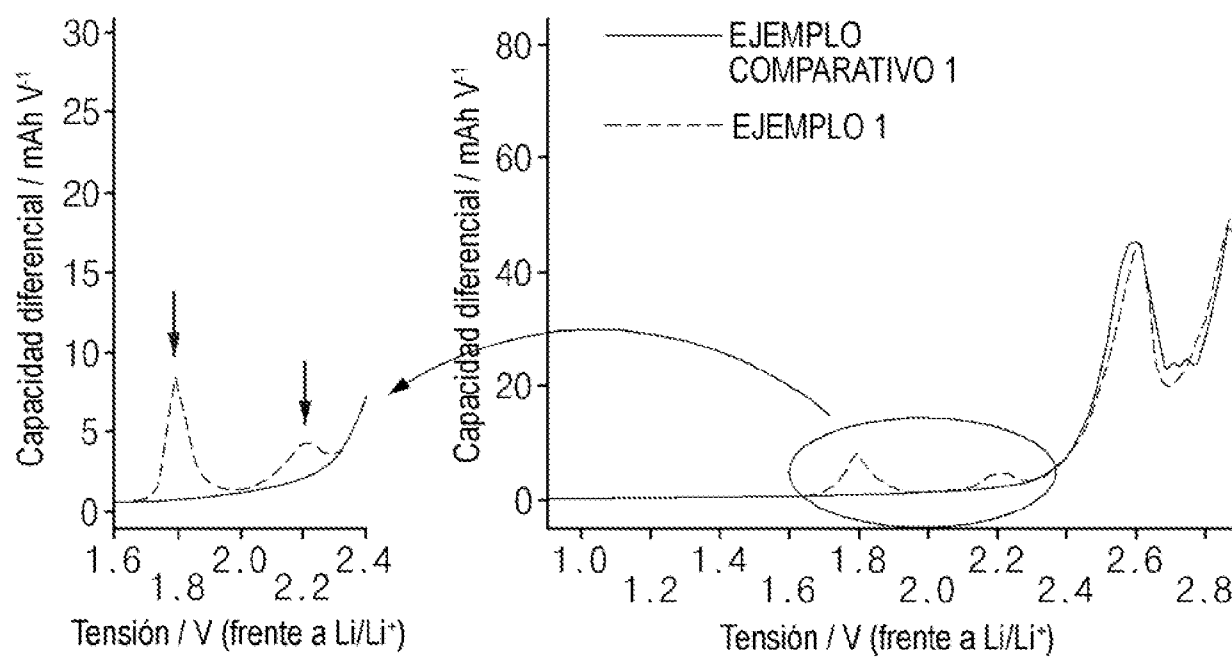


FIG. 4

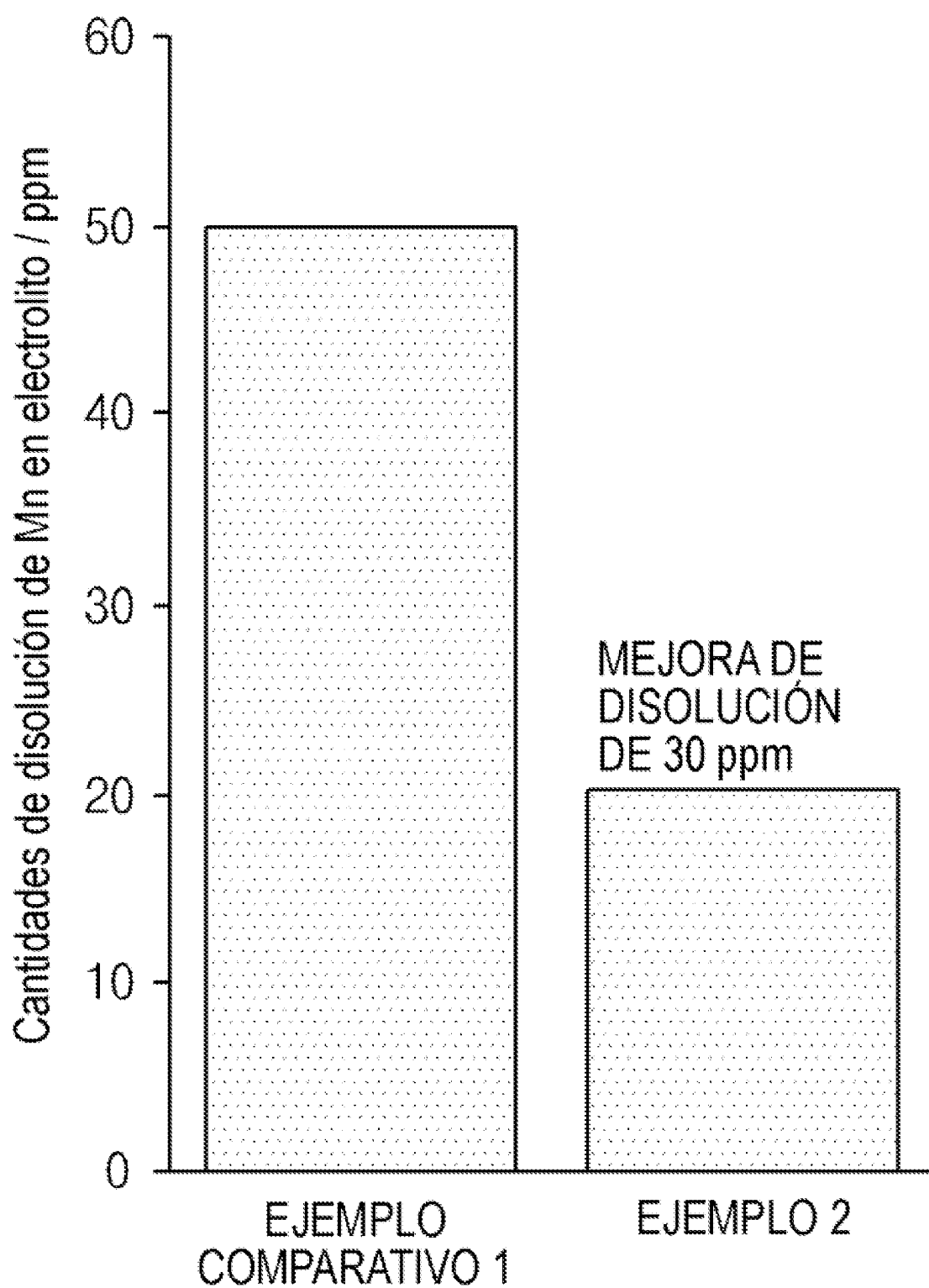


FIG. 5