

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 991 381**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.10.2021 PCT/KR2021/014194**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.05.2022 WO22097945**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2021 E 21889410 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2024 EP 4170772**

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

30 Prioridad:

03.11.2020 KR 20200144943

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

03.12.2024

73 Titular/es:

**LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.0%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR**

72 Inventor/es:

**YEOM, CHULEUN;
LEE, JUNGMIN y
LEE, CHUL HAENG**

74 Agente/Representante:

QUIRÓS MARÍN, María

ES 2 991 381 T3

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

DESCRIPCIÓN

Electrolito no acuoso para batería secundaria de litio, y batería secundaria de litio que comprende el mismo

5 **[Campo técnico]**

La presente solicitud reivindica el beneficio de prioridad basado en la solicitud de patente coreana n.º 10-2020-0144943 presentada el 3 de noviembre de 2020.

10 La presente invención se refiere a una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que puede lograr una mejora de la vida útil y una carga/descarga de alta tasa a través de la supresión continua de la descomposición de la disolución de electrolito formando una película estable sobre el electrodo positivo/negativo a alta tensión, y a una batería secundaria de litio que comprende la misma.

15 **[Antecedentes de la técnica]**

Recientemente, los dispositivos electrónicos móviles se han distribuido ampliamente y, por consiguiente, con la rápida miniaturización, reducción de peso, y adelgazamiento de estos dispositivos electrónicos móviles, existe una fuerte demanda para que una batería que sea la fuente de alimentación sea pequeña y ligera, y también para el desarrollo de una batería secundaria que pueda cargarse/descargarse durante mucho tiempo y que tenga excelentes características de alta tasa.

20 Una batería de litio, específicamente, una batería de iones de litio (LIB) es una batería capaz de satisfacer mejor estas necesidades, y tiene una alta densidad de energía y es fácil de diseñar, por lo que se adopta como una fuente de alimentación para muchos dispositivos portátiles. Recientemente, dado que la batería de iones de litio se ha adoptado como fuente de alimentación para vehículos eléctricos o almacenamiento de energía además de pequeños dispositivos electrónicos tales como dispositivos informáticos portátiles, existe un aumento en la investigación para mantener un excelente rendimiento no solo a temperatura ambiente sino también en entornos externos más duros tales como entornos de alta o baja temperatura.

25 Por otro lado, las baterías secundarias de litio están compuestas principalmente por electrodos negativos y positivos capaces de intercalar y desintercalar iones de litio, y una disolución de electrolito no acuoso en la que se disuelven sales de litio tales como LiPF_6 y LiBF_4 en una cantidad apropiada en un disolvente orgánico mixto a base de carbonato.

30 En la batería secundaria de litio, a medida que avanza la carga/descarga, el material activo de electrodo positivo se colapsa estructuralmente y los iones metálicos se lixivian de la superficie del electrodo positivo. Los iones metálicos lixiviados se electrodepositan sobre el electrodo negativo y deterioran el electrodo negativo. Este fenómeno de deterioro tiende a acelerarse cuando el potencial del electrodo positivo aumenta o la batería se expone a altas temperaturas.

35 Para resolver estos problemas, se ha propuesto un método de adición de compuestos capaces de formar una película protectora, es decir, la película SEI sobre la superficie del electrodo negativo, a una disolución de electrolito no acuoso. Sin embargo, dado que se producen otros efectos secundarios debido a los compuestos añadidos a la disolución de electrolito, puede haber otro problema de que se reduzca el rendimiento general de la batería secundaria.

40 Por tanto, existe una demanda continua para el desarrollo de una disolución de electrolito no acuoso que contenga un aditivo capaz de mejorar el rendimiento y la estabilidad de una batería al tiempo que se minimizan los efectos secundarios.

45 Además, en una batería secundaria de litio, existe la desventaja de que se produce un fenómeno de baja tensión (caída de tensión) debido a sustancias extrañas contenidas en las materias primas o mezcladas en el procedimiento, y este fenómeno se agrava por un diminuto cortocircuito en la batería, y por tanto se detiene el funcionamiento de la celda. Esta desventaja es un defecto en la etapa final del procedimiento de fabricación, por lo que la pérdida es grande. El documento de patente 4 divulga una disolución de electrolito no acuoso que comprende un grupo propano-sultona.

