

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 971 034**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.06.2020** **PCT/KR2020/007763**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2020** **WO20256373**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2020** **E 20826954 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2024** **EP 3940852**

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

30 Prioridad:

18.06.2019 KR 20190072177

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.06.2024

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.0%)
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

Observaciones:

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

ES 2 971 034 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 comprende el mismo

5 **Campo técnico****Referencia cruzada a solicitudes relacionadas**

10 Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de patente coreana n.º 2019-0072177, presentada el 18 de junio de 2019.

Campo técnico

15 La presente invención se refiere a un electrolito para una batería secundaria de litio y a una batería secundaria de litio que incluye el mismo y, más particularmente, a un electrolito para una batería secundaria de litio, que puede suprimir un fenómeno de autodescarga de la batería secundaria de litio suprimiendo la disolución de metal de transición en un electrodo positivo, y a una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

Antecedentes de la técnica

20 Existe una necesidad de desarrollar tecnología para almacenar y usar de manera eficiente energía eléctrica a medida que se desarrollan dispositivos de IT personales y redes informáticas con el desarrollo de la sociedad de la información y aumenta la dependencia asociada de la energía eléctrica de la sociedad en su conjunto.

25 Una tecnología basada en baterías secundarias es la tecnología más adecuada para diversas aplicaciones, en la que, dado que una batería secundaria puede miniaturizarse, es aplicable para un dispositivo de IT personal, y también es aplicable a un dispositivo grande tal como un dispositivo de almacenamiento de potencia.

30 Entre estas tecnologías de batería secundaria, las baterías de iones de litio, que son sistemas de batería que tienen la mayor densidad de energía teórica, se encuentran en el foco de atención.

35 La batería de iones de litio está compuesta en gran medida por un electrodo positivo formado por un óxido de metal de transición que contiene litio, un electrodo negativo capaz de almacenar litio, un electrolito que pasa a ser un medio para transferir iones de litio, y un separador, y, entre ellos, se ha llevado a cabo una cantidad significativa de investigación sobre el electrolito mientras que se sabe que el electrolito es un componente que afecta en gran medida a la estabilidad y seguridad de la batería.

40 El electrolito provoca una reacción de descomposición de reducción en una superficie de contacto de electrodo negativo durante un procedimiento de activación de la batería para formar una interfase de sólido-electrolito (SEI). La SEI suprime la descomposición adicional de una disolución de electrolito y puede transmitir iones de litio.

45 Los iones de metales de transición pueden disolverse a partir de un material activo de electrodo positivo mediante un producto de descomposición de una sal de litio incluida en el electrolito en condiciones de alta temperatura, y los iones de metales de transición disueltos pueden volver a depositarse en el electrodo positivo aumentando la resistencia del electrodo positivo. Además, los iones de metales de transición disueltos pueden electrodeponerse sobre la superficie de contacto de electrodo negativo a través del electrolito provocando un fenómeno de autodescarga del electrodo negativo, y pueden descomponer la SEI formada sobre una superficie del electrodo negativo reduciendo la capacidad de pasivación de la SEI.

50 Por tanto, existe una necesidad urgente de investigación de un electrolito que incluya un componente capaz de eliminar el producto de descomposición de la sal de litio.

Documento de la técnica anterior: documento WO 2009/157261

55 Se divulgan disoluciones de electrolito que contienen compuestos heterocíclicos como aditivos además de otros componentes, por ejemplo, en los documentos US 2014/134501 A1, US 2005/042519, EP 1 317 013 A1 y WO 2004/006378 A1.

Divulgación de la invención

60

Problema técnico

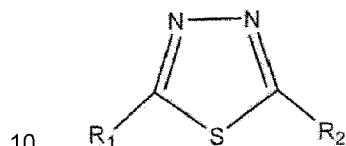
65 Un aspecto de la presente invención proporciona un electrolito para una batería secundaria de litio, que puede suprimir una reacción de descomposición de electrolito y puede minimizar la generación de un producto de descomposición de sal de litio y un fenómeno de disolución de iones de metales de transición en un electrodo positivo aunque se haga funcionar la batería secundaria de litio en condiciones de alta temperatura, y una batería

secundaria de litio que incluye el mismo.

Solución técnica

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

[Fórmula 1]



En la fórmula 1,

15 R₁ y R₂ son, cada uno independientemente, un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y el electrolito para una batería secundaria de litio.

Efectos ventajosos

20 Dado que un electrolito para una batería secundaria de litio según la presente invención no sólo puede suprimir una reacción de descomposición de electrolito adicional y minimizar la generación de un producto de descomposición de una sal de litio aunque la batería secundaria de litio se almacene y se cargue y descargue de manera repetida a altas temperaturas, sino que además puede minimizar la disolución de iones de metales de transición en un electrodo positivo, puede prepararse una batería secundaria de litio que tiene características de resistencia y características de vida útil a alta temperatura mejoradas.

Breve descripción de los dibujos

30 Los siguientes dibujos adjuntos a la memoria descriptiva ilustran ejemplos preferidos de la presente invención como ejemplo, y sirven para permitir entender adicionalmente conceptos técnicos de la presente invención junto con una descripción detallada de la invención facilitada a continuación y, por tanto, no debe interpretarse la presente invención únicamente con cuestiones en tales dibujos.

35 La figura 1 es un gráfico que ilustra los resultados de la evaluación de tasas de aumento de la resistencia (%) tras el almacenamiento a alta temperatura (60 °C) según el ejemplo experimental 1;

la figura 2 es un gráfico que ilustra los resultados de la evaluación de retenciones de la capacidad (%) tras la carga y descarga a alta temperatura (45 °C) según el ejemplo experimental 2;

40 la figura 3 es un gráfico que ilustra los resultados de la evaluación de tasas de aumento de la resistencia (%) tras la carga y descarga a alta temperatura (45 °C) según el ejemplo experimental 3; y

45 la figura 4 es un gráfico que ilustra los resultados de la evaluación de tasas de aumento de la resistencia (%) y retenciones de la capacidad (%) tras la carga y descarga a alta temperatura (45 °C) según el ejemplo experimental 4.

Modo para llevar a cabo la invención

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

Se entenderá que las palabras o términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse con el significado definido en diccionarios habitualmente usados, y se entenderá adicionalmente que debe interpretarse que las palabras o términos tienen un significado que es compatible con su significado en el contexto de la técnica relevante y la idea técnica de la invención, basándose en el principio de que un inventor puede definir de manera apropiada el significado de las palabras o términos para explicar de la mejor manera la invención.

