

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 026 663**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 4/48 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2019** **PCT/KR2019/017890**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2020** **WO20130575**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2019** **E 19901115 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2025** **EP 3879617**

54 Título: **Electrolito para batería secundaria de litio, y batería secundaria de litio que incluye el mismo**

30 Prioridad:

17.12.2018 KR 20180163440

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

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 3 026 663 T3

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

DESCRIPCIÓN

Electrolito para batería secundaria de litio, y batería secundaria de litio que incluye el mismo

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluye la misma.

10 **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 alta densidad de energía, 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, en donde, con respecto a la disolución de electrolito 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.

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 grave problema que provoca una degradación del rendimiento, y una de las causas del problema sugerida es la reacción secundaria provocada por el deterioro de la disolución de electrolito a altas temperaturas, particularmente el deterioro debido a la descomposición de la sal a altas temperaturas. En un caso en el que se activa un subproducto de la sal y luego descompone películas formadas sobre las superficies del electrodo positivo y del electrodo negativo, existe el problema de disminuir la capacidad de pasivación de la película 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 entre materiales de electrodo de la batería de iones de litio, se usa principalmente un electrodo negativo a base de grafito, en donde, con respecto a grafito, 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, se reduce y descompone la disolución de electrolito actualmente usada. El producto 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, en un caso en el que la SEI no tiene suficiente capacidad de pasivación hasta tal punto que puede suprimir la descomposición adicional de la disolución de electrolito, ya que la disolución de electrolito se descompone adicionalmente durante el almacenamiento, el grafito cargado se autodescarga y, como resultado, se produce un fenómeno en el que se reduce el potencial de toda la batería. Por tanto, con el fin de mantener la capacidad de pasivación de la SEI a altas temperaturas, puede ser una solución eficaz introducir un aditivo de disolución de electrolito que incluya dobles o triples enlaces que puedan descomponerse bien por reducción, o

suprimir el daño de la película retirando productos de descomposición, tales como HF y PF₅, de LiPF₆, como sal de litio representativa, que se generan debido al calor/humedad.

Tal como se describió anteriormente, uno de los factores que puede afectar a la capacidad de pasivación es la degradación de la película o una superficie del electrodo debido a HF y PF₅ que se producen por pirólisis de LiPF₆, una sal de litio ampliamente usada en la batería de iones de litio. Debido a un ataque ácido, se produce la disolución del metal de transición en el electrodo positivo para aumentar la resistencia, y la capacidad puede reducirse mediante la pérdida de centros rédox. Dado que los iones metálicos así disueltos se electrodepositan sobre el electrodo negativo, la capacidad irreversible aumenta por el consumo de electrones debido a la electrodeposición del metal y la descomposición adicional del electrolito y, por tanto, no sólo que puede reducirse la capacidad de la celda, sino que también puede aumentar la resistencia y puede autodescargarse el electrodo negativo de grafito.

Por tanto, es urgente proponer e introducir un aditivo capaz de eliminar una causa de la degradación de la batería a altas temperaturas retirando HF y PF₅ que pueden generarse por la descomposición de la sal.

Documento de la técnica anterior: publicación de solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2003-217655

Los documentos US 2012/077076 A1 y EP 1 172 878 A2 se refieren al uso de compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno como aditivo de electrolito en baterías secundarias de litio, tales como piridincarboxilato de 3,4-dietilo, 2-carboxilato de metil-1-metilpirrol o éster etílico del ácido 2-piridincarboxílico.

El documento EP 3 279 995 A1 divulga una disolución de electrolito no acuoso para un dispositivo de almacenamiento de energía, que comprende un compuesto heterocíclico que contiene nitrógeno como aditivo, como, por ejemplo, 1,1,3-trioxo-1,2-tiazolidin-2-carboxilato de prop-2-enilo o 1,1,3-trioxo-1,2-benzotiazol-2-carboxilato de prop-2-enilo.

El documento KR 2016 0138402 A describe una disolución de electrolito no acuoso para celda electroquímica, que comprende una sal de electrolito disuelta en un disolvente orgánico, a la que se añade un compuesto heterocíclico que contiene nitrógeno, como, por ejemplo, 3,5-difenil-1H-pirazol-1-carboxilato de 2-propen-1-ilo.

El documento JP 2000 348759 A se refiere a una composición de electrolito para una batería secundaria de litio, que comprende una sal de electrolito disuelta en un disolvente no acuoso que contiene un compuesto de carbamato, tal como N,N-dietil-carbamato de 2-propenilo.

Divulgación de la invención

Problema técnico

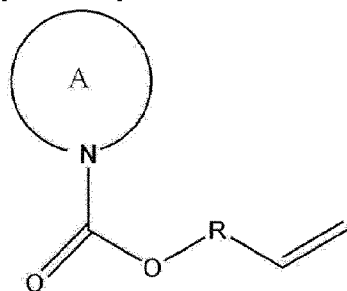
Un aspecto de la presente invención proporciona una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio que puede suprimir una reacción secundaria provocada por un subproducto generado cuando una sal de litio se descompone a alta temperatura.

Otro aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio en la que se mejoran las características a alta temperatura mediante la inclusión de la disolución de electrolito para una batería secundaria de litio.

Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio que incluye: una sal de litio, un aditivo que incluye un compuesto representado por la siguiente fórmula 1, y un disolvente orgánico.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1, R es un grupo alquileo no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y A es un grupo heteroarilo que contiene átomos de nitrógeno no sustituido que tiene de 3 a 7 átomos de carbono.

- 5 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye un electrodo positivo; un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo que contiene SiO_x ($0 < x \leq 2$); un separador; y la disolución de electrolito para una batería secundaria de litio.

Efectos ventajosos

- 10 Un compuesto representado por la fórmula 1, que se incluye en una disolución de electrolito no acuoso de la presente invención, es un compuesto basado en una base de Lewis que incluye un grupo de anillo que contiene un elemento de nitrógeno con pares de electrones no compartidos en su estructura, es decir, un grupo heteroarilo, en donde puede retirarse un subproducto, que se genera por descomposición de una sal de litio en la disolución de electrolito no acuoso, por reacción con el subproducto. Dado que la disolución de electrolito no acuoso que incluye el
- 15 aditivo puede suprimir una reacción de descomposición continua de un disolvente orgánico debido al subproducto de la sal de litio y, por consiguiente, puede suprimir un fenómeno de colapso de una interfase de sólido-electrolito (SEI) formada en una superficie de contacto de electrodo, puede formarse una SEI que tiene una excelente durabilidad a alta temperatura sobre una superficie de un electrodo negativo. Por tanto, si se incluye la disolución de electrolito no acuoso, puede lograrse una batería secundaria de litio que tiene características de almacenamiento a alta
- 20 temperatura y capacidad inicial mejoradas.

Breve descripción de los dibujos

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

- 30 La figura 1 es un gráfico que ilustra las tasas de cambio de capacidad y las tasas de aumento de resistencia de las baterías secundarias de litio según el ejemplo experimental 1;

la figura 2 es un gráfico que ilustra las tasas de cambio de capacidad y las tasas de aumento de resistencia de las baterías secundarias de litio según el ejemplo experimental 3;

- 35 la figura 3 es un gráfico que ilustra las capacidades iniciales de las baterías secundarias de litio según el ejemplo experimental 4; y

la figura 4 es un gráfico que ilustra curvas de capacidad diferencial-tensión de las baterías secundarias de litio según el ejemplo experimental 5.

40

Modo de llevar a cabo la invención

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

45

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 términos tienen un significado que es coherente 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 adecuadamente el significado de las expresiones o términos para explicar mejor la invención.

50

La terminología usada en el presente documento tiene el propósito de describir realizaciones de ejemplo particulares solamente y no se pretende que sea limitativa de la presente invención. En la memoria descriptiva, los términos de una forma singular pueden comprender formas plurales a menos que se haga referencia a lo contrario.

55

Se entenderá además que los términos "incluir", "comprender", o "tener" cuando se usan en esta memoria descriptiva, especifican la presencia de características, números, etapas, elementos, o combinaciones de los mismos establecidos, pero no excluyen la presencia o adición de una o más características, números, etapas, elementos, o combinaciones de los mismos.