50 **[Documentos de la técnica anterior]**

60 **[Documentos de patente]**

(Documento de patente 1) Publicación de patente japonesa n.º 2001-256995

65 (Documento de patente 2) Patente estadounidense n.º 7.033.707

(Documento de patente 3) Publicación de patente japonesa n.º 2003-059529

(Documento de patente 4) Documento JP 2019 179638 A

5 **[Divulgación]**

[Problema técnico]

10 Con el fin de resolver los problemas convencionales, la presente invención pretende proporcionar una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio capaz de suprimir los efectos secundarios provocados por materiales metálicos extraños dentro de la batería, mientras se forma una película estable sobre la superficie de un electrodo, mediante la incorporación de una sal de litio que contiene un anión que tiene un grupo sulfona-imida y un grupo propano-sultona o un grupo sulfato de etileno como aditivo a la disolución de electrolito no acuoso para la batería secundaria de litio, y una batería secundaria de litio que incluye la misma.

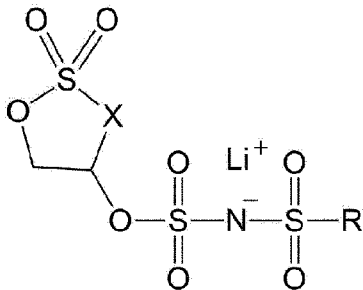
15 Además, la presente invención pretende proporcionar una batería secundaria de litio que tiene excelente carga/descarga de alta tasa formando una película estable sobre la superficie del electrodo, y fijando así aniones que impiden el transporte de litio a la película del electrodo para reducir la resistencia de la película, y mejorar la tasa de transporte de los iones de litio.

20 **[Solución técnica]**

25 Con el fin de lograr los objetos anteriores, la presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que comprende una sal de electrolito, un disolvente orgánico y un aditivo, en la que el aditivo es una sal de litio que contiene un anión que tiene un grupo sulfona-imida y un grupo propano-sultona o un grupo sulfato de etileno.

30 Además, la presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria, en la que el aditivo es una sal de litio representada por la fórmula química 1 a continuación:

[Fórmula química 1]



35 en la que,

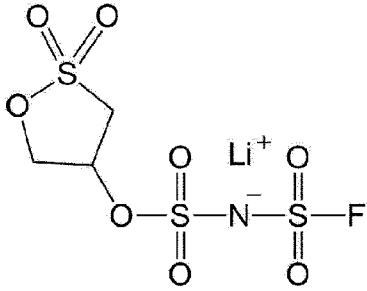
X es CH₂ u O, y

40 R es hidrógeno, flúor, o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono sustituido con flúor.

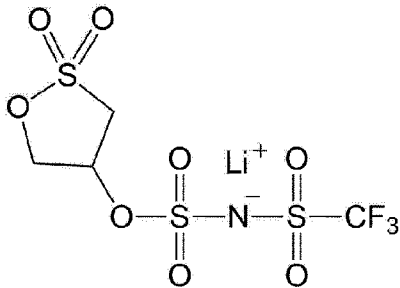
Además, la presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, en la que, en la fórmula química 1, R es F o CF₃.

45 Además, la presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, en la que la fórmula química 1 está representada por una cualquiera de las fórmulas químicas A a D a continuación:

[Fórmula química A]

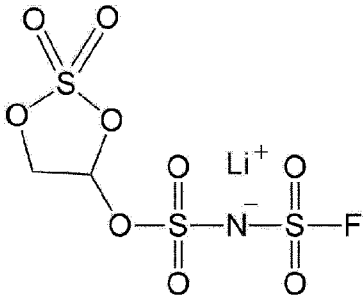


[Fórmula química B]



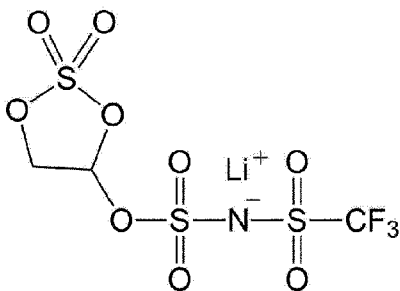
5

[Fórmula química C]



10

[Fórmula química D]



15 Además, la presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, en la que el aditivo está contenido en una cantidad del 0,01 % en peso al 10 % en peso basado en el peso total.

20 Además, la presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, en la que la sal de electrolito se selecciona del grupo que consiste en LiCl, LiBr, LiI, LiBF₄, LiClO₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiAlCl₄, LiAlO₄, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCH₃CO₂, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiCH₃SO₃, LiFSI (bis(fluorosulfonyl)imiduro de litio, LiN(SO₂F)₂), LiBETI (bis(perfluoroetanosulfonyl)imiduro de litio, LiN(SO₂CF₂CF₃)₂) y LiTFSI (bis(trifluorometanosulfonyl)imiduro de litio, LiN(SO₂CF₃)₂).

