

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 010 712**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.11.2019** **PCT/KR2019/015159**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2020** **WO20096411**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2019** **E 19883102 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2025** **EP 3855549**

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

30 Prioridad:

09.11.2018 KR 20180137594

07.11.2019 KR 20190141681

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

04.04.2025

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:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 3 010 712 T3

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

DESCRIPCIÓN

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

5 **Campo técnico**

Esta solicitud reivindica la prioridad de las solicitudes de patente coreana n.ºs 2018-0137594, presentada el 9 de noviembre de 2018, y 2019-0141681, presentada el 7 de noviembre de 2019.

10 Campo técnico

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

15 **Antecedentes de la técnica**

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

20 Entre las tecnologías desarrolladas para 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
25 secundaria, las baterías de iones de litio, que son sistemas de baterías que tienen la densidad de energía teóricamente más alta, están en el foco de atención, y se usan actualmente en diversos dispositivos.

Recientemente, se ha realizado una cantidad significativa de investigación para desarrollar baterías secundarias de litio de alta densidad de energía, es decir, alta capacidad, y estas baterías secundarias también se comercializan y
30 usan ampliamente.

Como uno de los métodos, con el fin de mejorar la energía por peso de una batería de iones de litio están usándose como material de electrodo negativo para una batería secundaria de litio materiales a base de silicio, en los que la capacidad por peso es grande mientras que una pérdida en la tensión de funcionamiento de una batería terminada es pequeña porque el potencial de reacción no es mucho mayor que el del grafito.
35

Sin embargo, el material a base de silicio es desventajoso porque un cambio en el volumen del propio material activo es grande cuando el litio y el silicio se someten a una reacción de aleación durante la carga y descarga y este gran cambio de volumen provoca la degradación de un electrodo negativo debido a un cambio físico en el propio electrodo, así como el agrietamiento del propio silicio y la formación de partículas sometidas a cortocircuito eléctrico.
40

Es decir, el potencial de funcionamiento del silicio es ligeramente mayor que el del grafito, pero, dado que está fuera de una ventana de potencial de una disolución de electrolito a base de carbonato como disolución de electrolito típica para una batería de iones de litio, también se forma una capa de interfase sólido-electrolito (SEI) sobre una superficie del electrodo negativo usando el material activo de electrodo negativo a base de silicio como en el caso de usar el grafito. Sin embargo, a diferencia del material activo de electrodo negativo a base de grafito en el que una capa de SEI se mantiene de manera relativamente estable incluso a través de ciclos de carga y descarga, la capa de SEI formada sobre una superficie del silicio se destruye debido a cambios físicos en la SEI provocados por el gran cambio de volumen del material activo y, como resultado, en el material activo de electrodo negativo a base de silicio, existe una limitación en que la descomposición del electrolito se produce continuamente sobre la superficie expuesta del material activo debido a la capa de SEI destruida durante la carga y descarga.
45
50

Por tanto, con respecto al material de electrodo negativo a base de silicio, es muy importante controlar una reacción de descomposición de electrolito adicional formando una película adecuada sobre la superficie del electrodo negativo, en donde el desarrollo de una composición de electrolito será una manera de lograr esto.
55

El documento WO 2018/163127 A1 se refiere a composiciones de electrolito que comprenden hexafluorofosfato de litio, 4,5-diciano-2-(trifluorometil)imidazolato de litio, un disolvente y al menos un aditivo electrolítico. El documento EP 3 166 170 A1 se refiere a una disolución de electrolito para una batería de disolución de electrolito no acuoso que comprende una sal de electrolito específica y un compuesto de silano específico, y a una batería de disolución de electrolito no acuoso que usa la disolución de electrolito. El documento WO 2018/169370 A1 se refiere a una composición de aditivo de electrolito que comprende un aditivo de tipo litio mientras que comprende un nuevo compuesto de litio a base de borato y, por tanto, la composición de aditivo de electrolito, cuando se usa en un electrolito, puede mejorar las características de carga y descarga a alta tasa, las características de almacenamiento a alta temperatura, y la característica de vida útil de una batería secundaria de litio, y puede mostrar un efecto de
60
65

aumentar la capacidad reversible.

Documento de la técnica anterior

5 Publicación de solicitud de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 2017-0128238

Divulgación de la invención

Problema técnico

10 Un aspecto de la presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que incluye un aditivo capaz de formar una película estable sobre una superficie de un electrodo negativo.

15 Otro aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio en la que se mejoran las características de almacenamiento a alta temperatura y las características de vida útil por ciclo al incluir la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio.

Solución técnica

20 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que incluye:

25 una sal de litio, un disolvente orgánico, un primer aditivo, y un segundo aditivo,
en la que el primer aditivo es 4,5-diciano-2-(trifluorometil)imidazolidina de litio (LiTDI), y
el segundo aditivo es tetravinilsilano.

30 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 de la presente invención, un electrodo positivo, un electrodo negativo, y un separador.

35 El electrodo negativo puede incluir un material activo de electrodo negativo a base de silicio y un material activo de electrodo negativo a base de carbono.

Efectos ventajosos

40 Dado que una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención incluye dos tipos de aditivos capaces de formar una capa de interfase sólido-electrolito (SEI) estable sobre una superficie de un electrodo negativo, puede suprimirse una reacción secundaria entre el electrodo negativo y la disolución de electrolito durante el almacenamiento a alta temperatura. Además, puede prepararse una batería secundaria de litio en la que se mejoran las características de almacenamiento a alta temperatura y las características de vida útil por ciclo al incluir la disolución de electrolito no acuoso.

Breve descripción de los dibujos

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

55 La figura 1 es un gráfico que ilustra los resultados de evaluación de las características de vida útil por ciclo del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 según el ejemplo experimental 1 de la presente invención;

la figura 2 es un gráfico que ilustra los resultados de evaluación de las características de resistencia y retención de capacidad de descarga del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 según el ejemplo experimental 1 de la presente invención;

60 la figura 3 es un gráfico que ilustra los resultados de evaluación de las características de vida útil por ciclo del ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 1 según el ejemplo experimental 2 de la presente invención;

65 la figura 4 es un gráfico que ilustra los resultados de evaluación de las características de resistencia y retención de capacidad de descarga después del almacenamiento a alta temperatura según el ejemplo experimental 3 de la presente invención;

la figura 5 es un gráfico que ilustra los resultados de medir una cantidad de gas generado después del almacenamiento a alta temperatura según el ejemplo experimental 3 de la presente invención;

la figura 6 es un gráfico que ilustra los resultados de evaluación de las características de resistencia y retención de capacidad de descarga después del almacenamiento a alta temperatura según el ejemplo experimental 4 de la presente invención;

la figura 7 es un gráfico que ilustra los resultados de evaluación de la resistencia inicial según el ejemplo experimental 5 de la presente invención;

la figura 8 es un gráfico que ilustra un efecto de formar una capa de interfase sólido-electrolito (SEI) sobre una superficie de un electrodo negativo según el ejemplo experimental 6 de la presente invención; y

la figura 9 es un gráfico que ilustra los resultados de evaluación de la resistencia de baterías secundarias según el ejemplo experimental 7 de la presente invención.

Modo para llevar a cabo la invención

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

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

Disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio

Específicamente, en una realización 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, un primer aditivo, y un segundo aditivo,

en la que el primer aditivo es 4,5-diciano-2-(trifluorometil)imidazolidina de litio; y

el segundo aditivo es tetravinilsilano.

(1) Sal de litio

En la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la realización de la presente invención, como sal de litio ionizable puede usarse sin limitación cualquier sal de litio normalmente usada en una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio y, por ejemplo, la sal de litio puede incluir Li^+ como catión, y puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$, $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BC_4O_8^- , $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$, $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$, $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , CH_3CO_2^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , SbF_6^- , AsF_6^- , AlCl_4^- , AlO_4^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}_2^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, CH_3SO_3^- , $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, SCN^- , y $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ como anión. Específicamente, la sal de litio puede incluir un único material seleccionado del grupo que consiste en LiCl , LiBr , LiI , LiBF_4 , LiClO_4 , LiPF_6 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3SO_3 , LiCH_3SO_3 , LiCH_3CO_2 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , y LiAlO_4 , o una mezcla de dos o más de los mismos, y, además de ellos, puede usarse adicionalmente sin limitación una sal de electrolito, tal como sales de imida de litio representadas por LiFSI (bis(fluorosulfonil)imida de litio, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$), LiTFSI (bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$), y LiBETI (bis(perfluoroetananosulfonil)imida de litio, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$), que se usan habitualmente en una disolución de electrolito de una batería secundaria de litio. Específicamente, la sal de electrolito 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 LiBETI , o una mezcla de dos o más de los mismos. Sin embargo, la sal de litio no incluye LiDFP que se incluye como aditivo mixto.

La sal de litio puede cambiarse apropiadamente 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, en un caso en el que la concentración de la sal de litio es mayor de 3 M, puede reducirse un efecto de formación de película.

(2) Disolvente orgánico

Además, en la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la realización de la presente invención, 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

secundaria y pueda mostrar las características deseadas con un aditivo. Por ejemplo, como disolvente orgánico, puede usarse un disolvente orgánico a base de carbonato, un disolvente orgánico a base de éter, un disolvente orgánico a base de éster, o un disolvente orgánico a base de amida, solos o en mezcla de dos o más de los mismos.

5 El disolvente orgánico a base de carbonato entre los disolventes orgánicos puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un disolvente orgánico a base de carbonato cíclico y un disolvente orgánico a base de carbonato lineal.

10 El disolvente orgánico a base de carbonato cíclico se conoce como un disolvente que disocia bien la sal de litio en el electrolito debido a la alta permitividad como disolvente orgánico altamente viscoso. Ejemplos específicos del disolvente orgánico a base de carbonato cíclico pueden ser uno seleccionado del grupo que consiste en carbonato de etileno (EC), 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), o una mezcla de dos o más de los mismos, y, más específicamente, el disolvente orgánico a base de carbonato cíclico puede incluir uno seleccionado del grupo
15 que consiste en carbonato de etileno, carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de vinileno, y carbonato de fluoroetileno (FEC), o una mezcla de dos o más de los mismos.