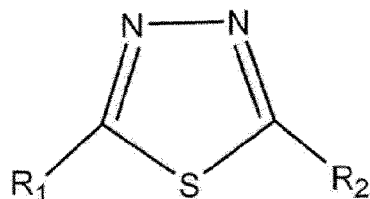
60 La terminología usada en el presente documento es únicamente con el propósito de describir de ejemplos particulares de realizaciones y no se pretende que sea limitativa de la presente invención. En la memoria descriptiva, los términos en forma singular pueden comprender formas en plural a menos que se mencione lo contrario.

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 mencionados o combinaciones de los mismos, pero no excluyen la presencia o adición de una o más de otras características, números, etapas, elementos o combinaciones de los mismos.

<Electrolito para batería secundaria de litio>

Un electrolito para una batería secundaria de litio según la presente invención incluye: una sal de litio, un disolvente orgánico y un aditivo que incluye un compuesto representado por la fórmula 1 a continuación.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1,

R₁ y R₂ son, cada uno independientemente, un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.

(1) Sal de litio

En primer lugar, se describirá una sal de litio.

La sal de litio se usa como medio para transferir iones en una batería secundaria de litio, en la que es deseable que la sal de litio se incluya en una concentración de 0,1 M a 3 M, preferiblemente de 0,8 M a 2,5 M y más preferiblemente de 1 M a 1,5 M en el electrolito para una batería secundaria de litio. En un caso en el que la sal de litio se incluye dentro del intervalo anterior, puede prevenirse un aumento de la resistencia en la batería previniendo la descomposición de una interfase de sólido-electrolito (SEI) formada sobre una superficie de contacto de electrodo cuando se hace funcionar la batería a una alta tensión al tiempo que se minimiza un subproducto generado mediante la disolución de la sal de litio en el electrolito.

Por ejemplo, la sal de litio puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiN(CF₃SO₂)₂, CF₃SO₃Li, LiC(CF₃SO₂)₃, LiC₄BO₃, LiTFSI, LiFSI y LiClO₄.

Particularmente, entre las sales de litio, se usa ampliamente LiPF₆ porque tiene una conductividad iónica relativamente superior a otras sales de litio. Sin embargo, en un caso en el que un disolvente orgánico incluido en un electrolito se descompone a alta temperatura, puede descomponerse PF₆⁻ como anión, a alta temperatura o pueden generarse subproductos, tales como HF y PF₅, debido a humedad incluida en el electrolito. Los subproductos, tales como HF y PF₅, pueden ser una causa de destrucción de la SEI sobre una superficie de un electrodo negativo rico en electrones tal como se describió anteriormente o disolución de iones de metales de transición a partir de un electrodo positivo.

Por tanto, con el fin de suprimir una reacción secundaria debido a los subproductos, la presente invención tiene como objetivo proporcionar el compuesto representado por la fórmula 1, como aditivo para formar una SEI, que puede eliminar los subproductos de ácido de Lewis y puede suprimir simultáneamente la reacción secundaria de los subproductos de ácido de Lewis a altas temperaturas al reducirse sobre la superficie del electrodo negativo.

(2) Disolvente orgánico

A continuación, se describirá el disolvente orgánico.

Diversos disolventes orgánicos normalmente usados en un electrolito de litio pueden usarse como disolvente orgánico sin limitación. Por ejemplo, el disolvente orgánico puede incluir un disolvente orgánico basado en carbonato cíclico, un disolvente orgánico basado en carbonato lineal o un disolvente orgánico mixto de los mismos.

El disolvente orgánico basado en carbonato cíclico es un disolvente orgánico que puede disociar correctamente la sal de litio en el electrolito debido a una alta permitividad como disolvente orgánico altamente viscoso, en el que ejemplos específicos del disolvente orgánico basado en carbonato cíclico puede ser al menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de 1,2-

butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno y carbonato de vinileno y, entre ellos, el disolvente orgánico basado en carbonato cíclico puede incluir al menos uno de carbonato de etileno y carbonato de propileno (PC).

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

Se describe que puede prepararse un electrolito que tiene una alta conductividad eléctrica si se mezcla un disolvente orgánico de carbonato lineal con un disolvente orgánico de carbonato cíclico en una razón apropiada y se usa como disolvente orgánico. Específicamente, el disolvente orgánico de carbonato cíclico y el disolvente orgánico de carbonato lineal pueden usarse mezclándose en una razón en volumen de 1:9 a 5:5, por ejemplo de 2:8 a 3:7.

Además, el disolvente orgánico puede incluir además un disolvente orgánico de éster (acetatos y propionatos) que tiene un bajo punto de fusión y una alta estabilidad a alta temperatura, por ejemplo, un disolvente orgánico basado en éster lineal y/o un disolvente orgánico basado en éster cíclico en el disolvente orgánico basado en carbonato cíclico y/o el disolvente orgánico basado en carbonato lineal para preparar una disolución de electrolito que tiene una alta conductividad iónica.

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

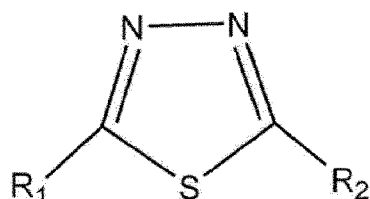
Además, el disolvente orgánico basado en éster cíclico puede incluir al menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, σ -valerolactona y ϵ -caprolactona.

Si es necesario, el disolvente orgánico puede mezclarse adicionalmente con un compuesto de amida o un compuesto de nitrilo y usarse.

(3) Aditivo: Compuesto representado por la fórmula 1

A continuación, el electrolito para una batería secundaria de litio de la presente invención incluye un compuesto representado por la siguiente fórmula 1 como aditivo.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1,

R₁ y R₂ son, cada uno independientemente, un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.

Un electrolito para una batería secundaria de litio incluye generalmente una sal de litio tal como LiPF₆, y la sal de litio genera un subproducto de ácido de Lewis, tal como PF₅ o HF, cuando se descompone la sal de litio en el electrolito en condiciones de alta temperatura. El subproducto de ácido de Lewis puede disolver iones de metales de transición en un material activo de electrodo positivo, y los iones de metales de transición disueltos pueden volver a depositarse sobre una superficie del electrodo positivo aumentando la resistencia del electrodo positivo. Los iones de metales de transición pueden electrodeponerse sobre una superficie de contacto de electrodo negativo a través del electrolito y pueden reaccionar con componentes que constituyen una interfase de sólido-electrolito (SEI) sobre la superficie de contacto de electrodo o un disolvente orgánico provocando una reacción de descomposición y, por tanto, los iones de metales de transición pueden reducir la capacidad de pasivación de la SEI.

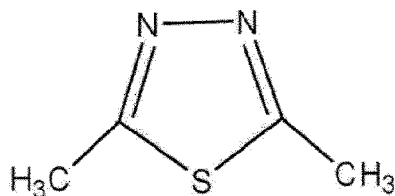
Por tanto, es necesario eliminar el compuesto de ácido de Lewis, como producto de descomposición a alta temperatura de la sal de litio, con el fin de abordar problemas, tales como un aumento de la resistencia en la batería y una degradación de las características de vida útil de la batería, debido a la generación del producto de reacción de descomposición suprimiendo la reacción de descomposición de la SEI en condiciones de alta temperatura.