60

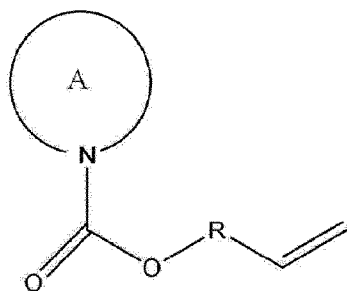
A menos que se especifique lo contrario en la presente invención, la expresión "*" significa el mismo átomo o átomo diferente o una porción conectada entre extremos de una fórmula.

Disolución de electrolito para batería secundaria de litio

65

Una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio según la presente invención incluye: una sal de litio;

un aditivo que incluye un compuesto representado por la siguiente fórmula 1; y un disolvente orgánico.
[Fórmula 1]



5 En la fórmula 1,

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

A es un grupo heteroarilo que contiene átomos de nitrógeno no sustituido que tiene de 3 a 7 átomos de carbono.

10

(1) Sal de litio

En la presente invención, la sal de litio se usa como un medio para transferir iones en una batería secundaria de litio. Normalmente, la sal de litio puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, LiC_4BO_6 , LiFSI , y LiClO_4 , y puede incluir preferiblemente LiPF_6 y/o LiBF_4 , pero la presente invención no se limita a los mismos.

15

20

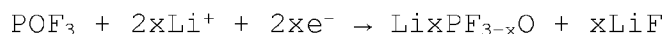
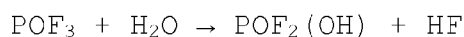
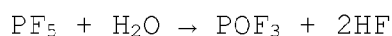
25

Entre las sales de litio, en particular LiPF_6 y/o LiBF_4 se usan ampliamente porque tienen generalmente una conductividad iónica elevada. Sin embargo, en un caso en el que un disolvente orgánico se descompone a alta temperatura, un producto de descomposición del disolvente orgánico y PF_6^- , como anión de la sal de litio, pueden reaccionar entre sí para generar un subproducto de ácido de Lewis tal como PF_5 . Con respecto al subproducto de ácido de Lewis, promueve una reacción de descomposición espontánea del disolvente orgánico y provoca una reacción secundaria que colapsa una interfase de sólido-electrolito (SEI) formada en una superficie de contacto de electrodo. En un caso en el que no se suprime la reacción secundaria, la resistencia en la batería puede aumentarse rápidamente y las características de capacidad de la batería pueden degradarse.

30

Específicamente, en un caso en el que se usa LiPF_6 como sal de litio, PF_6^- , como anión, puede perder electrones en un lado del electrodo negativo y puede formarse PF_5 . En este caso, la siguiente reacción química puede avanzar de una manera en cadena (véase la fórmula de reacción 1 a continuación)

[Fórmula de reacción 1]



35

En un caso en el que la reacción en cadena está en curso, dado que otros subproductos, incluyendo HF generado, pueden provocar la descomposición del disolvente orgánico o la reacción secundaria con la SEI, el rendimiento de la batería puede degradarse continuamente.

40

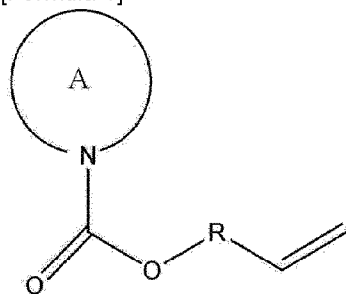
(2) Aditivo

Con el fin de resolver los problemas mencionados anteriormente en la presente invención, se usa un aditivo que incluye un compuesto representado por la fórmula 1 que se describirá a continuación.

45

A continuación, se describirá el aditivo que incluye el compuesto representado por la siguiente fórmula 1.

[Fórmula 1]



5 En la fórmula 1, R es un grupo alquileo no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y A es un grupo heteroarilo que contiene átomos de nitrógeno no sustituido que tiene de 3 a 7 átomos de carbono.

Específicamente, A es un grupo heteroarilo que contiene átomos de nitrógeno no sustituido que tiene de 3 a 5 átomos de carbono.

10 PF_5 , uno de los productos generados como sal de litio se descompone en condiciones de alta temperatura, corresponde a un ácido de Lewis. Por tanto, es necesario eliminar un compuesto de ácido de Lewis con el fin de suprimir la reacción de descomposición que se produce cuando el compuesto de ácido de Lewis, tal como PF_5 , reacciona con el disolvente o los componentes orgánicos que constituyen la SEI en la superficie de contacto de electrodo.

15 Es decir, un ácido de Lewis es una especie química que acepta un par de electrones, y una base de Lewis es una especie química capaz de donar un par de electrones, en donde un compuesto que tiene fuertes características de donación de electrones puede usarse como base de Lewis.

20 Por tanto, en la presente invención, se usó un compuesto correspondiente a la base de Lewis, que puede reaccionar con el ácido de Lewis, como aditivo incluido en la disolución de electrolito.

El compuesto representado por la fórmula 1 puede incluir el anillo A que contiene al menos un heteroátomo y de 3 a 7 átomos de carbono. El anillo A puede incluir al menos un doble enlace.

25 Es decir, dado que el anillo A en el compuesto representado por la fórmula 1 contiene un elemento de nitrógeno que tiene un par de electrones no compartidos, proporciona electrones al compuesto de ácido de Lewis tal como PF_5 y, por tanto, puede retirar el PF_5 antes de que el PF_5 ataque la SEI formada sobre un electrodo negativo.

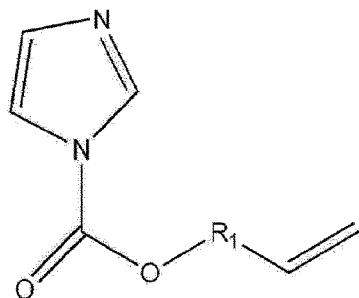
30 El anillo A puede tener una estructura de anillo derivada de imidazol, pirrol, piridina y pirimidina, pero no se limita necesariamente a una estructura específica.

Dado que el compuesto representado por la fórmula 1 incluye además una porción de doble enlace en su extremo, puede actuar como un componente capaz de reaccionar con un material activo de electrodo para formar la SEI cuando se descompone el aditivo. Por tanto, el compuesto representado por la fórmula 1 puede mejorar adicionalmente la durabilidad a alta temperatura de la batería.

35 El compuesto representado por la fórmula 1 puede incluirse en una cantidad de 0,001 partes en peso a 5 partes en peso, preferiblemente de 0,01 partes en peso a 5 partes en peso, y más preferiblemente de 0,1 partes en peso a 5 partes en peso basándose en 100 partes en peso de la disolución de electrolito para una batería secundaria de litio. En un caso en el que el compuesto representado por la fórmula 1 se incluye en una cantidad dentro del intervalo anterior, el compuesto representado por la fórmula 1 puede someterse a una reacción ácido-base de Lewis con un subproducto de la sal de litio para retirar el subproducto y puede minimizar los que no participan en la reacción para suprimir un aumento más bien en la resistencia en la batería.

45 Específicamente, el compuesto representado por la fórmula 1 puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en las fórmulas 1A a 1C a continuación.