25 Además, la presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, en la que la concentración de la sal de electrolito es de 0,1 M a 3 M.

Además, la presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de

litio, en la que el disolvente orgánico incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en éteres, ésteres, amidas, carbonatos lineales, y carbonatos cíclicos.

5 Además, la presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, en la que la batería secundaria de litio tiene una tensión de funcionamiento de 4,0 V o más.

10 Además, la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo y la disolución de electrolito no acuoso para la batería secundaria de litio.

[Efectos ventajosos]

15 La disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio según la presente invención muestra el efecto de formar una película estable en la forma en la que se fijan los iones, sobre la superficie del electrodo al contener una sal de litio que incluye un anión que tiene un grupo sulfona-imida y un grupo propano-sulfona o un grupo sulfato de etileno como aditivo.

20 Además, la batería secundaria de litio que contiene la disolución de electrolito no acuoso para la batería secundaria de litio según la presente invención muestra mejora de la vida útil y excelentes características de carga/descarga a través de la supresión continua de la descomposición de la disolución de electrolito formando una película estable sobre la superficie del electrodo incluso a alta tensión.

[Descripción de los dibujos]

25 La figura 1 es un diagrama esquemático que muestra la formación y el mecanismo de funcionamiento de una película de electrodo (interfase de electrolito sólido, SEI) mediante el aditivo de la presente invención.

30 La figura 2 es un esquema de reacción que muestra el mecanismo de descomposición reductora del aditivo según el ejemplo 1 de la presente invención. A partir de esto, puede confirmarse que los radicales y aniones generados a través del mecanismo anterior pueden reaccionar adicionalmente con un disolvente o aditivo para formar una película polimérica.

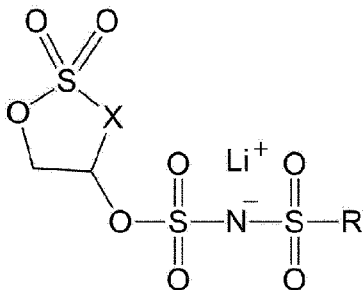
[Mejor modo]

35 Las realizaciones proporcionadas según la presente invención pueden lograrse todas mediante la siguiente descripción. Debe entenderse que ha de entenderse que la siguiente descripción describe realizaciones preferidas de la presente invención, y la presente invención no se limita necesariamente a las mismas.

40 La presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que comprende una sal de electrolito, un disolvente orgánico y un aditivo, en la que el aditivo es una sal de litio que contiene un anión que tiene un grupo sulfona-imida y un grupo propano-sulfona o un grupo sulfato de etileno.

45 La sal de litio que contiene un anión que tiene un grupo sulfona-imida y un grupo propano-sulfona o un grupo sulfato de etileno como aditivo puede ser una sal de litio representada por la fórmula química 1 a continuación:

[Fórmula química 1]



50 en la que,

X es CH₂ u O, y

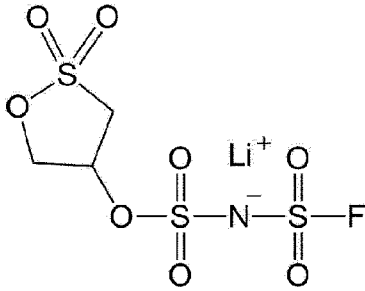
55 R es hidrógeno, flúor, o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono sustituido con flúor.

Además, en la fórmula química 1, R anterior puede ser flúor o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono

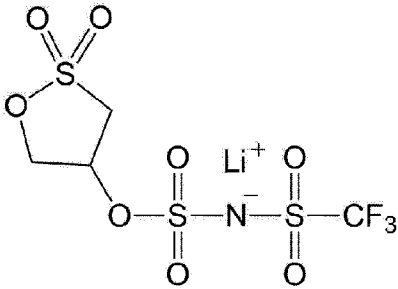
sustituido con flúor, preferiblemente un grupo fluoro (-F) o un grupo trifluorometilo (-CF₃), más preferiblemente un grupo fluoro (-F).