Además, ejemplos específicos del disolvente orgánico a base de carbonato lineal pueden ser uno seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo, carbonato de etilo y metilo (EMC), carbonato de metilo y propilo, y carbonato de etilo y propilo, o una mezcla de dos o más de los mismos, y, más específicamente, el disolvente orgánico a base de carbonato lineal puede incluir uno
20 seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, y carbonato de etilo y metilo, o una mezcla de dos o más de los mismos.

25 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 la presente invención no se limita a los mismos.

30 Además, el disolvente orgánico a base de éster puede incluir al menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de éster lineal y un compuesto de éster cíclico.

Ejemplos específicos del compuesto 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 la presente invención no se limita a los mismos.
35

Ejemplos específicos del compuesto 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 las mismas, pero la presente invención no se limita a las mismas.
40

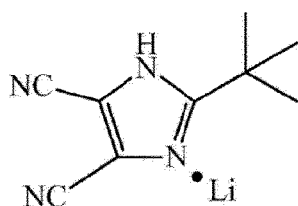
En un caso en el que se mezclen en una razón apropiada y se usen el disolvente orgánico a base de carbonato cíclico y el disolvente orgánico a base de carbonato lineal de baja viscosidad y baja permitividad, tal como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo, y/o el disolvente orgánico a base de carbonato cíclico y el compuesto de éster lineal, puede prepararse una disolución de electrolito no acuoso que tiene un mayor conductividad eléctrica.
45

Como disolvente orgánico, pueden mezclarse y usarse el disolvente orgánico a base de carbonato cíclico y el disolvente orgánico a base de carbonato lineal, y la razón en peso del disolvente orgánico a base de carbonato cíclico:el disolvente orgánico a base de carbonato lineal en el disolvente orgánico puede estar en un intervalo de 10:90 a 70:30.
50

(3) Primer aditivo

La disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención puede incluir 4,5-diciano-2-(trifluorometil)imidazolidina de litio representada por la siguiente fórmula 1 como primer aditivo.
55

[Fórmula 1]



La 4,5-diciano-2-(trifluorometil)imidazolidina de litio puede mejorar la durabilidad y las características de almacenamiento a alta temperatura de la batería al formar una capa de interfase sólido-electrolito (SEI) estable sobre una superficie de un electrodo negativo a través de una reacción de reducción generada durante la carga inicial del electrodo negativo.

El primer aditivo puede incluirse en una cantidad del 0,05 % en peso al 0,9 % en peso, por ejemplo, del 0,1 % en peso al 0,9 % en peso, basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

La cantidad del aditivo en la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio puede determinarse mediante áreas de superficie específicas de reacción de un electrodo positivo y un electrodo negativo, en la que, en un caso en el que la cantidad del primer aditivo es del 0,05 % en peso o más tal como se describió anteriormente, no sólo puede formarse una capa de SEI estable sobre la superficie del electrodo negativo, sino que también pueden cumplirse los efectos esperados resultantes del aditivo, por ejemplo, puede lograrse un efecto de reducción de generación de gas suprimiendo la descomposición de la disolución de electrolito debido a una reacción entre la disolución de electrolito y el electrodo negativo. Además, en un caso en el que la cantidad del aditivo es del 0,9 % en peso o menos, no sólo puede mejorarse el efecto de reducción de generación de gas, sino que también puede formarse una capa de SEI estable sobre la superficie del electrodo mientras que se impide una reacción secundaria debido al uso excesivo del aditivo y el aumento de resistencia resultante.

Si la cantidad del aditivo es mayor del 0,9 % en peso, puede mejorarse adicionalmente el efecto de reducción de generación de gas debido a la cantidad excesiva del aditivo, pero, dado que se forma una capa excesivamente gruesa, puede aumentarse la resistencia inicial y puede producirse la degradación de la salida.

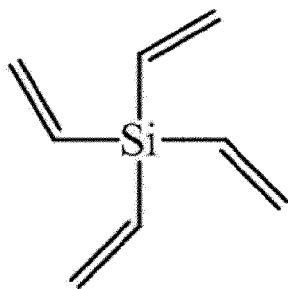
Tal como se describió anteriormente, dado que el primer aditivo reduce una reacción del electrodo positivo con otros materiales desempeñando un papel en la formación de la capa de SEI estable sobre la superficie del electrodo negativo, el primer aditivo puede mejorar la durabilidad de la batería. Por tanto, la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención puede incluir además un segundo aditivo capaz de ayudar en la formación de una capa de electrodo positivo además del primer aditivo. Es decir, dado que la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención puede formar una capa de SEI más estable y robusta sobre las superficies del electrodo positivo y el electrodo negativo usando el primer aditivo y el segundo aditivo juntos, la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención puede mejorar el rendimiento global, tal como las características de almacenamiento a alta temperatura y las características de vida útil, de la batería secundaria de litio.

(4) Segundo aditivo

La disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención puede incluir tetravinilsilano (TVS) representado por la siguiente fórmula 2 como segundo aditivo.

El tetravinilsilano (TVS) puede formar una capa de SEI robusta sobre las superficies del electrodo positivo y el electrodo negativo a través de adsorción física y reacción electroquímica. Por consiguiente, dado que el tetravinilsilano puede impedir la exposición del electrodo positivo y el electrodo negativo a la disolución de electrolito no acuoso, el tetravinilsilano puede suprimir una reacción secundaria entre la disolución de electrolito no acuoso y el electrodo a altas temperaturas y puede impedir un aumento en la resistencia y, por tanto, el tetravinilsilano puede mejorar la estabilidad de almacenamiento a alta temperatura de la batería secundaria de litio.

[Fórmula 2]



El primer aditivo y el segundo aditivo pueden usarse ajustando apropiadamente la razón de mezclado de los mismos con el fin de mejorar un efecto de formación de capa de SEI y lograr los efectos de mejorar las características de descarga a baja temperatura y alta tasa, la estabilidad a alta temperatura, la protección frente a la sobredescarga, y el hinchamiento a alta temperatura, en la que el primer aditivo y el segundo aditivo pueden usarse mezclándose en una razón en peso de 1:0,1 a 1:1, por ejemplo, de 1:0,2 a 1:1.

En un caso en el que la razón en peso del segundo aditivo con respecto al primer aditivo es mayor de 1, dado que se forma una capa gruesa debido a la cantidad excesiva del segundo aditivo, puede aumentar la resistencia de la batería y pueden degradarse las características de vida útil por ciclo. Además, en un caso en el que la razón en peso del segundo aditivo es menor de 0,1, el efecto de reducción de generación de gas y el efecto de formación de capa de SEI pueden ser insignificantes.

En general, en un caso en el que se usa un material activo a base de silicio como material activo de electrodo negativo, se forma una capa de interfase sólido-electrolito (SEI) sobre una superficie de un electrodo negativo durante la carga y descarga iniciales como en el caso de grafito, pero la capa de SEI se destruye por un cambio en el volumen del material activo de electrodo negativo a base de silicio durante la carga y descarga continuas. El colapso de la capa de SEI permite que se exponga la superficie del electrodo negativo, y la superficie expuesta del electrodo negativo provoca una reacción secundaria continua mientras reacciona con la disolución de electrolito.

Además, la reacción secundaria genera continuamente gases, y los principales gases generados en este caso pueden ser CO , CO_2 , CH_4 , y C_2H_6 , en la que los gases generados pueden variar dependiendo del tipo del material activo de electrodo negativo, e independientemente del tipo, la continua generación de gas aumenta la presión interna de la batería de iones de litio de modo que se convierte en una causa de hinchamiento del grosor de la batería.

Por tanto, la presente invención tiene como objetivo formar una capa de SEI más robusta y estable sobre la superficie del electrodo negativo mezclando el primer aditivo y el segundo aditivo en la razón descrita anteriormente y usando el aditivo mixto durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso.

La capa de SEI estable así formada puede suprimir el comportamiento de degradación de la batería controlando la degradación de la batería que puede producirse debido a la formación de una capa de SEI inestable.

(5) Aditivos adicionales

La disolución de electrolito no acuoso de la presente invención puede incluir además un aditivo adicional que puede usarse con el aditivo mixto para formar una capa estable sobre las superficies del electrodo negativo y el electrodo positivo mientras que no aumenta significativamente la resistencia inicial además del efecto del aditivo mixto, o que puede actuar como agente complementario para suprimir la descomposición del disolvente en la disolución de electrolito no acuoso y mejorar la movilidad de los iones de litio.

El aditivo no está particularmente limitado siempre que sea un aditivo capaz de formar una capa estable sobre las superficies del electrodo positivo y el electrodo negativo.

Como ejemplo representativo, el aditivo adicional puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto a base de fosfato, un compuesto a base de sulfito, un compuesto a base de sulfona, un compuesto a base de sulfato, un compuesto a base de sulfona, un compuesto a base de carbonato sustituido con halógeno, un compuesto a base de nitrilo, un compuesto a base de borato, y un compuesto a base de sal de litio.

El compuesto a base de fosfato es un componente para ayudar en la formación de la capa de SEI descomponiéndose electroquímicamente sobre las superficies del electrodo positivo y el electrodo negativo, en la que puede lograrse un efecto de mejorar las características de vida útil por ciclo a largo plazo de la batería secundaria mediante el compuesto a base de fosfato. Como ejemplo representativo, el compuesto a base de fosfato puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en difluoro(bisoxalato)fosfato de litio, difluorofosfato de litio, fosfato de tris(trimetilsililo), fosfito de trimetilsililo, fosfato de tris(2,2,2-trifluoroetilo), y fosfito de tris(2,2,2-trifluoroetilo), y puede incluir específicamente difluorofosfato de litio.