[Fórmula 1A]

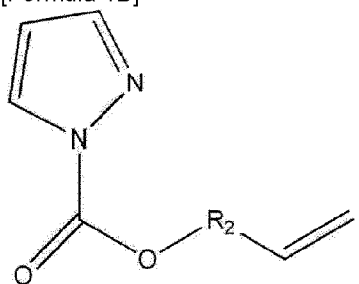


En la fórmula 1A,

5

R₁ es un grupo alquileo no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

[Fórmula 1B]

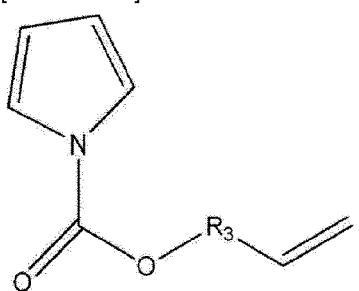


En la fórmula 1B,

10

R₂ es un grupo alquileo no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

[Fórmula 1C]



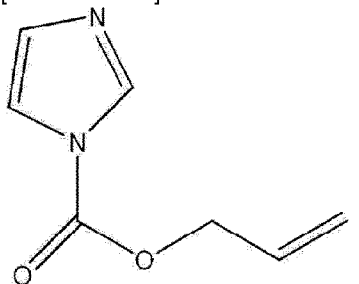
En la fórmula 1C,

15

R₃ es un grupo alquileo no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

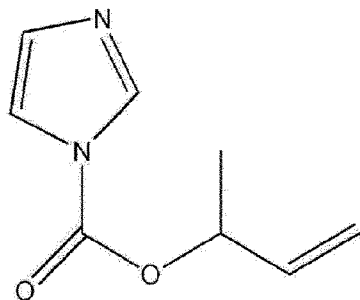
Más específicamente, el compuesto representado por la fórmula 1A puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en las fórmulas 1A-1 a 1A-5 a continuación.

[Fórmula 1A-1]

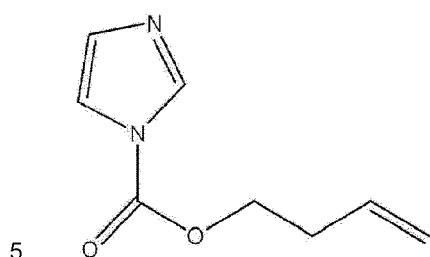


25

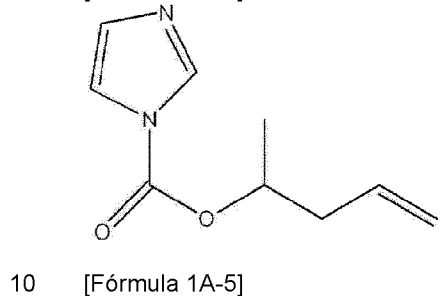
[Fórmula 1A-2]



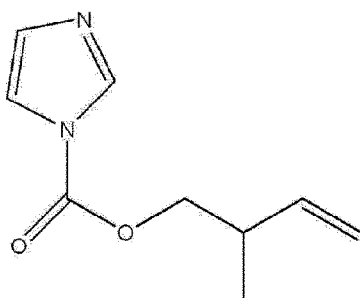
[Fórmula 1A-3]



[Fórmula 1A-4]

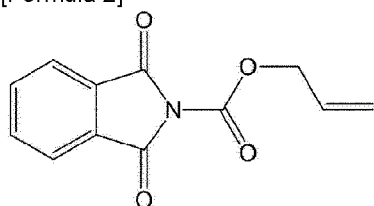


[Fórmula 1A-5]



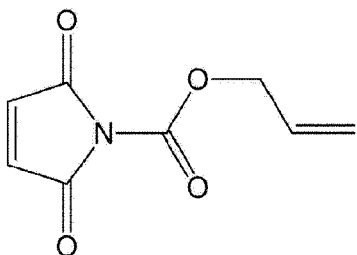
Con el fin de usar el compuesto correspondiente a la base de Lewis, que puede reaccionar con el ácido de Lewis, como aditivo de disolución de electrolito no acuoso como en la presente invención, un valor de pKa es muy importante. Es decir, con respecto a los compuestos de las fórmulas 2 a 5 a continuación, dado que los valores de pKa son bajos a -3,0 o menos, es difícil actuar como una base de Lewis. Por tanto, estos compuestos no son adecuados para su uso como aditivo de disolución de electrolito no acuoso capaz de reaccionar con el ácido de Lewis como producto de descomposición de la sal de litio.

[Fórmula 2]



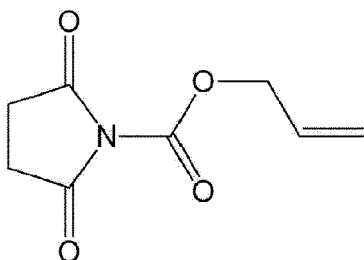
(pKa = -3,07 ± 0,20)

[Fórmula 3]



(pKa = -3,17 ± 0,20)

5 [Fórmula 4]



(pKa = -3,09 ± 0,20)

(3) Disolvente orgánico

10

A continuación, se describirá el disolvente orgánico.

En la presente invención, el disolvente orgánico es un disolvente habitualmente usado en una batería secundaria de litio, en donde, por ejemplo, un compuesto de éter, un compuesto de éster (acetatos y propionatos), un compuesto de amida, un compuesto de carbonato lineal o carbonato cíclico, o un compuesto de nitrilo puede usarse solo o en mezcla de dos o más de los mismos.

15

Entre ellos, puede usarse normalmente un disolvente de disolución de electrolito a base de carbonato que contiene un compuesto de carbonato que es generalmente un carbonato cíclico, un carbonato lineal, o una mezcla de los mismos.

20

Los ejemplos específicos del compuesto de carbonato cíclico pueden ser un único compuesto 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 haluros de los mismos, o una mezcla de dos o más de los mismos.

25

Además, los ejemplos específicos del compuesto de carbonato lineal pueden ser un compuesto seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo (DPC), carbonato de etilo y metilo (EMC), carbonato de metilo y propilo (MPC), y carbonato de etilo y propilo (EPC), o una mezcla de dos o más de los mismos, pero la presente invención no se limita a los mismos.

30

En particular, dado que el carbonato de propileno y el carbonato de etileno, como carbonatos cíclicos entre los disolventes de disolución de electrolito a base de carbonato, son disolventes orgánicos altamente viscosos y tienen altas constantes dieléctricas, el carbonato de propileno y el carbonato de etileno pueden disociar bien la sal de litio en la disolución de electrolito y, por tanto, pueden usarse preferiblemente el carbonato de propileno y el carbonato de etileno. Puesto que puede prepararse una disolución de electrolito que tiene alta conductividad eléctrica cuando el carbonato cíclico anterior se mezcla con carbonato lineal de baja viscosidad y baja constante dieléctrica, tal como carbonato de etilo y metilo, carbonato de dietilo o carbonato de dimetilo, en una razón apropiada, pueden usarse más preferiblemente el carbonato de propileno y el carbonato de etileno.

35

40

Además, como compuesto éster entre los disolventes de disolución de electrolito, puede usarse un único compuesto seleccionado del grupo que consiste en acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, propionato de metilo, propionato de etilo, γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, σ -valerolactona y ϵ -caprolactona, o una mezcla de dos o más de los mismos, pero la presente invención no se limita a los mismos.

45

(4) Aditivos adicionales

Con el fin de evitar que la disolución de electrolito no acuoso se descomponga para provocar el colapso del electrodo en un entorno de alta tensión, o mejorar adicionalmente las características de descarga a alta tasa a baja temperatura, la estabilidad a alta temperatura, la protección contra sobrecarga y el efecto de supresión del hinchamiento de la batería a altas temperaturas, la disolución de electrolito no acuoso incluida en la batería secundaria de litio de la presente invención puede incluir además aditivos adicionales en la disolución de electrolito no acuoso, si es necesario.

Como ejemplo representativo, el aditivo adicional puede incluir al menos un aditivo adicional seleccionado del grupo que consiste en un compuesto a base de carbonato cíclico, un compuesto a base de carbonato sustituido con halógeno, un compuesto a base de sultona, un compuesto a base de sulfato, un compuesto a base de fosfato, un compuesto a base de fosfito, un compuesto a base de borato, un compuesto a base de nitrilo, un compuesto a base de amina, un compuesto a base de silano, un compuesto a base de benceno, y un compuesto a base de sal de litio.

El compuesto a base de carbonato cíclico puede incluir carbonato de vinileno (VC) o carbonato de viniletileno, y puede incluir específicamente carbonato de vinileno.

Tal como se describió anteriormente, es preferible que la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención no incluya un disolvente a base de carbonato no fluorado. Por tanto, en un caso en el que el compuesto a base de carbonato cíclico se incluye como aditivo, el compuesto a base de carbonato cíclico puede incluirse en una cantidad de menos del 4 % 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. Si la cantidad del compuesto a base de carbonato cíclico es mayor del 4 % en peso, puede reducirse la estabilidad de la batería secundaria de litio.