Además, la sal de litio representada por la fórmula química 1 puede ser más preferiblemente una cualquiera de las sales de litio representadas por una cualquiera de la fórmula química A a la fórmula química D a continuación:

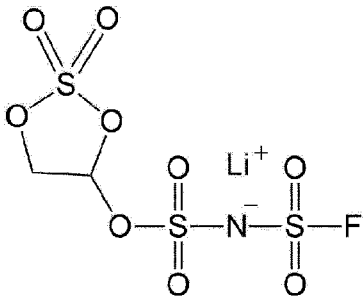
[Fórmula química A]



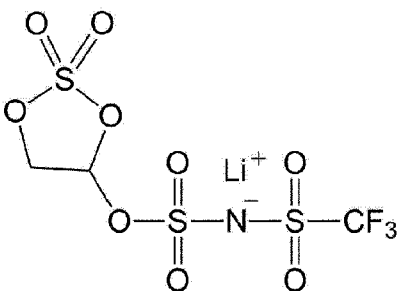
[Fórmula química B]



[Fórmula química C]



[Fórmula química D]



La disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio de la presente invención puede formar una película estable en la forma en la que se fijan los iones sobre la superficie del electrodo, mediante la incorporación de una sal de litio que contiene un anión que tiene un grupo sulfona-imida y un grupo propano-sulfona o un grupo sulfato de etileno como aditivo. Por este motivo, la batería secundaria de litio que contiene el aditivo forma una película estable sobre la superficie del electrodo incluso a alta tensión, mejorando de ese modo la vida útil a través

de la supresión continua de la descomposición de la disolución de electrolito y mostrando excelentes características de carga/descarga.

5 Además, la disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio de la presente invención puede comprender además un aditivo seleccionado del grupo que consiste en difluoro-oxalato-borato de litio (LiFOB), bis-(oxalato)borato de litio (LiB(C₂O₄)₂, LiBOB), carbonato de fluoroetileno (FEC), carbonato de vinileno (VC), carbonato de viniltileno (VEC), divinilsulfona, sulfito de etileno, sulfito de propileno, sulfonato de dialilo, etano-sultona, propano-sultona (PS), butano-sultona, eteno-sultona, buteno-sultona y propeno-sultona (PRS).

10 Además, el contenido de la sal de litio que contiene un anión que tiene un grupo sulfona-imida y un grupo propano-sulfona o un grupo sulfato de etileno puede ser del 0,01 % en peso al 10 % en peso, preferiblemente del 0,01 % en peso al 5 % en peso, más preferiblemente del 0,1 % en peso al 3 % en peso, basado en el peso total de la disolución de electrolito. Si el contenido de la sal de litio es menor que el intervalo anterior, el efecto de formación y estabilización de una película (interfase de electrolito sólido, SEI) sobre la superficie del electrodo es insignificante.
15 Si el contenido de la sal de litio supera el intervalo anterior, puede haber un problema en el sentido de que se aumenta la resistencia debido al aditivo en exceso. Por tanto, el contenido de la sal de litio satisface preferiblemente el intervalo anterior.

20 La disolución de electrolito no acuoso para la batería secundaria de litio de la presente invención puede contener una sal de electrolito, y la sal de litio puede comprender al menos un seleccionado del grupo que consiste en LiCl, LiBr, LiI, LiBF₄, LiClO₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiAlCl₄, LiAlO₄, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCH₃CO₂, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiCH₃SO₃, LiFSI (bis(fluorosulfonil)imiduro de litio, LiN(SO₂F)₂), LiBETI (bis(perfluoroetanosulfonil)imiduro de litio, LiN(SO₂CF₂CF₃)₂) y LiTFSI (bis(trifluorometanosulfonil)imiduro de litio, LiN(SO₂CF₃)₂).

25 La concentración de la sal de electrolito puede ser de 0,1 M a 3,0 M, preferiblemente de 0,5 M a 2,5 M, y más preferiblemente de 0,8 M a 2,0 M. Si la concentración de la sal de electrolito es menor de 0,1 M, la conductividad de la disolución de electrolito disminuye, y el rendimiento de la disolución de electrolito se deteriora. Si la concentración de la sal de electrolito es mayor de 3,0 M, existe el problema de que la viscosidad de la disolución de electrolito aumenta y la movilidad de los iones de litio disminuye. Por tanto, la concentración de la sal de electrolito satisface preferentemente el intervalo anterior. La sal de electrolito actúa como una fuente de iones de litio en la batería para permitir el funcionamiento de una batería secundaria de litio básica.
30

35 Además, como la sal de electrolito de la disolución de electrolito no acuoso para la batería secundaria de litio de la presente invención, puede mezclarse y usarse una sal de imiduro de litio y una sal de litio distinta de la sal de imiduro de litio.

40 La sal de imiduro de litio puede ser al menos una seleccionada del grupo que consiste en LiFSI (bis(fluorosulfonil)imiduro de litio, LiN(SO₂F)₂), LiBETI (bis(perfluoroetanosulfonil)imiduro de litio, LiN(SO₂CF₂CF₃)₂) y LiTFSI (bis(trifluorometanosulfonil)imiduro de litio, LiN(SO₂CF₃)₂), y la sal de litio distinta de la sal de imiduro de litio puede ser al menos una seleccionada del grupo que consiste en LiCl, LiBr, LiI, LiBF₄, LiClO₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiAlCl₄, LiAlO₄, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCH₃CO₂, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, y LiCH₃SO₃.