Por tanto, en la presente invención, se usó el compuesto representado por la fórmula 1 correspondiente a una base de Lewis, que puede reaccionar con el ácido de Lewis, como aditivo de electrolito. Dado que el compuesto representado por la fórmula 1 contiene un elemento de azufre rico en electrones (S) en un anillo, actúa como base de Lewis. Es decir, dado que proporciona electrones al producto de descomposición de ácido de Lewis tal como HF o PF₅, realiza una reacción de ácido-base de Lewis con el producto de descomposición de ácido de Lewis en lugar de los componentes que constituyen la SEI formada sobre la superficie del electrodo negativo o un óxido de metal de transición en el electrodo positivo.

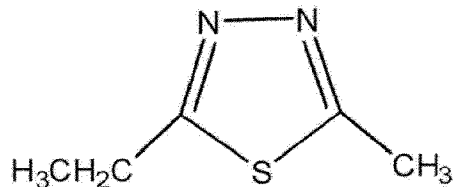
Además, dado que el compuesto representado por la fórmula 1 contiene un doble enlace en su estructura molecular, tiene una capacidad de reducción excelente sobre la superficie del electrodo negativo durante la carga inicial de la batería secundaria de litio. Por tanto, el compuesto representado por la fórmula 1 puede descomponerse preferiblemente de manera reductora mejorando los componentes de la SEI de modo que la SEI formada sobre la superficie del electrodo negativo puede suprimir la reacción secundaria del subproducto de ácido de Lewis derivado a partir de la sal de litio.

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

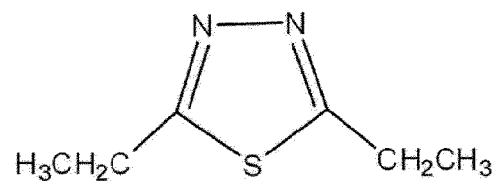
[Fórmula 1A]



[Fórmula 1B]



[Fórmula 1C]



El compuesto representado por la fórmula 1 puede estar incluido en una cantidad de 0,1 partes en peso a 10 partes en peso, preferiblemente de 0,1 partes en peso a 5 partes en peso y más preferiblemente de 0,1 partes en peso a 3 partes en peso basándose en 100 partes en peso del 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, no sólo puede formarse una SEI eficaz sobre la superficie del electrodo negativo, sino que pueden eliminarse eficazmente los subproductos de ácido de Lewis derivados a partir de la sal de litio, por ejemplo, HF y PF₅. Sin embargo, en un caso en el que el compuesto representado por la fórmula 1 se incluye en una cantidad mayor que el intervalo anterior, puede producirse excesivamente una reacción de descomposición aumentando la resistencia inicial de la batería secundaria de litio, y, en un caso en el que el compuesto representado por la fórmula 1 se incluye en una cantidad menor que el intervalo anterior, un efecto como aditivo puede ser insignificante.

(4) Otros aditivos

El electrolito para una batería secundaria de litio de la presente invención puede incluir además de manera adicional otros aditivos que pueden formar una película estable sobre las superficies del electrodo negativo y el electrodo

positivo al tiempo que no se aumenta significativamente la resistencia inicial además del efecto a partir del compuesto representado por la fórmula 1, o que pueden actuar como agente complementario para suprimir la descomposición del disolvente en el electrolito para una batería secundaria de litio y mejorar la movilidad de los iones de litio.

Estos otros aditivos no están particularmente limitados siempre que sean aditivos capaces de formar una película estable sobre las superficies del electrodo positivo y el electrodo negativo. Como ejemplo representativo, el otro aditivo puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto basado en carbonato sustituido con halógeno o no sustituido, un compuesto basado en vinil-silano, un compuesto basado en fosfato, un compuesto basado en fosfito, un compuesto basado en sulfito, un compuesto basado en sulfona, un compuesto basado en sulfato, un compuesto basado en sultona, un compuesto basado en carbonato sustituido con halógeno, un compuesto basado en benceno sustituido con halógeno, un compuesto basado en nitrilo, un compuesto basado en borato y un compuesto basado en sal de litio.

Específicamente, el otro aditivo puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto basado en vinil-silano, un compuesto basado en fosfato, un compuesto basado en sulfato, un compuesto basado en sultona, un compuesto basado en benceno sustituido con halógeno y un compuesto basado en borato.

El compuesto basado en carbonato sustituido con halógeno o no sustituido puede incluir carbonato de vinileno (VC) o carbonato de fluoroetileno (FEC).

El compuesto basado en vinil-silano puede mejorar la durabilidad de la batería formando una película estable mediante la reducción electroquímica sobre la superficie del electrodo negativo. Específicamente, puede incluirse tetravinilsilano (TVS) como compuesto basado en vinil-silano.

El compuesto basado en fosfato o basado en fosfito es un componente para ayudar en la formación de la SEI al descomponerse electroquímicamente sobre las superficies del electrodo positivo y el electrodo negativo, en el que puede lograrse un efecto de mejorar las características de vida útil de ciclos a largo plazo de la batería secundaria mediante el compuesto basado en fosfato o basado en fosfito. Ejemplos representativos del mismo pueden ser al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en difluoro(bisoxalato)fosfato de litio, difluorofosfato de litio (LiDFP), fosfato de trimetilsililo (TMSPa), fosfito de trimetilsililo (TMSPi), fosfato de tris(2,2,2-trifluoroetilo) (TFEPa), y fosfito de tris(trifluoroetilo) (TFEPi).

El compuesto basado en 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.

El compuesto basado en sulfona puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en divinil-sulfona, dimetil-sulfona, dietil-sulfona, metil-etil-sulfona y metil-vinil-sulfona.

El compuesto basado en sulfato puede incluir sulfato de etileno (Esa), sulfato de trimetileno (TMS) y sulfato de metil-trimetileno (MTMS).

El compuesto basado en sultona puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,3-propano-sultona (PS), 1,4-butano-sultona, etano-sultona, 1,3-propeno-sultona (PRS), 1,4-butenosultona y 1-metil-1,3-propeno-sultona.

El compuesto basado en benceno sustituido con halógeno puede incluir fluorobenceno (FB).

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

El compuesto basado en borato puede incluir oxalildifluoroborato de litio (LiODFB), bis(oxalato)borato de litio ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, LiBOB) o tetrafluoroborato de litio (LiBF_4).

El compuesto basado en sal de litio es un compuesto diferente de la sal de litio incluida en el electrolito, en el que el compuesto basado en sal de litio puede ser LiPO_2F_2 .