El compuesto a base de fosfato y el primer aditivo pueden incluirse en una razón en peso de 2:1 a 5:1.

Si la razón de cantidades del compuesto a base de fosfato es mayor de 5, dado que se aumenta la resistencia interna de la batería debido al uso excesivo del aditivo, se degradan las características de vida útil por ciclo, y si la razón de cantidades del compuesto a base de fosfato es menor de 2, dado que el efecto de estabilización durante la formación de la capa de SEI es insignificante, pueden degradarse las características de almacenamiento a alta temperatura y las características de vida útil por ciclo.

El compuesto a base de sulfito puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en sulfito de etileno, sulfito de metiletileno, sulfito de etiletileno, sulfito de 4,5-dimetiletileno, sulfito de 4,5-dietiletileno, sulfito de propileno, sulfito de 4,5-dimetilpropileno, sulfito de 4,5-dietilpropileno, sulfito de 4,6-dimetilpropileno, sulfito de 4,6-dietilpropileno, y sulfito de 1,3-butilenglicol, 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 a base de sulfona puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en divinilsulfona, dimetilsulfona, dietilsulfona, metiletilsulfona, y metilvinilsulfona, 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 a base de sulfato puede incluir sulfato de etileno (Esa), 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 a base de sultona puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,3-propanosultona (PS), 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 a base de sultona en la disolución de electrolito no acuoso es mayor del 5 % en peso, puede formarse una capa excesivamente gruesa sobre la superficie del electrodo para provocar un aumento en la resistencia y una degradación de la salida, y puede aumentarse la resistencia debido a la cantidad excesiva del aditivo en la disolución de electrolito no acuoso para degradar las características de salida.

El compuesto a base de carbonato sustituido con halógeno puede incluir carbonato de fluoroetileno (FEC), y 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 a base de carbonato sustituido con halógeno en la disolución de electrolito no acuoso es mayor del 5 % en peso, puede degradarse el rendimiento de hinchamiento de la celda.

Además, el compuesto a base de nitrilo puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en succinonitrilo (SN), adiponitrilo (Adn), acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, valerionitrilo, caprilonitrilo, heptanonitrilo, ciclopentanocarbonitrilo, ciclohexanocarbonitrilo, 2-fluorobenzonitrilo, 4-fluorobenzonitrilo, difluorobenzonitrilo, trifluorobenzonitrilo, fenilacetnitrilo, 2-fluorofenilacetnitrilo, y 4-fluorofenilacetnitrilo.

El compuesto a base de borato puede incluir oxalildifluoroborato de litio, 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 a base de sal de litio es un compuesto diferente de la sal de litio incluida en la disolución de electrolito no acuoso, en la que el compuesto a base de sal de litio puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en LiPO_2F_2 , LiODFB , LiBOB (bis(oxalato)borato de litio ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)), 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.

Pueden mezclarse e incluirse dos tipos o más de los aditivos, y la cantidad total de los aditivos incluidos puede ser del 20 % en peso o menos, por ejemplo, del 10 % en peso o menos, basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso. Si la cantidad de los aditivos es mayor del 20 % en peso, no sólo existe la posibilidad de que se produzca excesivamente una reacción secundaria en la disolución de electrolito no acuoso durante la carga y descarga de la batería, sino que, además, dado que los aditivos pueden no descomponerse suficientemente a altas temperaturas, los aditivos pueden estar presentes en forma de un material sin reaccionar o precipitados en la disolución de electrolito no acuoso a temperatura ambiente y, por consiguiente, pueden degradarse las características de resistencia o vida útil de la batería secundaria.

Batería secundaria de litio

Además, en la presente invención, puede proporcionarse una batería secundaria de litio que incluye la disolución de electrolito no acuoso descrita anteriormente.

La batería secundaria de litio incluye un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo, un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y la disolución de electrolito no acuoso descrita anteriormente.

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 que se forma 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 todos aquellos normalmente usados en la preparación de una 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 convencional 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

prepararse 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 trata con uno de carbono, níquel, titanio, plata, o similares.
- 10 El material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de intercalar y desintercalar reversiblemente litio, en el que el material activo de electrodo positivo puede incluir específicamente un óxido de metal compuesto de litio que incluye litio y al menos un metal tal como cobalto, manganeso, níquel, o aluminio. Más específicamente, el óxido de metal compuesto de litio puede incluir óxido a base de litio-manganeso (por ejemplo, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , etc.), 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 litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-y_1}\text{Co}_{y_1}\text{O}_2$ (donde $0 < y_1 < 1$), etc.), óxido a base de litio-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{LiCo}_{1-y_2}\text{Mn}_{y_2}\text{O}_2$ (donde $0 < y_2 < 1$), $\text{LiMn}_{2-z_1}\text{Co}_{z_1}\text{O}_4$ (donde $0 < z_1 < 2$), etc.), óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r)\text{O}_2$ (donde $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r < 1$, y $p+q+r=1$) o $\text{Li}(\text{Ni}_{p_1}\text{Co}_{q_1}\text{Mn}_{r_2})\text{O}_4$ (donde $0 < p_1 < 2$, $0 < q_1 < 2$, $0 < r_2 < 2$, y $p_1+q_1+r_2=2$), etc.), u óxido de litio-níquel-cobalto-metal de transición (M) (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{p_2}\text{Co}_{q_2}\text{Mn}_{r_3}\text{M}_{s_2})\text{O}_2$ (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 p_2 , q_2 , r_3 , y s_2 son las fracciones atómicas de cada elemento independiente, en donde $0 < p_2 < 1$, $0 < q_2 < 1$, $0 < r_3 < 1$, $0 < s_2 < 1$, y $p_2+q_2+r_3+s_2=1$), etc.), y puede incluirse uno cualquiera de los mismos o dos o más compuestos de los mismos.
- 25 Entre estos materiales, en cuanto a la mejora de las características de capacidad y la estabilidad de la batería, el óxido de metal compuesto de litio puede incluir LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$, y $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$), u óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio (por ejemplo, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, etc.).
- 30 El material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99,5 % en peso, por ejemplo, del 85 % en peso al 95 % en peso, basándose en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo. En un caso en el que la cantidad del material activo de electrodo positivo es del 80 % en peso o menos, dado que se reduce la densidad de energía, puede reducirse la capacidad.
- 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 el que 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. Si la cantidad del aglutinante es menor del 1 % en peso, la adhesión entre el material activo de electrodo y el colector de corriente puede ser insuficiente, y si la cantidad del aglutinante es mayor del 30 % en peso, se mejora la adhesión, pero, dado que la cantidad del material activo de electrodo se reduce en esa cantidad, puede reducirse la capacidad de la batería.
- 40 Ejemplos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un termonómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno, un caucho fluorado, diversos copolímeros, y similares.
- 45 Además, 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 positivo.
- 50 El agente conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y, por ejemplo, puede usarse un material conductor, tal como: polvo de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno (o negro de Denka), negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, o negro térmico; polvo de grafito tal como grafito natural con una estructura cristalina bien desarrollada, grafito artificial, o grafito; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras de metal; polvo de metal 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 Como disolvente, puede usarse N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO), alcohol isopropílico, acetona, o agua, solos o en una mezcla de los mismos. La cantidad del disolvente usado puede ajustarse apropiadamente teniendo en cuenta el grosor de recubrimiento de la suspensión, el rendimiento de fabricación, y la viscosidad, y, 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 activo de electrodo positivo así como selectivamente el aglutinante y el agente conductor esté en un intervalo del 10 % en peso al 70 % en peso, por ejemplo, del 20 % en peso al 60 % en peso.
- 60
- 65

(2) Electrodo negativo

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.

El colector de electrodo negativo tiene generalmente un grosor de 3 μm a 500 μm . El colector de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y, por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, cobre o acero inoxidable cuya superficie se trata con uno de carbono, níquel, titanio, plata, o similares, una aleación de aluminio-cadmio, o similares. Además, de manera similar al colector de electrodo positivo, el colector de electrodo negativo puede tener 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.

El material activo de electrodo negativo puede incluir un material activo de electrodo negativo a base de silicio, que puede estar dopado y no dopado con litio, y un material activo de electrodo negativo a base de carbono capaz de intercalar/desintercalar reversiblemente iones de litio.

El material activo de electrodo negativo a base de silicio, que puede estar dopado y no dopado con litio, puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en silicio (Si), SiO_x ($0 < x \leq 2$), y una aleación de Si-Y (donde Y es un elemento seleccionado del grupo que consiste en un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un elemento del grupo 13, un elemento del grupo 14, un metal de transición, un elemento de tierras raras, y una combinación de los mismos, y no es Si).

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

En este caso, el material activo de electrodo negativo a base de silicio y el material activo de electrodo negativo a base de carbono pueden incluirse en una razón en peso de 5:95 a 50:50, particularmente de 20:80 a 40:60, y más particularmente de 30:70.

Un material activo de electrodo negativo que satisface el intervalo de cantidad anterior puede garantizar características de vida útil a temperatura ambiente y características de vida útil a alta temperatura, así como excelentes características de capacidad.

Y, además del material activo de electrodo negativo a base de silicio y el material activo de electrodo negativo a base de carbono, el material activo de electrodo negativo puede incluir además al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un material a base de estaño que puede estar dopado y no dopado con litio, metal de litio, metal o una aleación de litio y el metal, un óxido compuesto de metal, y un óxido de metal de transición.