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

El compuesto a base de sultona es un material capaz de formar una SEI estable sobre una superficie del electrodo negativo mediante una reacción de reducción, en donde 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 incluir específicamente 1,3-propanosultona (PS) o 1,3-propenosultona (PRS).

El compuesto a base de sulfato es un material capaz de formar una SEI estable, que no se agrieta incluso durante el almacenamiento a alta temperatura, descomponiéndose eléctricamente sobre la superficie del electrodo negativo, en donde el compuesto a base de sulfato puede incluir sulfato de etileno (Esa), sulfato de trimetileno (TMS), o sulfato de metiltrimetileno (MTMS).

El compuesto a base de fosfato o compuesto a base de fosfito puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en difluorobis(oxalato)fosfato de litio, difluorofosfato de litio, tetrametiltrimetilsililfosfato, trimetilsililfosfito, tris(2,2,2-trifluoroetil)fosfato y tris(trifluoroetil)fosfito.

El compuesto a base de borato puede incluir tetrafenilborato de litio y difluoro(oxalato)borato de litio (LiODFB).

El compuesto a base de nitrilo puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en succinonitrilo, adiponitrilo, acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, valeronitrilo, caprilonitrilo, heptanonitrilo, ciclopentanocarbonitrilo, ciclohexanocarbonitrilo, 2-fluorobenzonitrilo, 4-fluorobenzonitrilo, difluorobenzonitrilo, trifluorobenzonitrilo, fenilacetnitrilo, 2-fluorofenilacetnitrilo, y 4-fluorofenilacetnitrilo, y puede incluir específicamente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 2-fluorobenzonitrilo que contiene flúor, 4-fluorobenzonitrilo, difluorobenzonitrilo, y trifluorobenzonitrilo.

El compuesto a base de amina puede incluir trietanolamina o etilendiamina, y el compuesto a base de silano puede incluir tetravinilsilano.

El compuesto a base de benceno puede incluir monofluorobenceno (a continuación en el presente documento, denominado "fluorobenceno"), difluorobenceno, trifluorobenceno, o tetrafluorobenceno.

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 donde el compuesto a base de sal de litio puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en difluoro(oxalato)borato de litio (LiPO_2F_2), oxalildifluoroborato de litio (LiODFB), bisoxalatoborato de litio ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$; LiBOB), y tetrafluoroborato de litio (LiBF_4).

Pueden mezclarse y usarse dos o más de los aditivos adicionales, y los aditivos adicionales mezclados pueden incluirse en una cantidad de menos del 50 % en peso, particularmente del 0,1 % en peso al 10 % en peso, y preferiblemente del 0,05 % 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 de los aditivos adicionales mezclados es menor del 0,1 % en peso, un efecto de mejora de la capacidad a baja temperatura, las características de almacenamiento a alta temperatura, y las características de vida útil a alta temperatura es insignificante, y, en un caso en el que la cantidad de los aditivos

adicionales mezclados es mayor del 50 % en peso, puede producirse excesivamente una reacción secundaria en la disolución de electrolito durante la carga y descarga de la batería. Particularmente, si se añade la cantidad excesiva de los aditivos para formar una SEI, los aditivos para formar una SEI pueden no descomponerse suficientemente a altas temperaturas de modo que los aditivos pueden estar presentes en forma de un material sin reaccionar o precipitados en la disolución de electrolito a temperatura ambiente. Por consiguiente, puede producirse una reacción secundaria en la que se degradan las características de vida útil o resistencia de la batería secundaria.

Batería secundaria de litio

A continuación, se describirá una batería secundaria de litio según la presente invención.

La batería secundaria de litio según una realización de la presente invención incluye al menos un electrodo positivo, al menos un electrodo negativo, un separador que puede estar dispuesto opcionalmente entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y la disolución de electrolito para una batería secundaria de litio. En este caso, dado que la disolución de electrolito para una batería secundaria de litio es la misma que la descrita anteriormente, se omitirá una descripción detallada de la misma.

(1) Electrodo positivo

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

El colector de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería y, por ejemplo, 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. En este caso, el colector de electrodo positivo puede tener una rugosidad superficial fina para mejorar la fuerza de unión con el material activo de electrodo positivo, y el colector de electrodo positivo 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 positivo es un compuesto capaz de intercalar y desintercalar litio reversiblemente, en donde el material activo de electrodo positivo puede incluir específicamente un óxido compuesto de litio-metal que incluye litio y al menos un metal tal como cobalto, manganeso, níquel, o aluminio. Específicamente, el óxido compuesto de litio-metal 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, $\text{LiNi}_{1-y_1}\text{Mn}_{y_1}\text{O}_2$ (donde $0 < y_1 < 1$), $\text{LiMn}_{2-z_1}\text{Ni}_{z_1}\text{O}_4$ (donde $0 < z_1 < 2$), etc.), óxido a base de litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-y_2}\text{Co}_{y_2}\text{O}_2$ (donde $0 < y_2 < 1$), óxido a base de litio-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{LiCo}_{1-y_3}\text{Mn}_{y_3}\text{O}_2$ (donde $0 < y_3 < 1$), $\text{LiMn}_{2-z_2}\text{Co}_{z_2}\text{O}_4$ (donde $0 < z_2 < 2$), etc.), óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{p_1}\text{Co}_{q_1}\text{Mn}_{r_1})\text{O}_2$ (donde $0 < p_1 < 1$, $0 < q_1 < 1$, $0 < r_1 < 1$, and $p_1 + q_1 + r_1 = 1$) o $\text{Li}(\text{Ni}_{p_2}\text{Co}_{q_2}\text{Mn}_{r_2})\text{O}_4$ (donde $0 < p_2 < 2$, $0 < q_2 < 2$, $0 < r_2 < 2$, y $p_2 + q_2 + r_2 = 2$), etc.), u óxido de litio-níquel-cobalto-metal de transición (M) (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{p_3}\text{Co}_{q_3}\text{Mn}_{r_3}\text{M}_{s_1})\text{O}_2$ (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_3 , q_3 , r_3 , y s_1 son fracciones atómicas de cada elemento independiente, en donde $0 < p_3 < 1$, $0 < q_3 < 1$, $0 < r_3 < 1$, $0 < s_1 < 1$, y $p_3 + q_3 + r_3 + s_1 = 1$), etc.), y puede incluirse uno cualquiera de los mismos o un compuesto de dos o más de los mismos.

Entre estos materiales, en cuanto a la mejora de las características de capacidad y estabilidad de la batería, el óxido compuesto de litio-metal puede incluir LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, o $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$), 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.), y, teniendo en cuenta una mejora significativa debido al control de tipo y razón de contenido de elementos que constituyen el óxido compuesto de litio-metal, el óxido compuesto de litio-metal puede incluir $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$, or $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos.

El aglutinante para un electrodo es un componente que ayuda en la unión entre el material activo de electrodo positivo y el agente conductor de electrodo y en la unión con el colector de corriente. Específicamente, el aglutinante puede incluir poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno (PE), polipropileno, un terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno, un caucho fluorado, diversos copolímeros de los mismos, y similares.

El agente conductor de electrodo es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad del material activo de electrodo positivo. Cualquier agente conductor de electrodo puede usarse sin limitación particular 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, y negro térmico; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras metálicas; polvo metálico tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio, y polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno. Los ejemplos específicos de un agente conductor comercial pueden incluir productos a base de negro de acetileno (Chevron Chemical Company, negro Denka (Denka Singapore Private Limited), o Gulf Oil Company), negro de Ketjen, productos a base de carbonato de etileno (EC) (ArmaK Company), Vulcan XC-72 (Cabot Company), y Super P (Timcal Graphite & Carbon).

El disolvente puede incluir un disolvente orgánico, tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP), y puede usarse en una cantidad tal que se obtenga la viscosidad deseable cuando se incluyen el material activo de electrodo positivo, así como opcionalmente el aglutinante para un electrodo positivo y el agente conductor de electrodo positivo.