Los compuestos indicados como otros aditivos pueden incluirse solos o como una mezcla de dos o más de los mismos, y pueden incluirse en una cantidad de 1 parte en peso a 40 partes en peso basándose en 100 partes en peso del electrolito para una batería secundaria de litio, particularmente de 1 parte en peso a 30 partes en peso basándose en 100 partes en peso del electrolito para una batería secundaria de litio, y más particularmente de 1 parte en peso a 20 partes en peso basándose en 100 partes en peso del electrolito para una batería secundaria de

litio.

Si la cantidad de los otros aditivos es mayor que el intervalo anterior, puede producirse excesivamente una reacción secundaria en el electrolito durante la carga y descarga de la batería y, dado que puede producirse una reacción de descomposición excesiva a altas temperaturas, puede aumentarse la resistencia inicial de la batería secundaria de litio, o puede aumentarse continuamente la resistencia durante la carga y descarga de la batería secundaria de litio degradando la capacidad de descarga y las características de vida útil de la batería.

<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 un electrodo positivo, un electrodo negativo y el electrolito para una batería secundaria de litio, y opcionalmente puede incluir además un separador que puede estar dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. En este caso, dado que el electrolito para una batería secundaria de litio es el mismo que el descrito anteriormente, se omitirá una descripción detallada del mismo.

(1) Electrodo positivo

El electrodo positivo puede prepararse recubriendo un colector de electrodo positivo con una suspensión espesa de material activo de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo, un aglutinante para un electrodo, un agente conductor para un 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 puede usarse, por ejemplo, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono recocido, o aluminio o acero inoxidable que está tratado en superficie con uno de carbono, níquel, titanio, plata o similares. En este caso, el colector de electrodo positivo puede tener una rugosidad de superficie fina para mejorar la resistencia 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 hoja, una lámina, 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 de manera reversible, en el que el material activo de electrodo positivo puede incluir específicamente un óxido de metal compuesto de litio que incluye litio y al menos un metal tal como cobalto, manganeso, níquel o aluminio. Específicamente, el óxido de metal compuesto de litio puede incluir óxido basado en litio-manganeso (por ejemplo, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , etc.), óxido basado en litio-cobalto (por ejemplo, LiCoO_2 , etc.), óxido basado en litio-níquel (por ejemplo, LiNiO_2 , etc.), material de electrodo positivo basado en fosfato de hierro y litio (por ejemplo, LiFePO_4), óxido basado en 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 basado en litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-Y_2}\text{Co}_{Y_2}\text{O}_2$ (donde $0 < Y_2 < 1$), óxido basado en 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 basado en litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{p_1}\text{Co}_{q_1}\text{Mn}_{r_1})\text{O}_2$ (donde $0 < p_1 < 1$, $0 < q_1 < 1$, $0 < r_1 < 1$, y $p_1 + q_1 + r_1 = 1$) 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.) y 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, 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 de metal compuesto de litio puede incluir LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , LiFePO_4 , LiMn_2O_4 , 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 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$), o óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio (por ejemplo, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, etc.), y, teniendo en cuenta una mejora significativa debido al control del tipo y la razón en contenido de elementos que constituyen el óxido de metal compuesto de litio, el óxido de metal compuesto de litio puede incluir $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$, o $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$, 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, un caucho de estireno-butadieno, caucho de estireno-butadieno - carboximetilcelulosa (SBR-CMC), un caucho de fluoro, diversos copolímeros y similares.

El agente conductor para un electrodo es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad del material activo de electrodo positivo. Puede usarse cualquier agente conductor para un electrodo sin limitación particular

siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería y puede usarse, por ejemplo, un material conductor, tal como: grafito; un material basado en 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 de metal; polvo de metal tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; fibras cortas conductoras tales como fibras cortas de óxido de cinc y fibras cortas de titanato de potasio; óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno. Los ejemplos específicos de un agente conductor comercial pueden incluir productos basados en negro de acetileno (Chevron Chemical Company, negro de Denka (Denka Singapore Private Limited), o Gulf Oil Company), negro de Ketjen, productos basados en 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 obtiene una viscosidad deseable cuando se incluye el material activo de electrodo positivo así como, opcionalmente, el aglutinante para un electrodo positivo y el agente conductor para un electrodo positivo.

(2) Electrodo negativo

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

El colector de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y puede usarse, por ejemplo, cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono recocido, cobre o acero inoxidable que está tratado en superficie con uno de carbono, níquel, titanio, plata o similares, una aleación de aluminio-cadmio o similares. Además, de manera similar al colector de electrodo positivo, el colector de electrodo negativo puede tener una rugosidad de superficie fina para mejorar la resistencia 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 hoja, una lámina, 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 además al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto basado en silicio representado por SiO_x ($0 < x \leq 2$); un material basado en grafito tal como grafito natural, grafito artificial y grafito Kish; óxido compuesto de titanio que contiene litio (LTO); metales (Me) tales como estaño (Sn), litio (Li), cinc (Zn), Mg, cadmio (Cd), cerio (Ce), níquel (Ni) o Fe; aleaciones compuestas por los metales (Me); óxidos de los metales (Me); y materiales compuestos de los metales (Me) y carbono.

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

(3) Separador

Una película de polímero porosa típica usada como separador típico, por ejemplo, una película de polímero porosa preparada a partir de un polímero basado en poliolefina, tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno-buteno, un copolímero de etileno-hexeno y un copolímero de etileno-metacrilato, puede usarse sola o en una laminación con la misma como separador, y puede usarse una película de polímero porosa basada en 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 por fibras de vidrio de alto punto de fusión o fibras de poli(tereftalato de etileno), pero la presente invención no se limita a lo mismo.

A continuación en el presente documento, se describirá la presente invención en detalle según ejemplos específicos. Sin embargo, los siguientes ejemplos se presentan simplemente para mostrar a modo de ejemplo la presente invención, y el alcance de la presente invención no se limita a los mismos. Resultará evidente para los expertos en la técnica que diversas modificaciones y alteraciones son posibles dentro del alcance de la presente invención tal como se define en las reivindicaciones.

[Ejemplos]

1. Ejemplo 1

(1) Preparación de electrolito para batería secundaria de litio

Se preparó un electrolito para una batería secundaria de litio añadiendo 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1A, y 0,1 g de tetravinilsilano (denominado a continuación en el presente documento "TVS"), 1 g de difluorofosfato de litio (denominado a continuación en el presente documento "LiDFP"), 1 g de sulfato de etileno (denominado a continuación en el presente documento "ESa"), 0,2 g de tetrafluoroborato de litio (denominado a continuación en el presente documento "LiBF₄"), 6 g de fluorobenceno (denominado a continuación en el presente

documento "FB") y 0,5 g de 1,3-propano-sultona (denominada a continuación en el presente documento "PS"), como otros aditivos, a 90,7 g de un disolvente orgánico (razón en volumen de carbonato de etileno:carbonato de etil-metilo = 3:7) en el que se disolvió LiPF_6 1,0 M.