Como ejemplo representativo, el material a base de estaño puede incluir estaño (Sn), SnO_2 , y Sn-Y (donde Y es un elemento seleccionado del grupo que consiste en un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un elemento del grupo 13, un elemento del grupo 14, un metal de transición, un elemento de tierras raras, y una combinación de los mismos, y no es Sn), y también puede usarse una mezcla de SiO_2 y al menos uno de los mismos. En este caso, el elemento Y puede seleccionarse del grupo que consiste en Mg, calcio (Ca), estroncio (Sr), bario (Ba), radio (Ra), escandio (Sc), itrio (Y), Ti, zirconio (Zr), hafnio (Hf), rutherfordio (Rf), V, niobio (Nb), Ta, dubnio (Db), Cr, Mo, wolframio (W), seaborgio (Sg), tecnecio (Tc), renio (Re), bohrio (Bh), Fe, Pb, rutenio (Ru), osmio (Os), hassio (Hs), rodio (Rh), iridio (Ir), paladio (Pd), platino (Pt), cobre (Cu), plata (Ag), oro (Au), zinc (Zn), cadmio (Cd), boro (B), Al, galio (Ga), Sn, indio (In), germanio (Ge), fósforo (P), arsénico (As), antimonio (Sb), bismuto (Bi), azufre (S), selenio (Se), telurio (Te), polonio (Po), y una combinación de los mismos.

Como metal o aleación de litio y el metal, puede usarse un metal seleccionado del grupo que consiste en Cu, níquel (Ni), sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs), francio (Fr), berilio (Be), Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al, y Sn, o una aleación de litio y el metal.

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: manganeso (Mn), Fe, Pb, o Ge; Me': Al, B, P, Si, elementos de los grupos I, II y III de la tabla periódica, o

halógeno; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$).

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

El material activo de electrodo negativo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso 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 el que 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 aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, poli(ácido acrílico de sodio)/poli(alcohol vinílico) (NaPAA-PVA, uso mixto), hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno, un caucho fluorado, y diversos copolímeros de los mismos.

El agente conductor es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad del material activo de electrodo negativo, en el que el agente conductor puede añadirse en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso basándose en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo negativo. Puede usarse sin particular limitación cualquier agente conductor siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y, por ejemplo, puede usarse un material conductor, tal como: polvo de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno (o negro de Denka), negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, o negro térmico; polvo de grafito tal como grafito natural con una estructura cristalina bien desarrollada, grafito artificial, o grafito; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras de metal; polvo de metal 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.

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 una viscosidad deseable cuando se incluyen el material activo de electrodo negativo así como opcionalmente el aglutinante y el agente conductor. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad de manera que la concentración del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo negativo que incluye el material activo de electrodo negativo así como opcionalmente el aglutinante y el agente conductor esté en un intervalo del 50 % en peso al 75 % en peso, por ejemplo, del 50 % en peso al 65 % en peso.

(3) Separador

Además, el separador desempeña un papel en bloquear un cortocircuito interno entre ambos electrodos e impregnarse con el electrolito, en el que, después de mezclar una resina de polímero, una carga, 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 colarse la composición de separador sobre un soporte y secarse, puede prepararse el separador laminando una película de separador desprendida del soporte sobre el electrodo.

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 la misma. Además, puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado por fibras de poli(tereftalato de etileno) o fibras de vidrio de alto punto de fusión, pero la presente invención no se limita a los mismos.

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

Ejemplos

Ejemplo 1.

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso)

- 5 Después de mezclar carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilo y metilo (EMC) 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 de 4,5-diciano-2-(trifluorometil)imidazolidina de litio (fabricada por Aldrich, CAS: 761441-54-7) como primer aditivo, 0,1 g de tetravinilsilano como segundo aditivo, y 1,0 g de difluorofosfato de litio, 1,0 g de sulfonato de etileno, 0,5 g de 1,3-propanosultona, y 0,2 g de LiBF_4 , como aditivos adicionales, y 6,0 g de fluorobenceno a 90,7 g del disolvente orgánico no acuoso.

(Preparación de conjunto de electrodos)

- 15 Se añadieron $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1})\text{O}_2$ (NCM) como material activo de electrodo positivo, 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.

- 25 Se añadieron un material activo de electrodo negativo (razón en peso SiO_2 :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.

- 30 Se apilaron secuencialmente el electrodo positivo, 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.

(Preparación de batería secundaria)

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

Ejemplo 2.

- 40 Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso y una batería secundaria de litio de tipo bolsa que incluía la misma de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 0,2 g de 4,5-diciano-2-(trifluorometil)imidazolidina de litio como primer aditivo, 0,1 g de tetravinilsilano como segundo aditivo, y 1,0 g de difluorofosfato de litio, 1,0 g de sulfonato de etileno, 0,5 g de 1,3-propanosultona, y 0,2 g de LiBF_4 , como aditivos adicionales, y 6,0 g de fluorobenceno a 91,0 g del disolvente orgánico no acuoso.

Ejemplo 3.

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso)

- 50 Se preparó una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio añadiendo 0,5 g de 4,5-diciano-2-(trifluorometil)imidazolidina de litio como primer aditivo, 0,1 g de tetravinilsilano como segundo aditivo, y 1,0 g de difluorofosfato de litio como aditivo adicional, a 98,4 g de un disolvente orgánico no acuoso.

(Preparación de electrodo negativo)

- 55 Se añadieron un material activo de electrodo negativo (razón en peso SiO_2 :grafito = 30:70), poli(ácido acrílico de sodio)-poli(alcohol vinílico) 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. 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.

(Preparación de conjunto de electrodos)

- 65 Se apilaron secuencialmente el electrodo negativo preparado, un separador a base de poliolefina poroso recubierto con partículas de material inorgánico (Al_2O_3), y el electrodo positivo preparado en el ejemplo 1 para preparar un conjunto de electrodos.

(Preparación de batería secundaria)

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

Ejemplo 4.

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio de tipo bolsa que incluía la misma de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 1,0 g de 4,5-diciano-2-(trifluorometil)imidazolidina de litio como primer aditivo, 0,2 g de tetravinilsilano como segundo aditivo, y 1,0 g de difluorofosfato de litio, 1,0 g de sulfonato de etileno, 0,5 g de 1,3-propanosulfona, y 0,2 g de LiBF_4 , como aditivos adicionales, y 6,0 g de fluorobenceno a 90,1 g del disolvente orgánico no acuoso.

Ejemplo comparativo 1.

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio de tipo bolsa que incluía la misma de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se incluyó el primer aditivo, y se añadieron 0,1 g de tetravinilsilano como segundo aditivo, y 1,0 g de difluorofosfato de litio, 1,0 g de sulfonato de etileno, 0,5 g de 1,3-propanosulfona, y 0,2 g de LiBF_4 , como aditivos adicionales, y 6,0 g de fluorobenceno a 91,2 g del disolvente orgánico no acuoso.

Ejemplo comparativo 2.

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso)

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio añadiendo 0,5 g de oxalildifluoroborato de litio (LiODFB), 0,1 g de tetravinilsilano como segundo aditivo, y 1,0 g de difluorofosfato de litio, 1,0 g de sulfonato de etileno, 0,5 g de 1,3-propanosulfona, y 0,2 g de LiBF_4 , como aditivos adicionales, y 6,0 g de fluorobenceno a 90,7 g de un 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 anterior.

Ejemplo comparativo 3.

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso)

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio añadiendo 0,5 g de bis(oxalato)borato de litio (LiBOB), 0,1 g de tetravinilsilano como segundo aditivo, y 1,0 g de difluorofosfato de litio, 1,0 g de sulfonato de etileno, 0,5 g de 1,3-propanosulfona, y 0,2 g de LiBF_4 , como aditivos adicionales, y 6,0 g de fluorobenceno a 90,7 g de un 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 anterior.

Ejemplo de referencia.

(Preparación de electrodo negativo)

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. 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.

(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 el electrodo negativo preparado anteriormente.

Ejemplos experimentales

Ejemplo experimental 1. Ensayo de características de vida útil por ciclo (1)

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 tasa de 0,1 C en una condición de corriente constante (CC), se realizó desgasificación.

Posteriormente, se cargó cada batería secundaria a una tasa de 0,33 C en una condición de CC 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 tasa de 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 3 ciclos.

A continuación, se cargó cada batería secundaria a una tasa de 0,33 C en una condición de CC 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 400 ciclos de carga y descarga a alta temperatura (45 °C).

En este caso, se midió la capacidad cada 100 ciclos usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A), y se sustituyó la capacidad en la siguiente ecuación (1) para calcular la retención de capacidad, y los resultados de la misma se presentan en la figura 1.

Ecuación (1): Retención de capacidad (%) = (capacidad cada 100 ciclos/capacidad después de un ciclo)×100

Además, se midió la capacidad de descarga cada 100 ciclos usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A), y se sustituyó la capacidad de descarga en la siguiente ecuación (2) para calcular la retención de capacidad de descarga, y los resultados de la misma se presentan en la figura 2.

Ecuación (2): Retención de capacidad de descarga (%) = (capacidad de descarga cada 100 ciclos/capacidad de descarga después de un ciclo)×100

Además, 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 batería secundaria se sometió a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos a un estado de carga (SOC) del 50 %, se sustituyó la DC-iR en la siguiente ecuación (3) 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 (3): Tasa de aumento de resistencia (%) = {(resistencia después de cada 100 ciclos - resistencia inicial)/resistencia inicial}×100

Haciendo referencia a la figura 1, con respecto a la batería secundaria del ejemplo 1 que incluía la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención, dado que la pérdida irreversible de litio debido a la descomposición adicional del electrolito fue más pequeña que la de la batería secundaria del ejemplo comparativo 1 incluso después de 400 ciclos a alta temperatura (45 °C), puede confirmarse que se mejoró la retención de capacidad de la batería.

Además, haciendo referencia a la figura 2, con respecto a la batería secundaria del ejemplo 1, dado que se formó una capa estable sobre las superficies del electrodo positivo/electrodo negativo, se mejoró la retención de capacidad en comparación con la de la batería secundaria del ejemplo comparativo 1 incluso después de 400 ciclos a alta temperatura (45 °C) y la tasa de aumento de resistencia fue de aproximadamente el 27 %, en la que puede confirmarse que se redujo significativamente la tasa de aumento de resistencia en comparación con la de la batería secundaria del ejemplo comparativo 1.