(2) Electrodo negativo

Además, el electrodo negativo, por ejemplo, puede prepararse recubriendo un colector de electrodo negativo con una suspensión de material activo de electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo, un aglutinante para un electrodo, un agente conductor de electrodo, y un disolvente. Como electrodo negativo puede usarse un colector de corriente metálico en sí mismo.

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 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.

El material activo de electrodo negativo puede incluir al menos un material activo de electrodo negativo seleccionado del grupo que consiste en grafito natural, grafito artificial, un material carbonoso; óxido compuesto de titanio que contiene litio (LTO); metales (Me) tales como silicio (Si), estaño (Sn), litio (Li), zinc (Zn), Mg, cadmio (Cd), cerio (Ce), níquel (Ni), o Fe; aleaciones compuestas por los metales (Me); óxidos (MeO_x) de los metales (Me); y materiales compuestos de los metales (Me) y del carbono.

Preferiblemente, SiO_x ($0 < x \leq 2$) puede incluirse como material activo de electrodo negativo. En un caso en el que se usa un material activo de electrodo negativo a base de silicio como material activo de electrodo negativo, existe una limitación en que el material activo de electrodo negativo a base de silicio se agrieta y pulveriza finamente debido a un gran cambio de volumen acompañado de carga y descarga de litio. Particularmente, con respecto a una batería secundaria que usa este material activo de electrodo negativo, hubo una limitación en que la capacidad se redujo rápidamente y la duración de la vida útil por ciclo se acortó a medida que se llevaron a cabo ciclos de carga y descarga a altas temperaturas.

Sin embargo, en un caso en el que la disolución de electrolito para una batería secundaria de litio según la presente invención se usa conjuntamente, las propiedades de la SEI pueden modificarse mediante un grupo funcional arilo terminal, y las limitaciones descritas anteriormente pueden mejorarse a través de esta modificación.

Dado que el aglutinante para un electrodo, el agente conductor de electrodo, y el disolvente son los mismos que los descritos anteriormente, se omitirán descripciones detalladas de los mismos.

Puede usarse como separador una película polimérica porosa típica usada como separador típico, 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, y puede usarse una película polimérica porosa a base de poliolefina recubierta con partículas inorgánicas (por ejemplo, Al_2O_3) o un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado de fibras de vidrio de alto punto de fusión o fibras de poli(tereftalato de etileno), pero la presente invención no se limita a los mismos.

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá en detalle según ejemplos específicos. Sin embargo, los siguientes ejemplos se presentan simplemente para ejemplificar la presente invención, y el alcance de la presente invención no se limita a los mismos.

Ejemplos

Ejemplo 1.

(1) Preparación de disolución de electrolito para batería secundaria de litio

Se preparó un disolvente orgánico no acuoso mezclando carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilo y metilo (EMC) a una razón en volumen de 3:7 y disolviendo LiPF_6 y LiFSI de modo que las concentraciones de LiPF_6 y LiFSI fueron de 0,7 M y 0,3 M, respectivamente. Se añadieron 0,5 g del aditivo representado por la fórmula 1A-1, 0,1 g de tetravinilsilano, 1,0 g de difluorofosfato de litio, 1,0 g de sulfonato de etileno, 0,5 g de 1,3-propanosultona, 0,2 g de LiBF_4 , y 6,0 g de fluorobenceno a 90,7 g del disolvente orgánico no acuoso para preparar una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio.

(2) Preparación de batería secundaria de litio

Se mezclaron un material activo de electrodo positivo (razón en peso $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1})\text{O}_2$ (NCM811): $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2 = 70:30$), negro de carbono, como agente conductor, y poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), como aglutinante, en una razón en peso de 97,5:1:1,5 y luego se añadieron a N-metil-2-pirrolidona (NMP), como disolvente, para preparar una suspensión de material activo 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 material activo de electrodo positivo, se secó y se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo.

Se mezclaron un material activo de electrodo negativo (razón en peso SiO_2 :grafito = 5:95), negro de carbono como agente conductor, y caucho de estireno-butadieno-carboximetilcelulosa (SBR-CMC), como aglutinante, en una razón en peso de 95:1,5:3,5 y luego se añadieron a agua, como disolvente, para preparar una suspensión de material activo 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 material activo de electrodo negativo, se secó y se prensó con rodillo para preparar un electrodo negativo.

Se preparó un conjunto de electrodos apilando secuencialmente el electrodo positivo, un separador poroso a base de poliolefina recubierto con partículas inorgánicas (Al_2O_3), y el electrodo negativo. Después de eso, se alojó el conjunto de electrodos en una carcasa de batería de tipo bolsa, y se inyectó la disolución de electrolito para una batería secundaria de litio en la misma para preparar una batería secundaria de litio de tipo bolsa.

Ejemplo 2.

(1) Preparación de disolución de electrolito para batería secundaria de litio

Se preparó un disolvente orgánico no acuoso mezclando carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilo y metilo (EMC) a una razón en volumen de 3:7 y disolviendo LiPF_6 y LiFSI de modo que las concentraciones de LiPF_6 y LiFSI fueron de 0,7 M y 0,3 M, respectivamente. Se añadieron 0,2 g del aditivo representado por la fórmula 1A-1, 0,1 g de tetravinilsilano, 1,0 g de difluorofosfato de litio, 1,0 g de sulfonato de etileno, 0,5 g de 1,3-propanosultona, 0,2 g de LiBF_4 , y 6,0 g de fluorobenceno a 91 g del disolvente orgánico no acuoso para preparar una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio.

(2) Preparación de batería secundaria de litio

Se mezclaron un material activo de electrodo positivo ($\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1})\text{O}_2$ (NCM811)), negro de carbono, como agente conductor, y poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), como aglutinante, en una razón en peso de 97,5:1:1,5 y luego se añadieron a N-metil-2-pirrolidona (NMP), como disolvente, para preparar una suspensión de material activo 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 material activo de electrodo positivo, se secó y se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo.

Se preparó una batería secundaria de litio de tipo bolsa de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usaron la disolución de electrolito para una batería secundaria de litio y el electrodo positivo preparados anteriormente.

Ejemplos comparativos

Ejemplo comparativo 1.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se añadieron 0,1 g de tetravinilsilano, 1,0 g de difluorofosfato de litio, 1,0 g de sulfonato de etileno, 0,5 g de 1,3-propanosultona, 0,2 g de LiBF_4 , y 6,0 g de fluorobenceno a 91,2 g del disolvente orgánico no acuoso para preparar una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio.

Ejemplo comparativo 2.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 2 excepto que se usó la disolución de electrolito para una batería secundaria de litio del ejemplo comparativo 1.

Ejemplos experimentales

Ejemplo experimental 1: evaluación (1) de las características de almacenamiento a alta temperatura (60 °C)

Después de activar cada una de las baterías secundarias de litio preparadas en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 a una CC de 0,1 C, se realizó la desgasificación.

Posteriormente, se cargó cada batería secundaria de litio 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. Se definieron la carga y descarga anteriores como un ciclo y, después de realizar un ciclo, se midió la capacidad residual usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A) (capacidad residual inicial).

Luego, después de recargar cada batería secundaria de litio a una CC de 0,33 C hasta un estado de carga (SOC) del 100 % y almacenarla luego adicionalmente a una temperatura alta (60 °C) durante 2 semanas, se realizaron carga y descarga en CC-CV a una CC de 0,33 C, y luego se midió la capacidad residual usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A) (capacidad residual a 2 semanas).

Luego, después de recargar cada batería secundaria de litio a una CC de 0,33 C hasta un estado de carga (SOC) del 100 % y almacenarla luego adicionalmente a una temperatura alta (60 °C) durante 4 semanas, se realizaron carga y descarga en CC-CV a una CC de 0,33 C, y luego se midió la capacidad residual usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A) (capacidad residual a 4 semanas).

La capacidad residual inicial y las capacidades residuales de las baterías secundarias medidas después de 2 semanas y 4 semanas se presentan en la figura 1.