5 (2) Preparación de batería secundaria de litio

Se mezclaron un material activo de electrodo positivo ($\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$), 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 después se añadieron a N-metil-2-pirrolidona (NMP), como disolvente, para preparar una suspensión espesa de material activo de electrodo positivo (contenido en sólidos: el 50 % en peso). Se recubrió una película delgada de aluminio (Al) de aproximadamente 12 μm de grosor, como colector de electrodo positivo, con la suspensión espesa de material activo de electrodo positivo, se secó y después se laminó para preparar un electrodo positivo.

Se mezclaron un material activo de electrodo negativo (razón en peso de SiO: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 después se añadieron a agua, como disolvente, para preparar una suspensión espesa de material activo de electrodo negativo (contenido en sólidos: el 60 % en peso). Se recubrió una película delgada de cobre (Cu) de aproximadamente 6 μm de grosor, como colector de electrodo negativo, con la suspensión espesa de material activo de electrodo negativo, se secó y después se laminó para preparar un electrodo negativo.

Se preparó un conjunto de electrodos apilando secuencialmente el electrodo positivo, un separador poroso basado en 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 el electrolito para una batería secundaria de litio en la misma para preparar una batería secundaria de litio de tipo bolsa.

25 2. Ejemplo 2

(1) Preparación de electrolito para batería secundaria de litio

Se preparó un electrolito para una batería secundaria de litio añadiendo 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1A, y 0,1 g de TVS, 1 g de LiDFP, 1 g de ESa, 0,2 g de LiBF_4 , y 0,5 g de PS, como otros aditivos, a 96,7 g de un disolvente orgánico (razón en volumen de carbonato de etileno:carbonato de etil-metilo:carbonato de dimetilo = 3:5:2) en el que se disolvió LiPF_6 1,2 M, cuando se preparó el electrolito para una batería secundaria de litio.

35 (2) Preparación de batería secundaria de litio

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque sólo se usó grafito como un material activo de electrodo negativo.

40 [Ejemplos comparativos]

1. Ejemplo comparativo 1

(1) Preparación de electrolito para batería secundaria de litio

Se preparó un electrolito para una batería secundaria de litio sin añadir el compuesto representado por la fórmula 1A, y añadiendo 0,1 g de tetravinilsilano (denominado a continuación en el presente documento "TVS"), 1 g de difluorofosfato de litio (denominado a continuación en el presente documento "LiDFP"), 1 g de sulfato de etileno (denominado a continuación en el presente documento "ESa"), 0,2 g de tetrafluoroborato de litio (denominado a continuación en el presente documento " LiBF_4 "), 6 g de fluorobenceno (denominado a continuación en el presente documento "FB") y 0,5 g de 1,3-propano-sultona (denominada a continuación en el presente documento "PS"), como otros aditivos, a 91,2 g de un disolvente orgánico (razón en volumen de carbonato de etileno:carbonato de etil-metilo = 3:7) en el que se disolvió LiPF_6 1,0 M.

55 (2) Preparación de batería secundaria de litio

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usó el electrolito preparado anteriormente para una batería secundaria de litio.

60 2. Ejemplo comparativo 2

(1) Preparación de electrolito para batería secundaria de litio

Se preparó un electrolito para una batería secundaria de litio sin añadir el compuesto representado por la fórmula 1A, y añadiendo 0,1 g de TVS, 1 g de LiDFP, 1 g de ESa, 0,2 g de LiBF_4 , y 0,5 g de PS, como otros aditivos, a 97,2 g de un disolvente orgánico (razón en volumen de carbonato de etileno:carbonato de etil-metilo:carbonato de

dimetilo = 3:5:2) en el que se disolvió 1,2 M LiPF₆.

(2) Preparación de batería secundaria de litio

- 5 Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 2 excepto porque se usó el electrolito preparado anteriormente para una batería secundaria de litio.

[Ejemplos experimentales]

10 1. Ejemplo experimental 1: Evaluación de la tasa de aumento de la resistencia (%) tras el almacenamiento a alta temperatura (60 °C)

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

15 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, después 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, se realizaron 3 ciclos y, entonces, después de cargar cada batería secundaria de litio hasta un estado de carga (SOC) del 50 %, se calculó la resistencia interna de corriente continua (denominada a continuación en el presente documento "DC-iR") mediante una caída de tensión obtenida en un estado en el que se sometió cada batería secundaria de litio a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos y se definió como resistencia inicial. Se midió la caída de tensión usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A). Después, se recargó cada batería secundaria de litio a una CC de 0,33 C hasta un estado de carga (SOC) del 100 %, después se almacenó a alta temperatura (60 °C) durante 2 semanas, se cargó a una CC de 0,33 C hasta 4,20 V en una condición de corriente constante-tensión constante (CC-CV), 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.

30 A continuación, después de cargarse cada batería secundaria de litio hasta un estado de carga (SOC) del 50 %, se calculó la DC-iR mediante una caída de tensión obtenida en un estado en el que se sometió cada batería secundaria de litio a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos, y se definió como resistencia tras el almacenamiento durante 2 semanas. Se midió la caída de tensión usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

35 Se sustituyeron la resistencia inicial y la resistencia tras el almacenamiento durante 2 semanas medidas respectivamente en la siguiente ecuación 1 para calcular una tasa de aumento de la resistencia (%) y los resultados de lo mismo se presentan en la figura 1.

[Ecuación 1]

40 Tasa de aumento de la resistencia (%) = {(resistencia tras el almacenamiento durante 2 semanas a alta temperatura – resistencia inicial) / resistencia inicial} x 100

45 Haciendo referencia a la figura 1, puede confirmarse que la batería secundaria del ejemplo 1 tenía una tasa de aumento de la resistencia tras el almacenamiento durante 2 semanas a alta temperatura (60 °C) inferior a la batería secundaria del ejemplo comparativo 1.

50 2. Ejemplo experimental 2: Evaluación de la retención de la capacidad (%) tras la carga y descarga a alta temperatura (45 °C)

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

55 A continuación, se cargó cada batería secundaria a una CC de 0,33 C hasta 4,20 V en una condición de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 45 °C, después 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, se realizaron 100 ciclos de la carga y descarga a alta temperatura (45 °C) y después se midieron las capacidades de descarga usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A). Se sustituyeron las capacidades de descarga medidas en la siguiente ecuación 2 para calcular la retención de la capacidad (%) y los resultados de lo mismo se presentan en la figura 2.