Ejemplo experimental 2. Ensayo de características de vida útil por ciclo (2)

Después de activar cada una de la batería secundaria de litio preparada en el ejemplo 2 y la batería secundaria preparada en el ejemplo comparativo 1 a una tasa de 0,1 C en una condición de CC, se realizó desgasificación.

Posteriormente, se cargó cada batería secundaria a una tasa de 0,33 C en una condición de CC 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. La carga y descarga anteriores se establecieron como un ciclo, y se realizaron 3 ciclos.

A continuación, se cargó cada batería secundaria a una tasa de 0,33 C en una condición de CC 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 50 ciclos de carga y descarga a alta temperatura (45 °C).

En este caso, se midió la capacidad cada 10 ciclos usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A), y se sustituyó la capacidad en la ecuación (1) para calcular la retención de capacidad, y los resultados de la misma se presentan en la figura 3.

Haciendo referencia a la figura 3, con respecto a la batería secundaria del ejemplo 2 de la presente invención, dado que se formó una capa estable sobre las superficies del electrodo positivo/electrodo negativo, se suprimió una reacción de descomposición de electrolito continua debido a la destrucción y regeneración de la capa incluso si se realizaban carga y descarga continuas a alta temperatura y, por tanto, puede confirmarse que se mejoró la retención de capacidad en comparación con la de la batería secundaria del ejemplo comparativo 1.

Ejemplo experimental 3. Ensayo de 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 tasa de 0,1 C en una condición de CC, se realizó desgasificación.

Posteriormente, se cargó cada batería secundaria a una tasa de 0,33 C en una condición de CC 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. La carga y descarga anteriores se establecieron como un ciclo, y se realizaron 3 ciclos.

A continuación, se recargó cada batería secundaria a una tasa de 0,33 C en una condición de CC hasta un SOC del 100 % y luego se almacenó a alta temperatura de 60 °C durante 12 semanas.

Después de realizar carga y descarga a CC-CV a una tasa de 0,33 C cada dos semanas, se midió la capacidad de descarga usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A), se sustituyó la capacidad de descarga en la ecuación (2) para medir la retención de capacidad de descarga, y los resultados de la misma se presentan en la figura 4.

Además, se calculó la DC-iR usando una caída de tensión obtenida en un estado en el que cada batería secundaria se sometió a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos a un SOC del 50 %, se sustituyó la DC-iR en la ecuación (3) para calcular la tasa de aumento de resistencia (%), y los resultados de la misma se presentan en la figura 4. 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).

Además, después de abrir parcialmente y desgasificar las baterías secundarias del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 cuando había transcurrido 12 semanas después del almacenamiento a alta temperatura, se compararon las cantidades de gases generados en cada batería y componentes extraídos y se presentan en la figura 5.

En primer lugar, haciendo referencia a la figura 4, la tasa de aumento de resistencia después de 12 semanas de almacenamiento a alta temperatura de la batería secundaria del ejemplo 1 que incluía la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención fue de aproximadamente el 6 %, en la que puede entenderse que se redujo significativamente la tasa de aumento de resistencia en comparación con la de la batería secundaria del ejemplo comparativo 1. Además, la retención de capacidad después de 8 semanas de almacenamiento a alta temperatura de la batería secundaria del ejemplo 1 fue de aproximadamente el 84 %, en la que puede entenderse que se mejoró la retención de capacidad en comparación con la de la batería secundaria del ejemplo comparativo 1. El motivo de ello es que, con respecto a la batería secundaria del ejemplo 1 que incluía la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención, dado que se formó una capa de SEI, que era más estable que la de la batería secundaria del ejemplo comparativo 1, sobre la superficie del electrodo negativo, se impidió la destrucción de la capa a alta temperatura y se suprimió la descomposición adicional resultante del electrolito y, por tanto, se redujo la tasa de aumento de resistencia y se aumentó la retención de capacidad.

Además, haciendo referencia a la figura 5, con respecto a la batería secundaria del ejemplo 1 que incluía la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención, dado que se formó una capa estable sobre las superficies del electrodo positivo/electrodo negativo para reducir la descomposición del electrolito durante el almacenamiento a alta temperatura, las cantidades de CO₂ y CH₄, que se generaron debido a la descomposición de la disolución de electrolito en la batería, fueron de 650 μl y 550 μl, respectivamente, en la que puede entenderse que se redujeron respectivamente las cantidades en comparación con las de la batería secundaria del ejemplo comparativo 1 en la que las cantidades de CO₂ y CH₄ generados fueron de 870 μl y 690 μl, respectivamente.

Ejemplo experimental 4. Ensayo de características de almacenamiento a alta temperatura

Después de activar cada una de las baterías secundarias preparadas en el ejemplo 4 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 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 3 ciclos.

- 5 A continuación, se recargó cada batería secundaria a una CC de 0,33 C hasta un SOC del 100 % y luego se almacenó a alta temperatura de 60 °C durante 8 semanas.

Después de realizar carga y descarga a CC-CV a una tasa de 0,33 C cada dos semanas, se midió la capacidad de descarga usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A), se sustituyó la capacidad de descarga en la ecuación (2) para medir la retención de capacidad de descarga, y los resultados de la misma se presentan en la figura 6.

Además, se calculó la DC-iR usando una caída de tensión obtenida en un estado en el que cada batería secundaria se sometió a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos a un SOC del 50 %, se sustituyó la DC-iR en la ecuación (3) para calcular la tasa de aumento de resistencia (%), y los resultados de la misma se presentan en la figura 6. 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).

Haciendo referencia a la figura 6, la tasa de aumento de resistencia después de 8 semanas de almacenamiento a alta temperatura de la batería secundaria del ejemplo 4 fue de aproximadamente el 3 % o menos, en la que puede entenderse que se redujo significativamente la tasa de aumento de resistencia en comparación con la de la batería secundaria del ejemplo comparativo 1. Además, puede entenderse que se mejoró la retención de capacidad después de 8 semanas de almacenamiento a alta temperatura de la batería secundaria del ejemplo 4 en comparación con la de la batería secundaria del ejemplo comparativo 1. El motivo de ello es que, con respecto a la batería secundaria del ejemplo 4 que incluía la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención, dado que se formó una capa de SEI, que era más estable que la de la batería secundaria del ejemplo comparativo 1, sobre la superficie del electrodo negativo, se impidió la destrucción de la capa a alta temperatura y se suprimió la descomposición adicional resultante del electrolito y, por tanto, se redujo la tasa de aumento de resistencia y se aumentó la retención de capacidad.

Ejemplo experimental 5. Ensayo de medición de resistencia inicial

Después de activar cada una de las baterías secundarias preparadas en el ejemplo 1 y el ejemplo 4 a una tasa de 0,1 C en una condición de CC, se cargó cada batería secundaria a una tasa de 0,33 C en una condición de CC 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.

Después de establecer la carga y descarga anteriores como un ciclo y realizar 3 ciclos, se calculó la resistencia inicial usando una caída de tensión obtenida en un estado en el que cada batería secundaria se sometió a un pulso de descarga a una tasa de 2,5 C en una condición de CC durante 10 segundos a un SOC del 50 %, y los resultados de la misma se presentan en la figura 7. 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).

Haciendo referencia a la figura 7, con respecto a la batería secundaria del ejemplo 4 que incluía la disolución de electrolito no acuoso que tenía una gran cantidad del primer aditivo, puede confirmarse que se aumentó la resistencia inicial.

Ejemplo experimental 6. Evaluación del efecto de formación de la capa de SEI sobre la superficie del electrodo negativo

Después de cargar a CC-CV cada una de las baterías secundarias preparadas en el ejemplo 3 y el ejemplo de referencia a 0,1 C hasta 4,2 V para activarse con un corte de 0,05 C, se realizó desgasificación.

Posteriormente, se midió la capacidad usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A), y en la figura 8 se ilustra una curva de capacidad diferencial, que se obtuvo realizando la primera derivada de una curva de capacidad-tensión así obtenida.

Haciendo referencia a la figura 8, con respecto a la batería secundaria del ejemplo 3 que incluía el electrodo negativo que contenía un componente de silicio (SiO), se confirmó un pico de descomposición, que muestra que los aditivos incluidos en la disolución de electrolito no acuoso se descompusieron y redujeron sobre la superficie del electrodo negativo entre aproximadamente 1,00 V y aproximadamente 1,25 V, en comparación con la batería secundaria del ejemplo de referencia que incluía el electrodo negativo que contenía un componente de grafito solo. Por consiguiente, puede confirmarse que la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención puede formar adicionalmente una capa de SEI estable sobre el electrodo negativo en el que se mezcla el componente de silicio.

Ejemplo experimental 7. Ensayo de evaluación de la resistencia después de ciclos a alta temperatura

Después de activar cada una de las baterías secundarias de litio preparadas en el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 a 3 a una tasa de 0,1 C en una condición de CC, se realizó desgasificación.

Posteriormente, se cargó cada batería secundaria a una tasa de 0,33 C en una condición de CC 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. La carga y descarga anteriores se establecieron como un ciclo, y se realizaron 3 ciclos.

A continuación, se cargó cada batería secundaria a una tasa de 0,33 C en una condición de CC 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 300 ciclos de carga y descarga a alta temperatura (45 °C).

Posteriormente, 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 batería secundaria se sometió a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos a un SOC del 50 %, se sustituyó la DC-iR en la ecuación (3) para calcular la tasa de aumento de resistencia (%), y los resultados de la misma se presentan en la figura 9. 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).

Haciendo referencia a la figura 9, con respecto a la batería secundaria del ejemplo comparativo 1, que no incluía el primer aditivo, y las baterías secundarias de los ejemplos comparativos 2 y 3 que incluían respectivamente los compuestos a base de borato diferentes del primer aditivo, puede confirmarse que se aumentaron las resistencias después de 300 ciclos a alta temperatura en comparación con la de la batería secundaria del ejemplo 1.