Además, después de cargar cada una de las baterías secundarias de litio, en las que se midieron la capacidad residual inicial y las capacidades residuales a 2 semanas y 4 semanas, hasta un estado de carga (SOC) del 50 %, se calculó $DC-iR$ mediante una caída de tensión obtenida en un estado en el que cada una de las baterías secundarias de litio se sometió a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos, se sustituyó $DC-iR$ en la siguiente [ecuación 1] para calcular una tasa de aumento de resistencia (%), y los resultados de la misma se presentan en la figura 1. En este caso, se midió la caída de tensión usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

[Ecuación 1]

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

Con referencia a la figura 1, las tasas de cambio de las capacidades residuales de las baterías secundarias después del almacenamiento a alta temperatura durante 4 semanas fueron similares, pero, con respecto a la batería secundaria del ejemplo 1, puede confirmarse que la tasa de aumento de resistencia se redujo significativamente en comparación con la de la batería secundaria del ejemplo comparativo 1.

Ejemplo experimental 2: evaluación (2) de las características de almacenamiento a alta temperatura (60 °C)

Después de activar cada una de las baterías secundarias de litio preparadas en el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 2 a una CC de 0,1 C, se realizó la desgasificación.

Después de eso, se cargó cada batería secundaria de litio 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. Se definieron la carga y descarga anteriores como un ciclo y, después de realizar un ciclo, se midió la capacidad residual usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A) (capacidad residual inicial).

A continuación, después de recargar cada batería secundaria de litio a una CC de 0,33 C hasta un estado de carga (SOC) del 100 % y almacenarla luego adicionalmente a una temperatura alta (60 °C) durante 2 semanas, se realizaron carga y descarga en CC-CV a una CC de 0,33 C, y luego se midió la capacidad residual usando equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A) (capacidad residual a 2 semanas).

Luego, después de recargar cada batería secundaria de litio a una CC de 0,33 C hasta un estado de carga (SOC) del 100 % y almacenarla luego adicionalmente a una temperatura alta (60 °C) durante 2 semanas, se realizaron carga y descarga en CC-CV a una CC de 0,33 C, y luego se midió la capacidad residual usando un equipo de

carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A) (capacidad residual total a 4 semanas).

Luego, después de recargar cada batería secundaria de litio a una CC de 0,33 C hasta un estado de carga (SOC) del 100 % y almacenarla luego adicionalmente a una temperatura alta (60 °C) durante 3 semanas, se realizaron carga y descarga en CC-CV a una CC de 0,33 C, y luego se midió la capacidad residual usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A) (capacidad residual total a 7 semanas).

Las capacidades residuales de las baterías secundarias medidas después de 2 semanas, 4 semanas y 7 semanas se presentan en la tabla 1 a continuación.

Luego, después de cargar cada una de las baterías secundarias de litio almacenadas durante 2 semanas, 4 semanas, y 7 semanas hasta un estado de carga (SOC) del 50 %, se calculó DC- iR mediante una caída de tensión obtenida en un estado en el que cada una de las baterías secundarias de litio se sometió a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos, se sustituyó DC- iR en la [ecuación 1] para calcular una tasa de aumento de resistencia (%), y los resultados de la misma se presentan en la tabla 1. En este caso, se midió la caída de tensión usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

[Tabla 1]

	Retención de la capacidad de almacenamiento a 60 °C			Tasa de aumento de resistencia a 60°C
	2 semanas	4 semanas	7 semanas	4 semanas
Ejemplo comparativo 2	92,0	88,9	86,1	16,4
Ejemplo 2	92,1	89,0	86,2	8,1

Con referencia a la tabla 1, las tasas de cambio de las capacidades residuales de las baterías secundarias del ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 2 después del almacenamiento a alta temperatura durante 7 semanas fueron similares, pero puede confirmarse que la tasa de aumento de resistencia de la batería secundaria del ejemplo 2 se redujo significativamente en comparación con la de la batería secundaria del ejemplo comparativo 2.

Ejemplo experimental 3. Evaluación de las características de vida útil a alta temperatura (45 °C)

Después de activar cada una de las baterías secundarias de litio preparadas en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 a una CC de 0,1 C, se realizó la desgasificación. Después de eso, se cargó cada batería secundaria de litio 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.

A continuación, se cargó cada batería secundaria de litio 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. Se definieron la carga y descarga anteriores como un ciclo, y se repitieron 100 ciclos a una temperatura alta (45 °C).

En este caso, después de medir la capacidad de descarga después de un ciclo (capacidad de descarga inicial) y la capacidad de descarga después de 100 ciclos, respectivamente, usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A), estas capacidades de descarga se sustituyeron 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 después de 100 ciclos/capacidad de descarga inicial) x 100

Después de cargar cada batería secundaria de litio hasta un estado de carga (SOC) del 50 % después de un ciclo, se midió la resistencia (medición de resistencia inicial). Después de eso, se calculó la resistencia interna de corriente continua (a continuación en el presente documento, denominada "DC- iR ") mediante una caída de tensión obtenida en un estado en el que cada batería secundaria de litio se sometió a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos, la resistencia medida después de 100 ciclos (resistencia después de 100 ciclos) se sustituyó en la siguiente [ecuación 3] para calcular una tasa de aumento de resistencia (%), y los resultados de la misma también 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 100 ciclos-resistencia inicial)/resistencia inicial}x100

Con referencia a la figura 2, con respecto a la batería secundaria de litio del ejemplo 1, dado que se formó una película estable sobre las superficies del electrodo positivo/electrodo negativo, la retención de capacidad de descarga fue similar cuando se realizó una carga y descarga a largo plazo a alta temperatura, pero puede confirmarse que la tasa de aumento de resistencia se redujo significativamente en comparación con la de la batería secundaria de litio del ejemplo comparativo 1 debido a la supresión de la descomposición de la disolución de electrolito adicional.

Ejemplo experimental 4: evaluación de la capacidad inicial

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

Se midió y se presentó en la figura 3 la capacidad de descarga (= capacidad inicial), después de establecer la carga y descarga anteriores como un ciclo y se realizaron 3 ciclos.

Con referencia a la figura 3, puede confirmarse que la capacidad inicial de la batería secundaria de litio del ejemplo 1 fue mayor que la de la batería secundaria de litio del ejemplo comparativo 1.

Ejemplo experimental 5: evaluación de las características de SEI en electrodo negativo

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

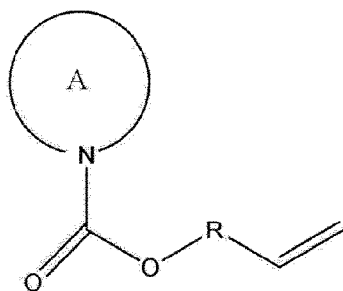
Después de eso, se midió la capacidad usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A), y se ilustra en la figura 4 una curva de capacidad diferencial-tensión, que se obtuvo realizando la primera derivada de una curva de capacidad-tensión así obtenida.

Con referencia a la figura 4, dado que la batería secundaria de litio del ejemplo 1 incluía el aditivo representado por la fórmula 1A-1, una reacción de descomposición avanzó inicialmente y, por tanto, se observó un pico de descomposición entre 1,8 V y 2,0 V. Por tanto, según el pico observado, puede confirmarse que se formó además una SEI con un nuevo componente sobre la superficie del electrodo negativo debido a la descomposición del aditivo. Por consiguiente, puede confirmarse que se formó además una SEI estable adicional sobre el electrodo negativo además de la SEI existente.

REIVINDICACIONES

1. Disolución de electrolito para una batería secundaria de litio, comprendiendo la disolución de electrolito:
una sal de litio;
un aditivo que incluye un compuesto representado por la fórmula 1; y
un disolvente orgánico:

[Fórmula 1]



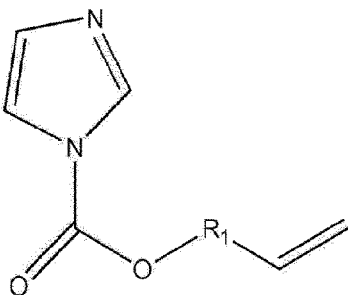
en donde, en la fórmula 1,

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

A es un grupo heteroarilo que contiene átomos de nitrógeno no sustituido que tiene de 3 a 7 átomos de carbono.