[Ecuación 2]

65 Retención de la capacidad (%) = (capacidad de descarga después de 100 ciclos / capacidad de descarga después

de 1 ciclo) x 100

Haciendo referencia a la figura 2, puede confirmarse que la batería secundaria del ejemplo 1 tenía una retención de la capacidad de la batería tras la carga y descarga a alta temperatura superior a la batería secundaria del ejemplo comparativo 1.

3. Ejemplo experimental 3: Evaluación de la tasa de aumento de la resistencia (%) tras la carga y descarga a alta temperatura (45 °C)

Después de activarse cada una de las baterías secundarias preparadas en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 a una corriente constante (CC) de 0,1 C, se realizó la desgasificación.

Después de eso, 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, después 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, se realizaron 3 ciclos y, entonces, después de cargar cada batería secundaria de litio hasta un estado de carga (SOC) del 50 %, se calculó la DC-iR mediante una caída de tensión obtenida en un estado en el que se sometió cada batería secundaria a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos, y se definió la resistencia medida como resistencia inicial. Se midió la caída de tensión usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

Después, se realizaron 50 ciclos, 100 ciclos y 200 ciclos de carga y descarga en las mismas condiciones de carga y descarga que las anteriores a alta temperatura (45 °C). En este caso, después de cargar cada batería secundaria hasta un estado de carga (SOC) del 50 % a 25 °C después de cada uno de los ciclos (50 ciclos, 100 ciclos y 200 ciclos), se calculó la DC-iR mediante una caída de tensión obtenida en un estado en el que se sometió cada batería secundaria a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos. En la figura 3 se ilustra una tasa de aumento de la resistencia (%) calculada sustituyendo la DC-iR en la siguiente ecuación 3. 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 3]

Tasa de aumento de la resistencia (%) = {(resistencia después de n ciclos de carga y descarga – resistencia inicial) / resistencia inicial} x 100

(En la ecuación 3, n es 50, 100 ó 200).

Haciendo referencia a la figura 3, con respecto a la batería secundaria según el ejemplo 1, dado que se formaron películas estables sobre las superficies del electrodo positivo y el electrodo negativo, se suprimió una reacción de descomposición de electrolito adicional aunque se realizaran la carga y descarga durante un tiempo prolongado a una alta temperatura (45 °C) y, por tanto, puede confirmarse que la tasa de aumento de la resistencia fue inferior a la de la batería secundaria del ejemplo comparativo 1.

4. Ejemplo experimental 4: Evaluación de la tasa de aumento de la resistencia (%) y de la retención de la capacidad (%) tras la carga y descarga a alta temperatura (45 °C)

(1) Medición de la tasa de aumento de la resistencia (%)

Después de activarse cada una de las baterías secundarias preparadas en el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 2 a una corriente constante (CC) de 0,1 C, se realizó la desgasificación.

Después de eso, 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, después 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, se realizaron 3 ciclos y, entonces, después de cargar cada batería secundaria hasta un estado de carga (SOC) del 50 %, se calculó la DC-iR mediante una caída de tensión obtenida en un estado en el que se sometió cada batería secundaria a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos, y se definió la resistencia medida como resistencia inicial. Se midió la caída de tensión usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

Entonces, después de realizar 50 ciclos de la carga y descarga en las mismas condiciones de carga y descarga que las anteriores a alta temperatura (45 °C), se cargó cada batería secundaria hasta un estado de carga (SOC) del 50 % a 25 °C, y después se calculó la DC-iR mediante una caída de tensión obtenida en un estado en el que se sometió cada batería secundaria a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos. En la figura 4 (gráfico inferior) se ilustra una tasa de aumento de la resistencia (%) después de 50 ciclos, que se calculó sustituyendo la DC-iR en la siguiente ecuación 4. 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 4]

Tasa de aumento de la resistencia (%) = {(resistencia después de 50 ciclos – resistencia inicial) / resistencia inicial} x 100

5 Haciendo referencia a la figura 4 (gráfico inferior), con respecto a la batería según el ejemplo 2, dado que se formaron películas estables sobre las superficies del electrodo positivo y el electrodo negativo, se suprimió una reacción de descomposición de electrolito adicional aunque se realizaran la carga y descarga durante un tiempo prolongado a una alta temperatura (45 °C) y, por tanto, puede confirmarse que la tasa de aumento de la resistencia fue inferior a la de la batería según el ejemplo comparativo 2.

10 (2) Medición de la retención de la capacidad (%)

Después de activarse cada una de las baterías secundarias 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 a una CC de 0,33 C hasta 4,20 V en una condición de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 25 °C, después 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 a una CC de 0,33 C hasta 4,20 V en una condición de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 45 °C, después 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, mientras se realizaron 50 ciclos de la carga y descarga a alta temperatura (45 °C), se midieron las capacidades de descarga usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A). Se sustituyeron las capacidades de descarga medidas en la siguiente ecuación 4 para calcular la retención de la capacidad (%) y los resultados de lo mismo se presentan en la figura 4 (gráfico superior).

25 [Ecuación 4]

Retención de la capacidad (%) = (capacidad de descarga después de 50 ciclos / capacidad de descarga después de 1 ciclo) x 100

30 Haciendo referencia a la figura 4 (gráfico superior), puede confirmarse que la batería secundaria según el ejemplo 2 tenía una retención de la capacidad superior a la de la batería secundaria del ejemplo comparativo 2.

REIVINDICACIONES

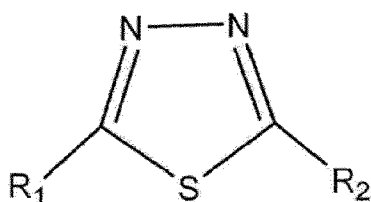
1. Electrolito para una batería secundaria de litio, comprendiendo el electrolito:

una sal de litio;

un disolvente orgánico; y

un compuesto representado por la fórmula 1

[Fórmula 1]

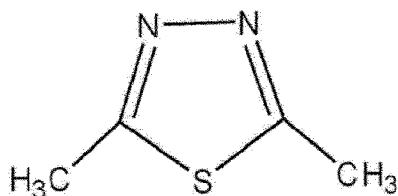


en el que, en la fórmula 1,

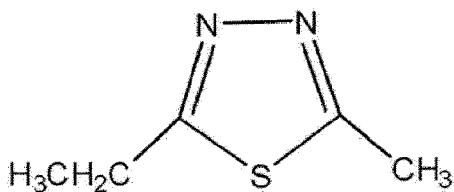
R₁ y R₂ son, cada uno independientemente, un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.

2. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el compuesto representado por la fórmula 1 comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto representado por la fórmula 1A a un compuesto representado por la fórmula 1C

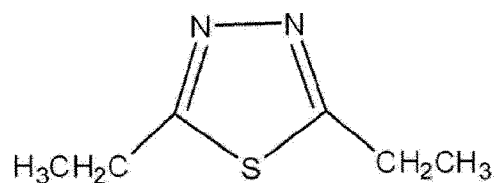
[Fórmula 1A]



[Fórmula 1B]



[Fórmula 1C]



3. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el compuesto representado por la fórmula 1 está presente en una cantidad de 0,1 partes en peso a 10 partes en peso basándose en 100 partes en peso del electrolito para una batería secundaria de litio.

4. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el compuesto representado por la fórmula 1 está presente en una cantidad de 0,1 partes en peso a 5 partes en peso basándose en 100 partes en peso del electrolito para una batería secundaria de litio.
- 5 5. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el compuesto representado por la fórmula 1 está presente en una cantidad de 0,1 partes en peso a 3 partes en peso basándose en 100 partes en peso del electrolito para una batería secundaria de litio.
- 10 6. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que la sal de litio comprende LiPF_6 .
- 15 7. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, que comprende además al menos otro aditivo seleccionado del grupo que consiste en un compuesto basado en carbonato sustituido con halógeno o no sustituido, un compuesto basado en vinil-silano, un compuesto basado en fosfato, un compuesto basado en fosfito, un compuesto basado en sulfito, un compuesto basado en sulfona, un compuesto basado en sulfato, un compuesto basado en sultona, un compuesto basado en benceno sustituido con halógeno, un compuesto basado en nitrilo, un compuesto basado en borato y un compuesto basado en sal de litio.
- 20 8. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 7, en el que el otro aditivo comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en el compuesto basado en vinil-silano, el compuesto basado en fosfato, el compuesto basado en sulfato, el compuesto basado en sultona, el compuesto basado en benceno sustituido con halógeno y el compuesto basado en borato.
- 25 9. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 7, en el que el otro aditivo está presente en una cantidad de 1 parte en peso a 40 partes en peso basándose en 100 partes en peso del electrolito para una batería secundaria de litio.
- 30 10. Batería secundaria de litio, que comprende:
un electrodo positivo;
un electrodo negativo; y
- 35 el electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1.