REIVINDICACIONES

1. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, comprendiendo la disolución de electrolito no acuoso una sal de litio; un disolvente orgánico; un primer aditivo; y un segundo aditivo,
5 en la que el primer aditivo es 4,5-diciano-2-(trifluorometil)imidazolidina de litio, y el segundo aditivo es tetravinilsilano.
2. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el primer aditivo se incluye en una cantidad del 0,05 % en peso al 0,9 % en peso basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio.
10
3. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el primer aditivo se incluye en una cantidad del 0,1 % en peso al 0,9 % en peso basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio.
15
4. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que la razón en peso del primer aditivo:el segundo aditivo está en un intervalo de 1:0,1 a 1:1.
- 20 5. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que la razón en peso del primer aditivo:el segundo aditivo está en un intervalo de 1:0,2 a 1:1.
6. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, que se compone además de al menos un aditivo adicional seleccionado del grupo que consiste en un compuesto a base de fosfato, un compuesto a base de sulfito, un compuesto a base de sulfona, un compuesto a base de sulfato, un compuesto a base de sulfona, un compuesto a base de carbonato sustituido con halógeno, un compuesto a base de nitrilo, un compuesto a base de borato, y un compuesto a base de sal de litio.
25
7. Batería secundaria de litio que comprende la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, un electrodo positivo, un electrodo negativo, y un separador.
30
8. Batería secundaria de litio según la reivindicación 7, en la que el electrodo negativo comprende un material activo de electrodo negativo a base de silicio y un material activo de electrodo negativo a base de carbono.
- 35 9. Batería secundaria de litio según la reivindicación 8, en la que el material activo de electrodo negativo a base de silicio y el material activo de electrodo negativo a base de carbono se incluyen en una razón en peso de 5:95 a 50:50.
- 40 10. Batería secundaria de litio según la reivindicación 9, en la que el material activo de electrodo negativo a base de silicio y el material activo de electrodo negativo a base de carbono se incluyen en una razón en peso de 20:80 a 40:60.