2. Disolución de electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde, en la fórmula 1, A es un grupo heteroarilo que contiene átomos de nitrógeno no sustituido que tiene de 3 a 5 átomos de carbono.
3. Disolución de electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde el compuesto representado por la fórmula 1 comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en compuestos representados por las fórmulas 1A a 1C:

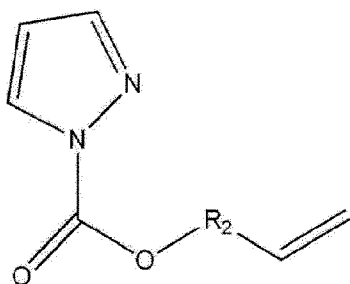
[Fórmula 1A]



en donde, en la fórmula 1A,

R₁ es un grupo alquileo no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

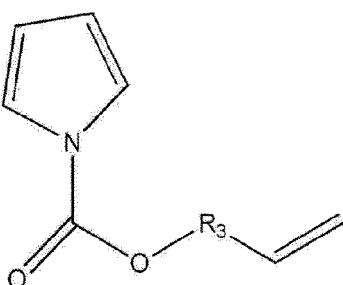
[Fórmula 1B]



en donde, en la fórmula 1B,

R₂ es un grupo alquileo no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

[Fórmula 1C]

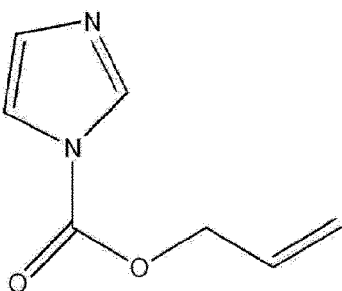


en donde, en la fórmula 1C,

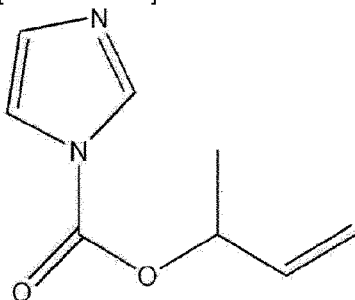
R₃ es un grupo alquileo no sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

4. Disolución de electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 3, en donde el compuesto representado por la fórmula 1A se selecciona del grupo que consiste en compuestos representados por las fórmulas 1A-1 a 1A-5:

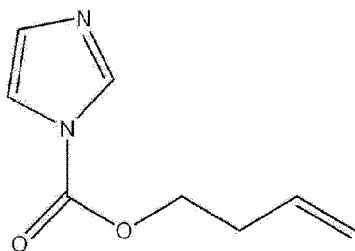
[Fórmula 1A-1]



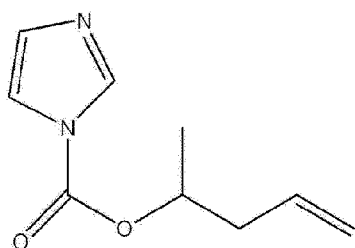
[Fórmula 1A-2]



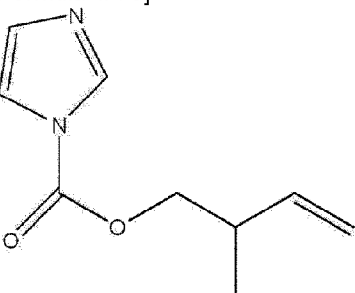
[Fórmula 1A-3]



[Fórmula 1A-4]



[Fórmula 1A-5]



5. Disolución de electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde la sal de litio comprende al menos una seleccionada del grupo que consiste en LiPF_6 y LiBF_4 .
6. Disolución de electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde el compuesto representado por la fórmula 1 se incluye en una cantidad de 0,001 partes en peso a 5 partes en peso basándose en 100 partes en peso de la disolución de electrolito para una batería secundaria de litio.
7. Disolución de electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde el compuesto representado por la fórmula 1 se incluye en una cantidad de 0,01 partes en peso a 5 partes en peso basándose en 100 partes en peso de la disolución de electrolito para una batería secundaria de litio.
8. Disolución de electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, que comprende además al menos un aditivo adicional seleccionado del grupo que consiste en un compuesto a base de carbonato cíclico, un compuesto a base de carbonato sustituido con halógeno, un compuesto a base de sultona, un compuesto a base de sulfato, un compuesto a base de fosfato, un compuesto a base de fosfito, un compuesto a base de borato, un compuesto a base de nitrilo, un compuesto a base de amina, un compuesto a base de silano, un compuesto a base de benceno, y un compuesto a base de sal de litio.
9. Disolución de electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 8, en donde el aditivo adicional comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbonato de vinileno, carbonato de viniletileno, carbonato de fluoroetileno, 1,3-propanosultona (PS), 1,4-butanosultona, etanosultona, 1,3-propenosultona, 1,4-butenosultona, 1-metil-1,3-propenosultona, sulfato de etileno, sulfato de trimetileno, sulfato de metiltrimetileno, difluorobis(oxalato)fosfato de litio, difluorofosfato de litio, tetrametiltrimetilsililfosfato, trimetilsililfosfito, tris(2,2-trifluoroetil)fosfato, tris(trifluoroetil)fosfito, tetrafenilborato de litio, difluoro(oxalato)borato de litio, succinonitrilo, adiponitrilo, acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, valerionitrilo, caprilonitrilo, heptanonitrilo, ciclopentanocarbonitrilo, ciclohexanocarbonitrilo, 2-fluorobenzonitrilo, 4-fluorobenzonitrilo, difluorobenzonitrilo, trifluorobenzonitrilo, fenilacetoneitrilo, 2-fluorofenilacetoneitrilo, 4-fluorofenilacetoneitrilo, trietanolamina, etilendiamina, tetravinilsilano, monofluorobenceno, difluorobenceno, trifluorobenceno, tetrafluorobenceno, bisoxalatoborato de litio, y

tetrafluoroborato de litio.

10. Bateria secundaria de litio que comprende un electrodo positivo; un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo que contiene SiO_x , en donde $0 < x \leq 2$; un separador; y la disolución de electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1.
- 5