FIG. 1

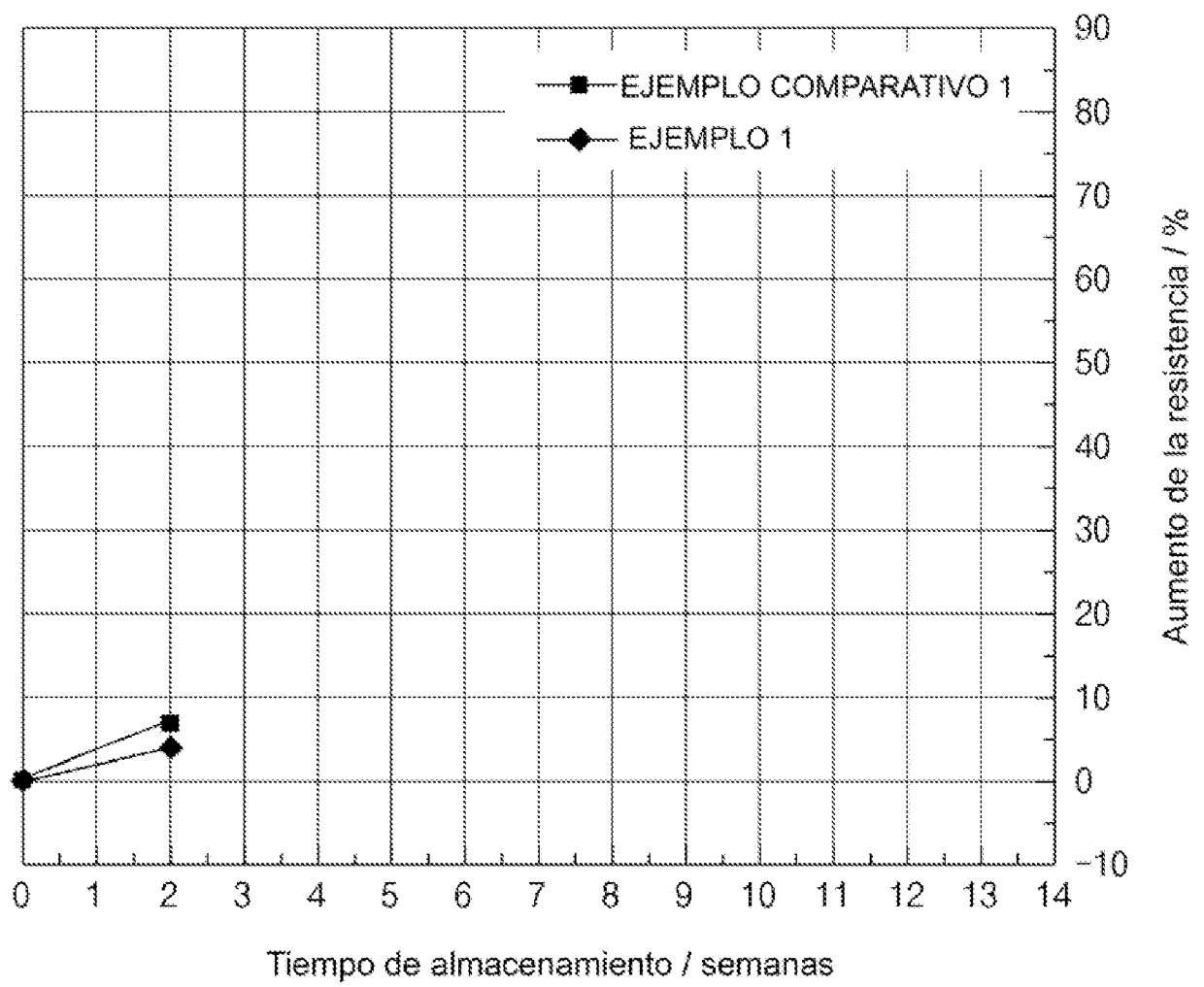


FIG. 2

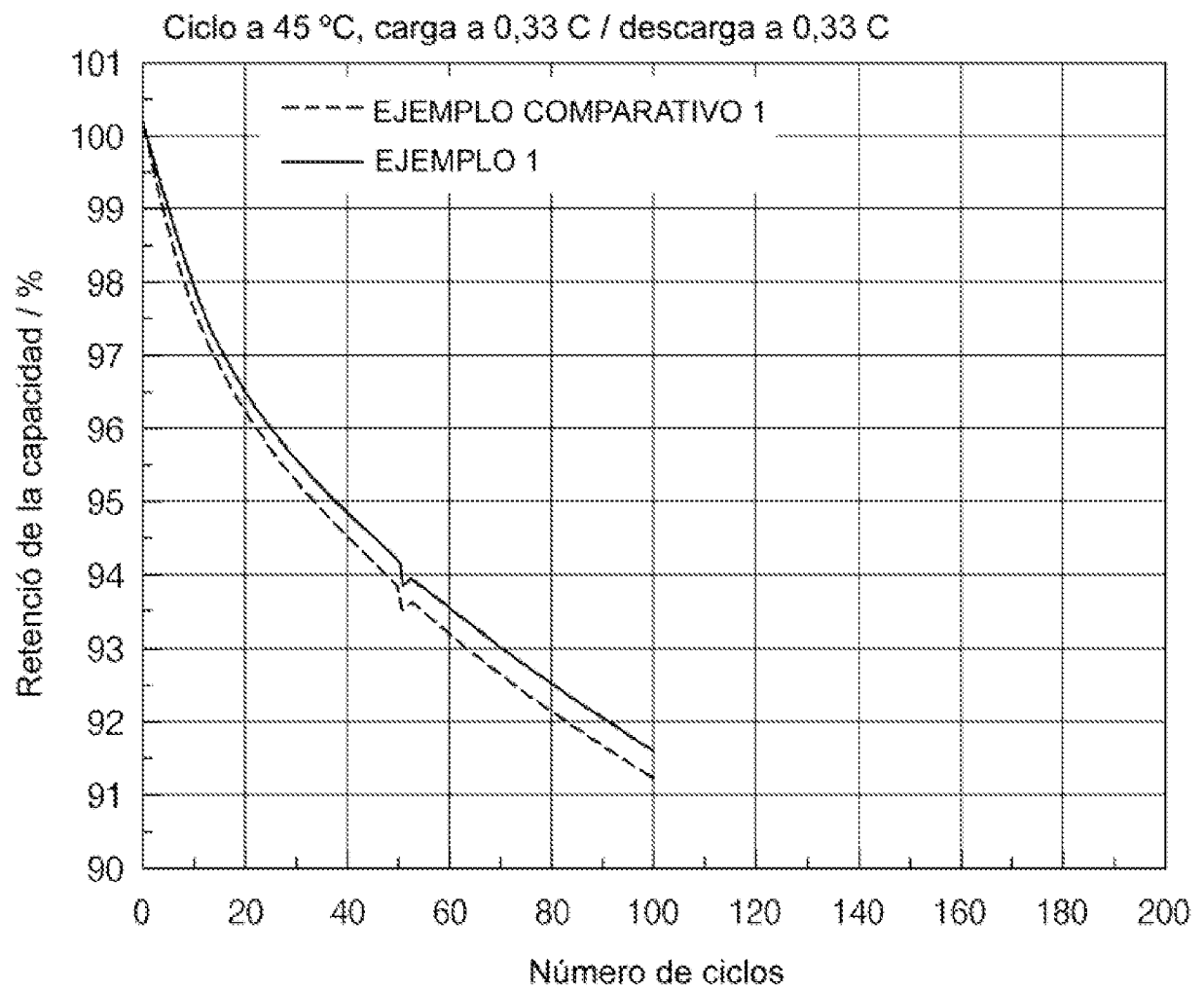


FIG. 3

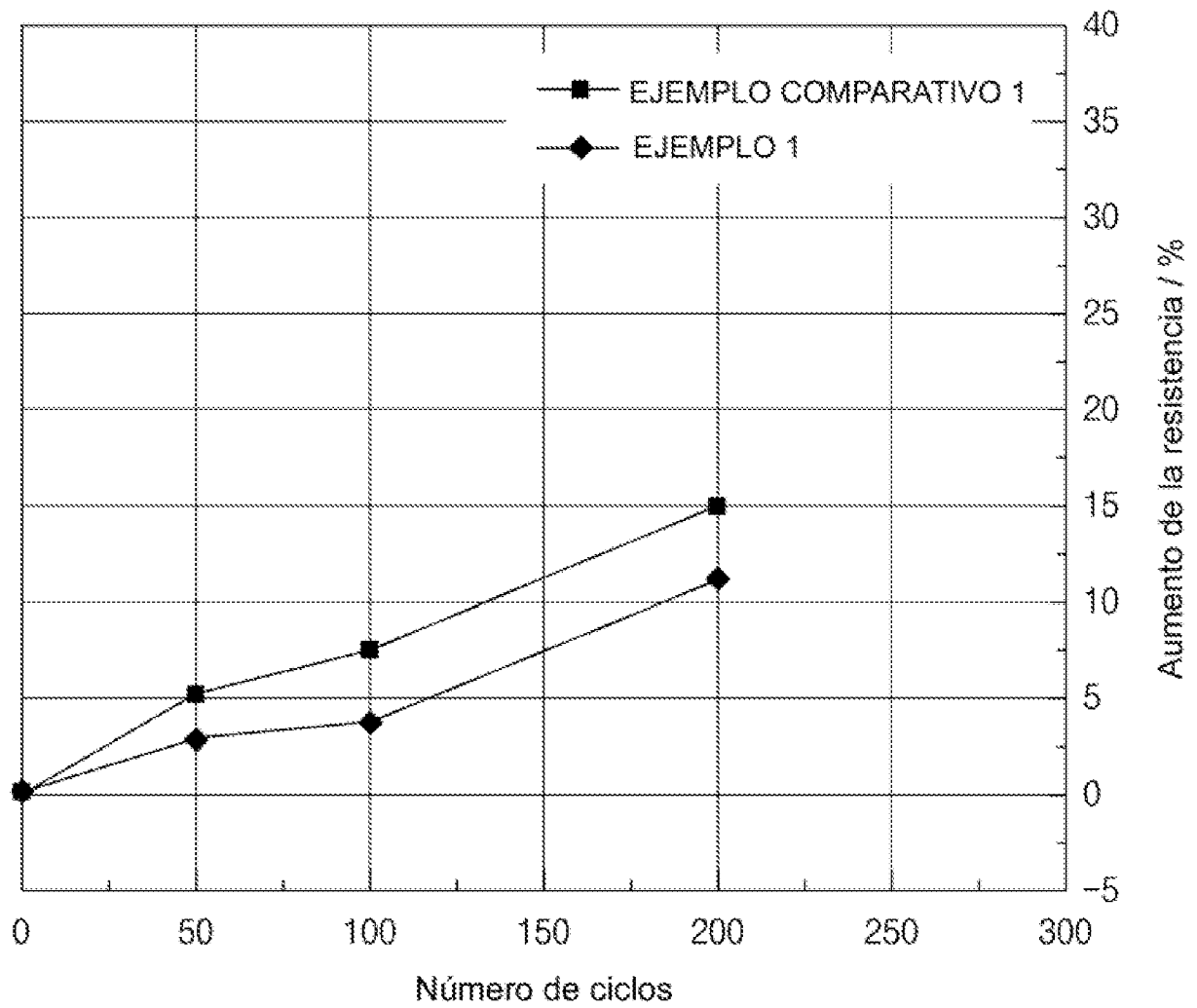


FIG. 4