FIG. 1

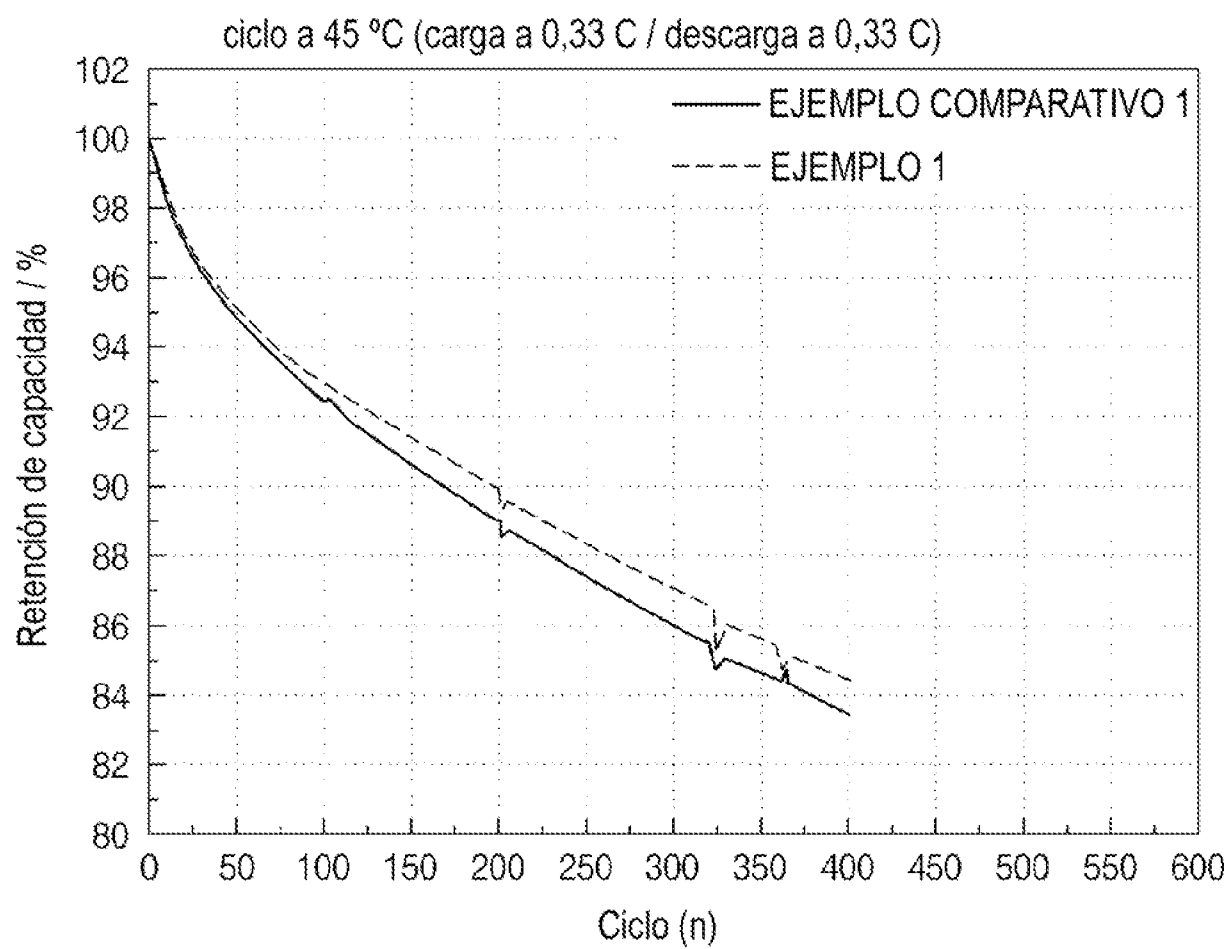


FIG. 2

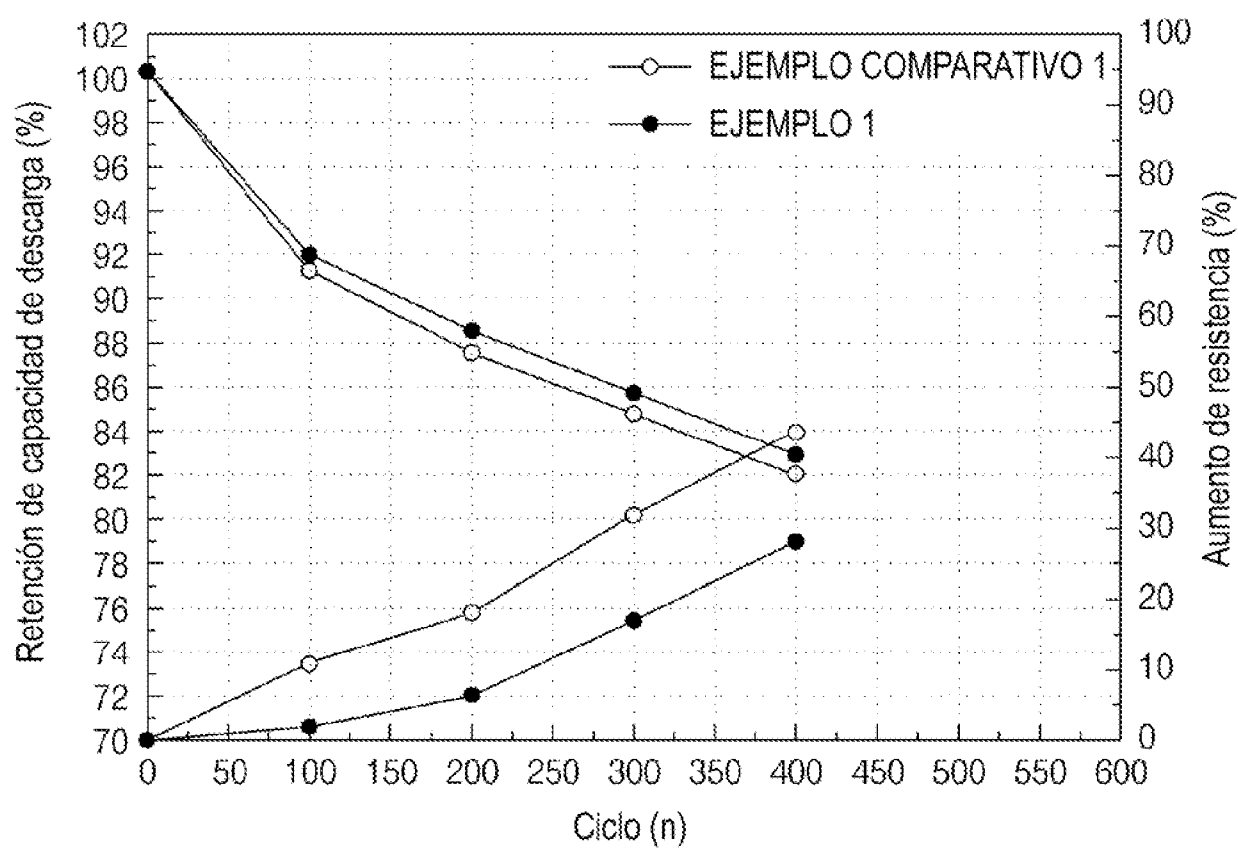


FIG. 3

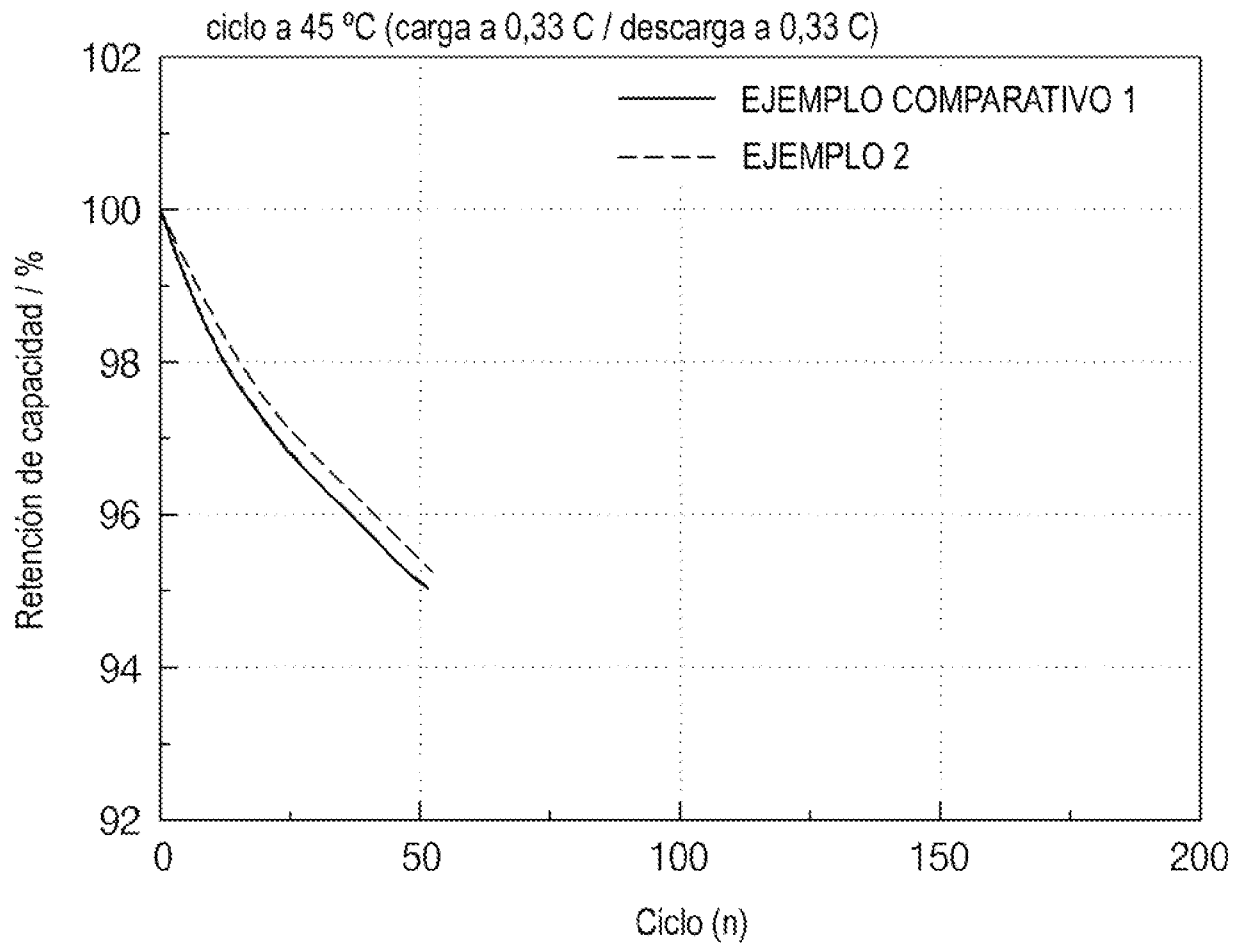


FIG. 4

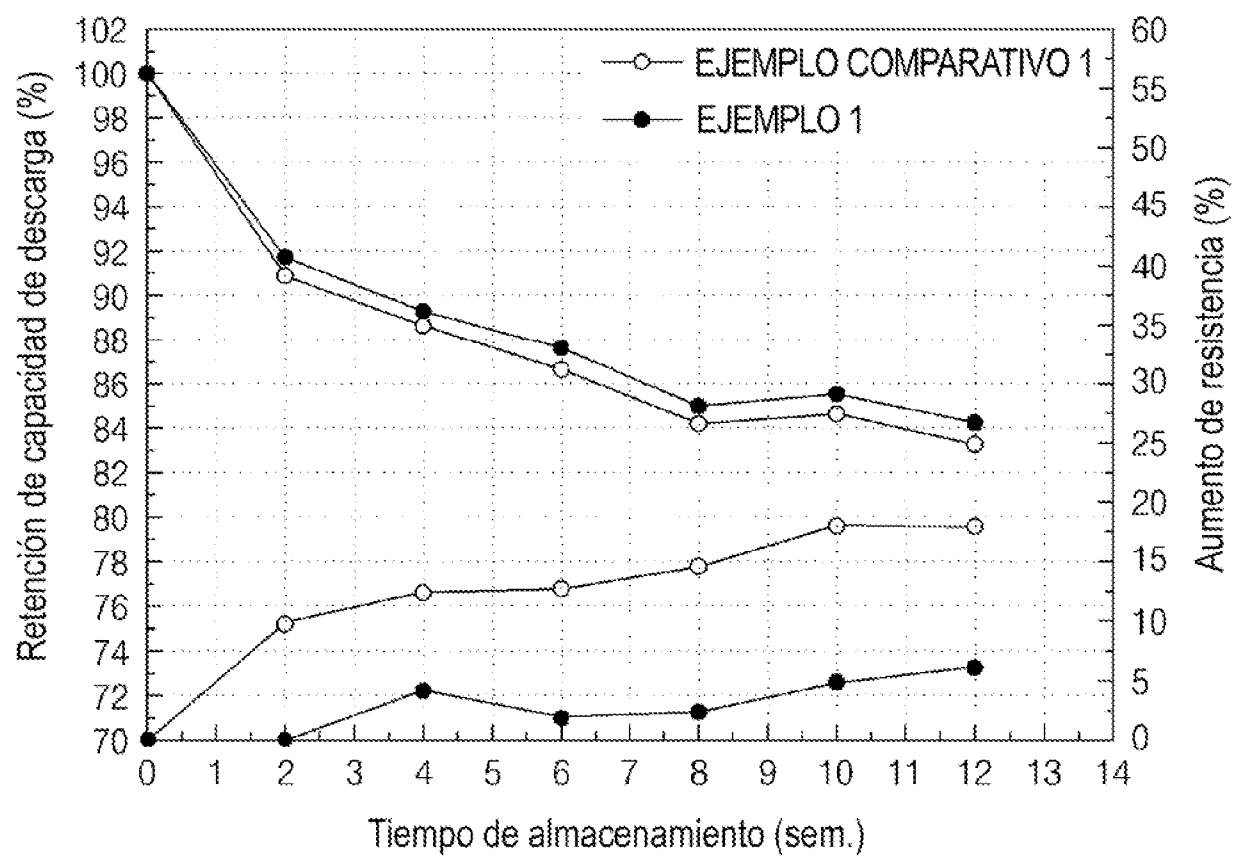