FIG. 1

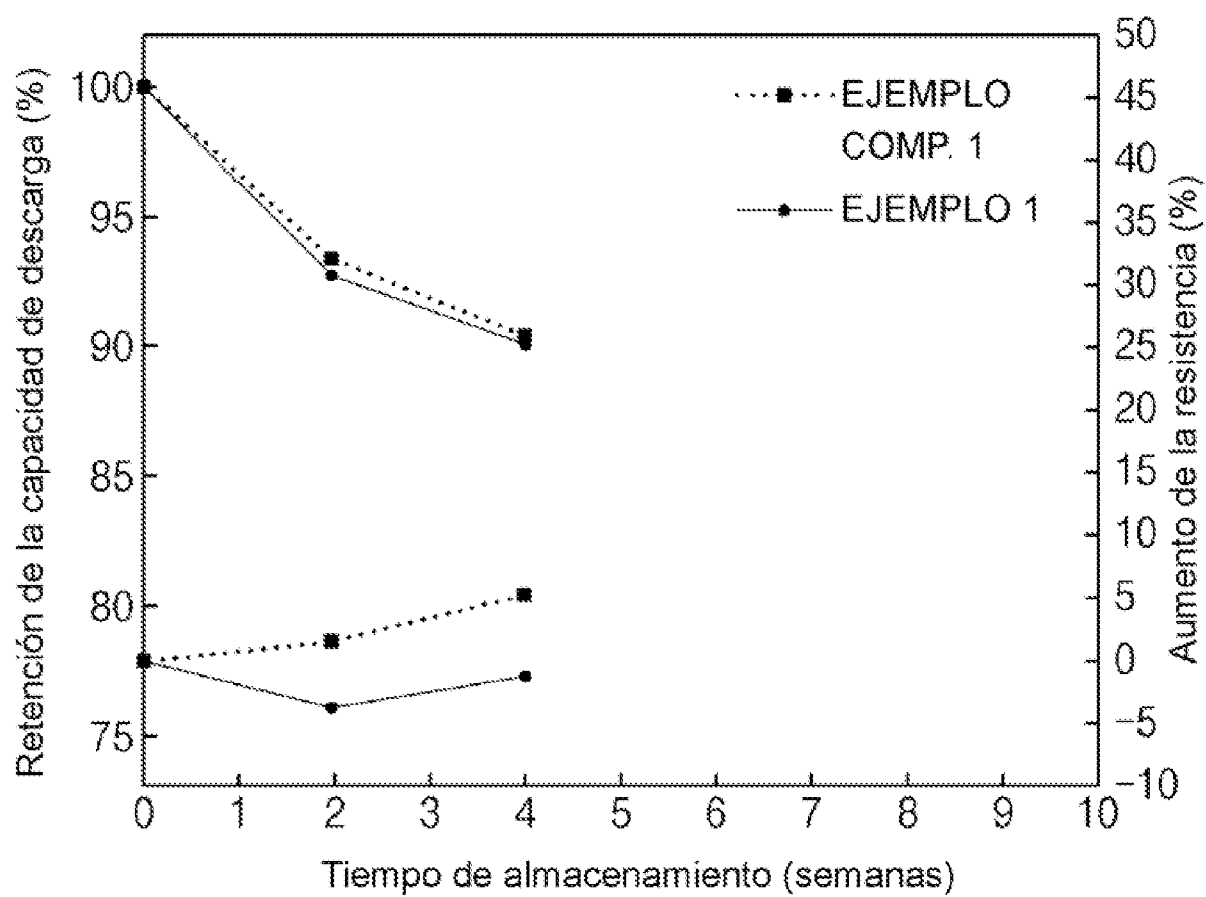


FIG. 2

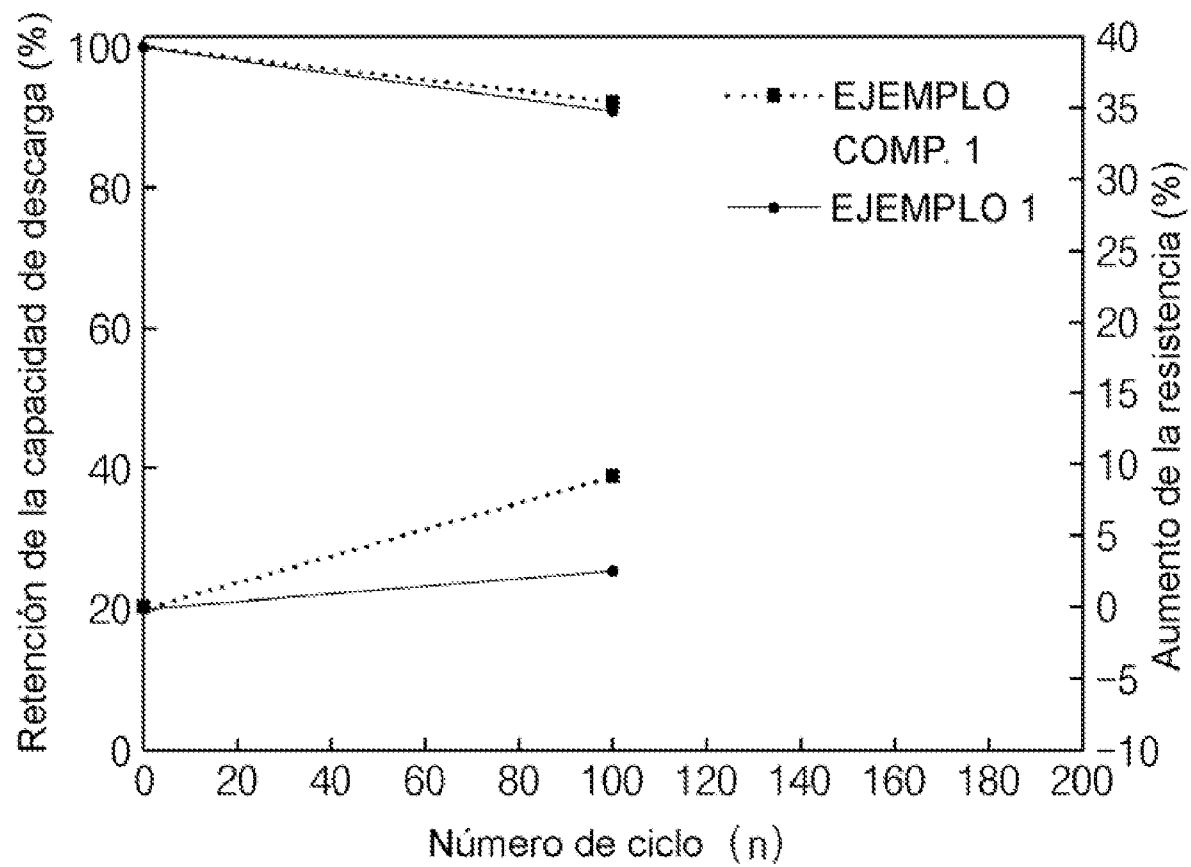


FIG. 3

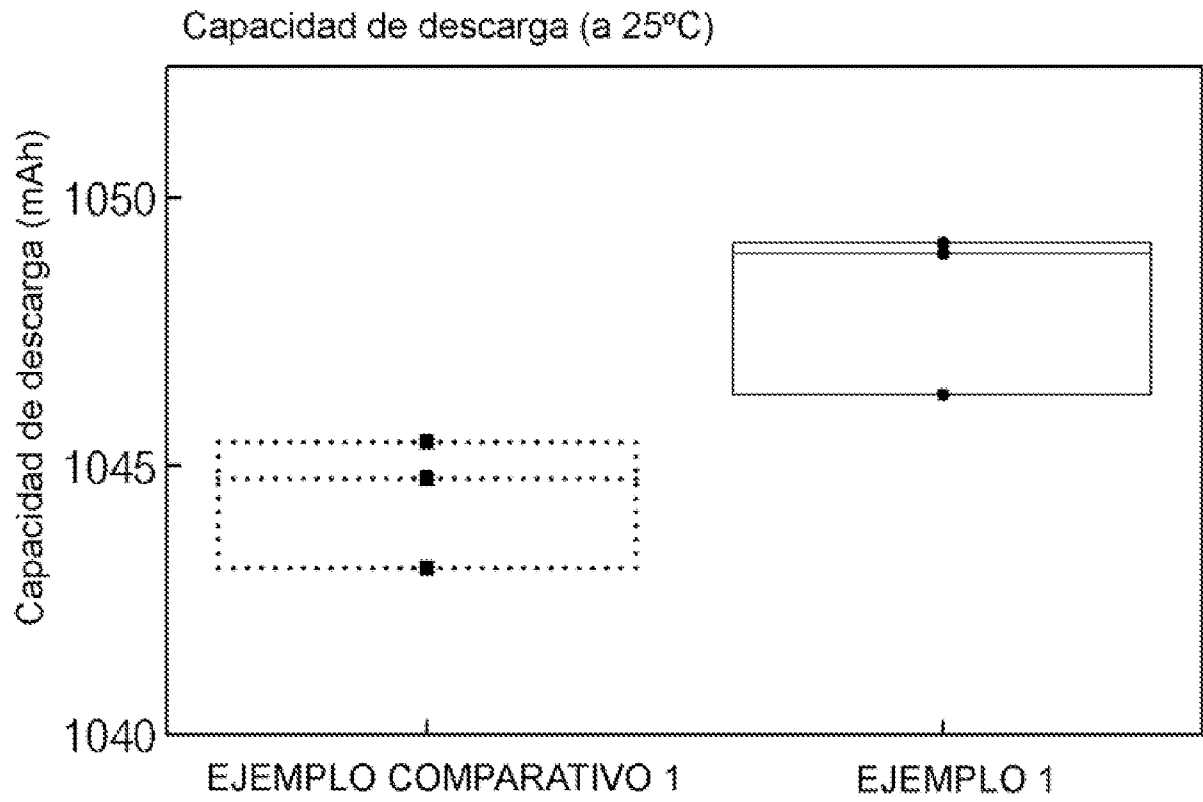


FIG. 4