FIG. 5

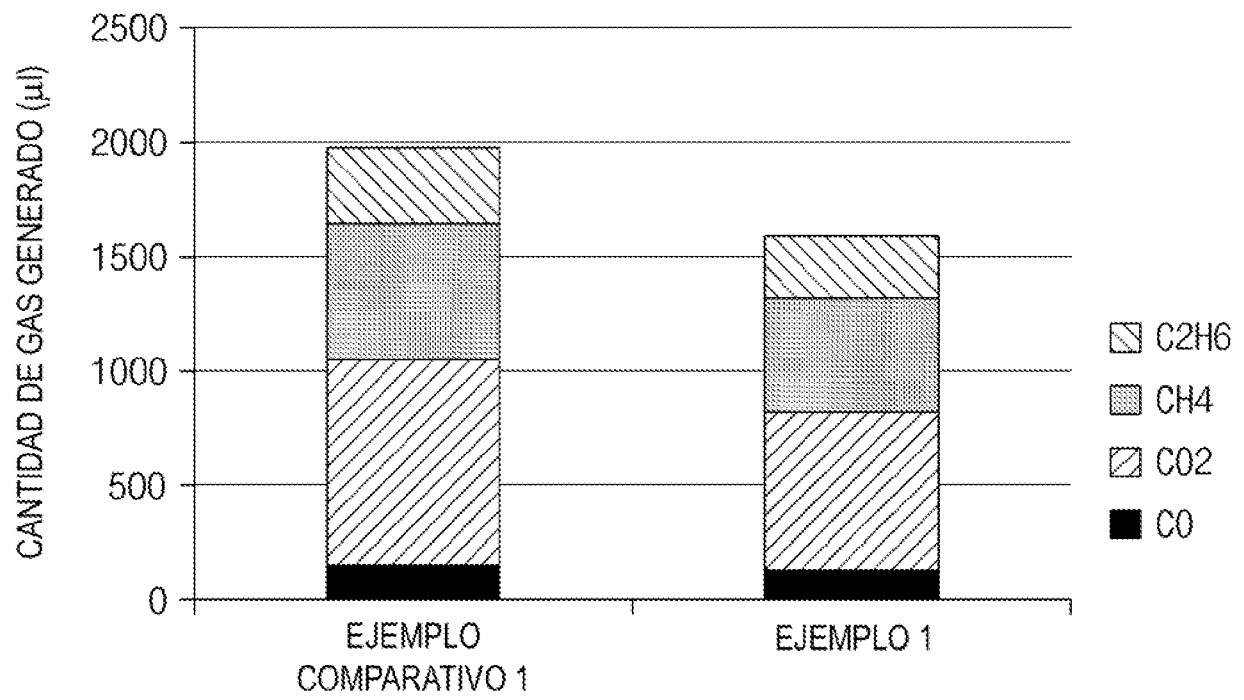


FIG. 6

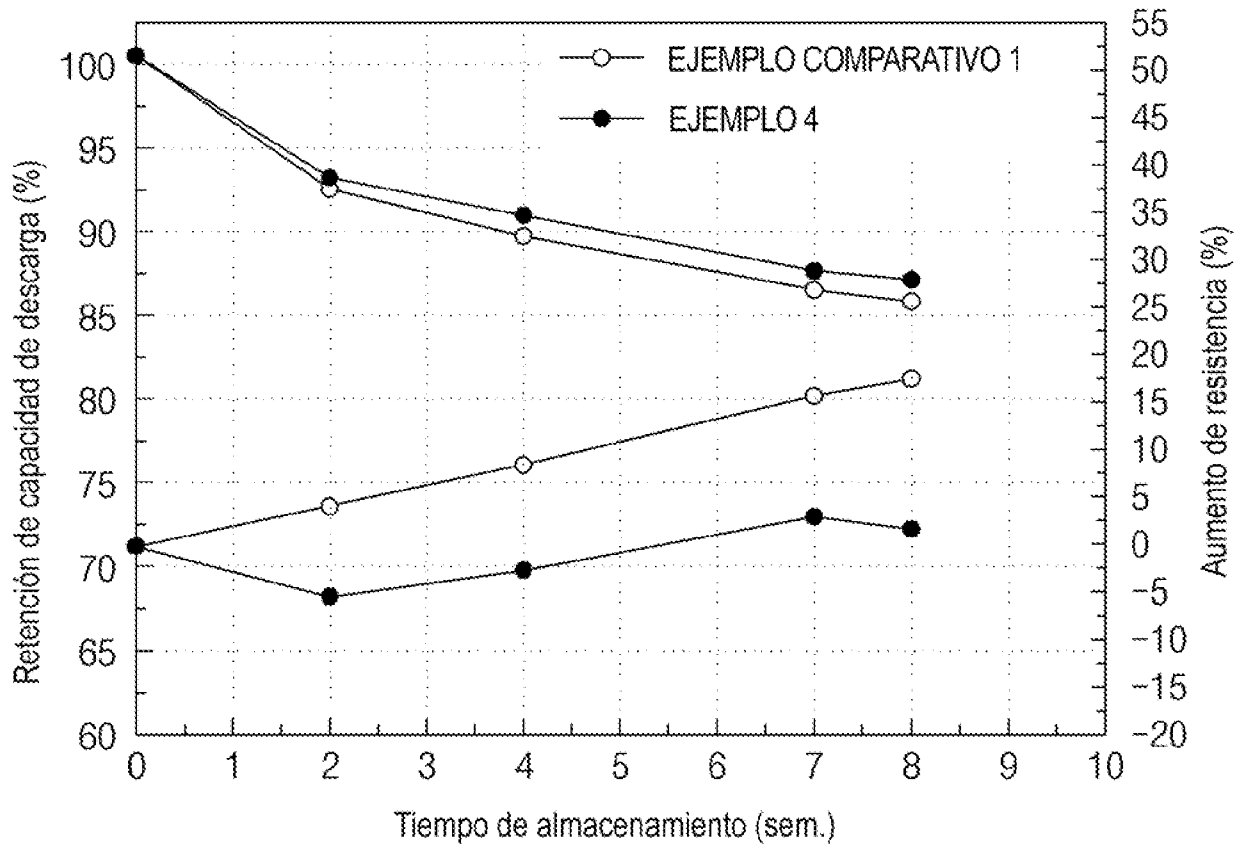


FIG. 7

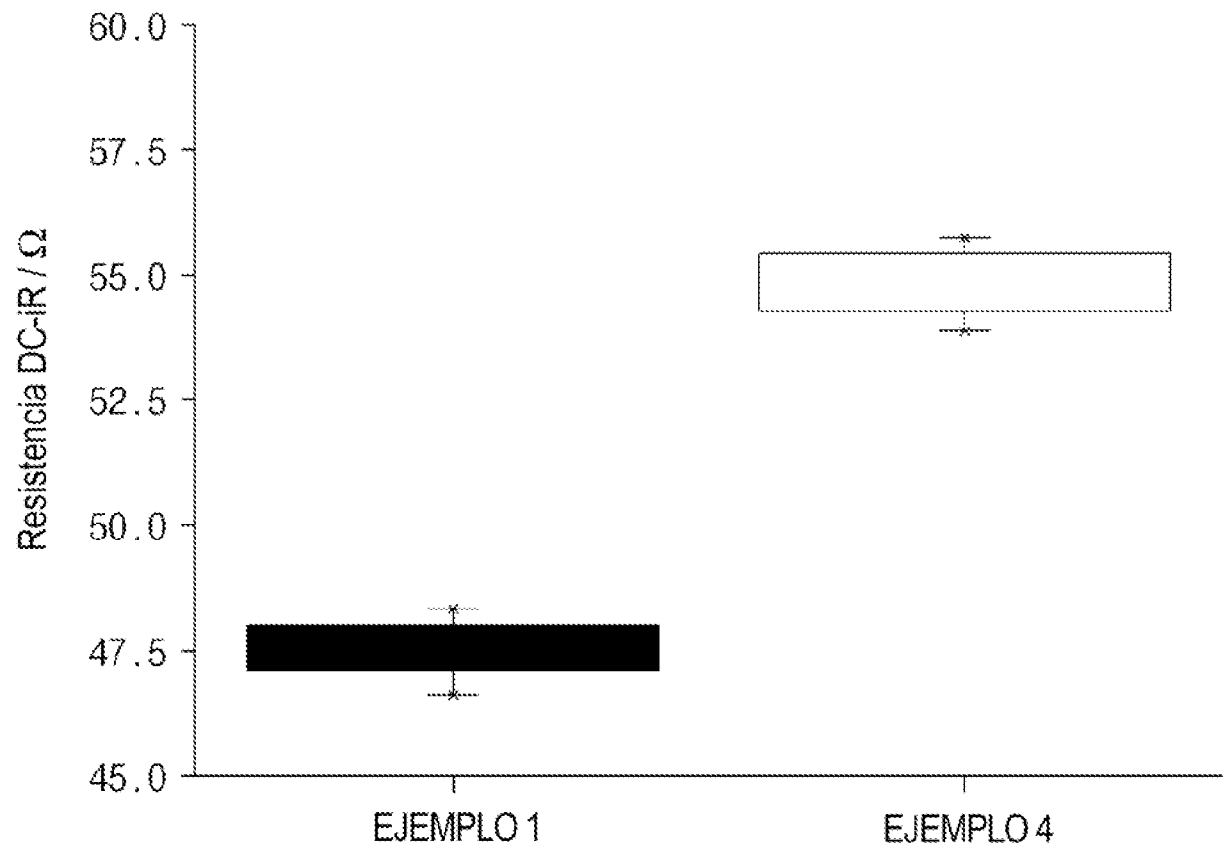


FIG. 8

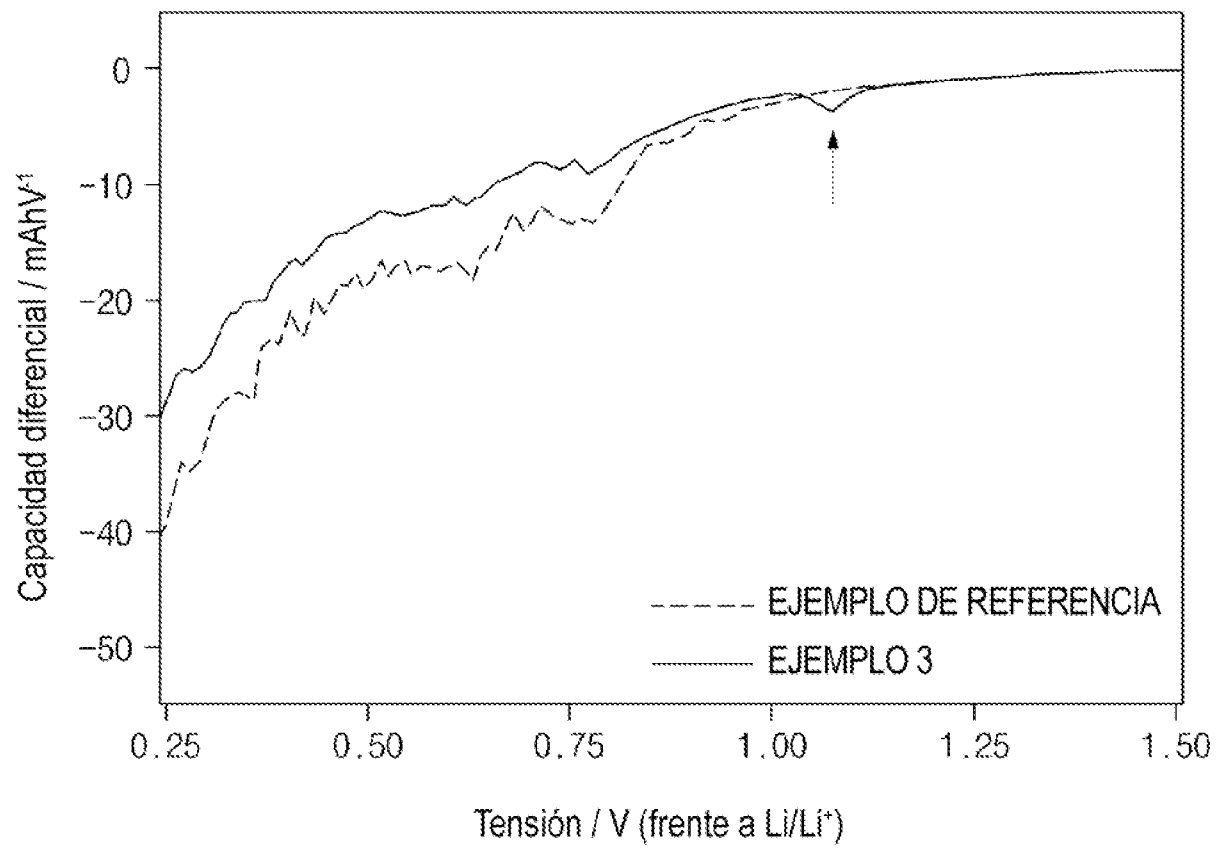


FIG. 9