45 Además, la razón molar de la sal de imiduro de litio con respecto a una sal de litio distinta de la sal de imiduro de litio puede ser de 1:1 a 7:1, preferiblemente de 1:1 a 6:1, más preferiblemente de 1:1 a 4:1. La sal de imiduro de litio y la sal de litio distinta de la sal de imiduro de litio pueden formar de manera estable una película que puede suprimir la corrosión del colector de corriente al tiempo que suprime la reacción secundaria de la disolución de electrolito al satisfacer la razón molar.

50 La disolución de electrolito no acuoso para la batería secundaria de litio de la presente invención puede incluir un disolvente orgánico, y el disolvente orgánico es un disolvente comúnmente usado en baterías secundarias de litio, y por ejemplo, puede usarse un compuesto de éter, un compuesto de éster (acetatos, propionatos), un compuesto de amida, un carbonato lineal, o un compuesto de carbonato cíclico, solos o en combinación de dos o más.

55 Entre los compuestos enumerados anteriormente, puede usarse preferiblemente una mezcla de carbonatos lineales y carbonatos cíclicos como disolvente orgánico. Si la mezcla del carbonato lineal y el carbonato cíclico se usa como disolvente orgánico, puede facilitarse la disociación y el movimiento de la sal de litio. En este caso, el compuesto a base de carbonato cíclico y el compuesto a base de carbonato lineal se mezclan en una razón en volumen de 1:9 a 6:4, preferiblemente de 1:9 a 4:6, más preferiblemente de 2:8 a 4:6.

60 Por otro lado, el compuesto de carbonato lineal puede ser, como ejemplo específico, un compuesto seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo (DPC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de metilpropilo (MPC) y carbonato de etilpropilo (EPC) o una mezcla de al menos dos o más de los mismos, pero no se limita a los mismos.

65 Además, el compuesto de carbonato cíclico puede ser, como ejemplo específico, un 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 al menos dos o más de los mismos.

La batería secundaria de litio de la presente invención puede tener una tensión de funcionamiento de 4,0 V o más, preferentemente de 4,2 V o más, y más preferentemente de 4,25 V o más. Si la tensión de funcionamiento de la batería secundaria de litio es menor de 4,0 V, la diferencia según la adición del aditivo de la presente invención no es grande. Sin embargo, en una batería secundaria de litio que tiene una tensión de funcionamiento de 4,0 V o superior, aparece el efecto de aumentar rápidamente las características de almacenamiento a alta temperatura y vida útil según la adición del aditivo.

Batería secundaria de litio

A continuación en el presente documento, se describirá la batería secundaria de litio según la presente invención.

La batería secundaria de litio de la presente invención comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador, y una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio. Más específicamente, la batería secundaria de litio de la presente invención comprende al menos un electrodo positivo, al menos un electrodo negativo, y un separador que puede interponerse selectivamente entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y la disolución de electrolito no acuoso para la batería secundaria de litio. En este momento, dado que la disolución de electrolito no acuoso para la batería secundaria de litio es igual que en la descripción anterior, se omitirá una descripción detallada de la misma.

(1) Electrodo positivo

El electrodo positivo puede prepararse recubriendo con una suspensión de un material activo de electrodo positivo que comprende un material activo de electrodo positivo, un aglutinante para electrodo, un material eléctricamente conductor para electrodo, y un disolvente, el colector de corriente de electrodo positivo.

El colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad eléctrica sin provocar cambios químicos en la batería. Por ejemplo, como colector de corriente de electrodo positivo puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado; o aluminio o acero inoxidable tratado en superficie con carbono, níquel, titanio, plata o similares. En este momento, el colector de corriente de electrodo positivo puede formar finas irregularidades sobre la superficie para reforzar la fuerza de unión del material activo de electrodo positivo, y puede usarse en diversas formas tales como película, hoja, lámina, red, cuerpo poroso, espuma, material textil no tejido y similares.

El material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de intercalar y desintercalar litio de manera reversible, y específicamente, puede comprender óxido metálico compuesto de litio que comprende litio y al menos un metal tal como cobalto, manganeso, níquel o aluminio. Más específicamente, el óxido metálico compuesto de litio puede ser un óxido a base de litio y manganeso (por ejemplo, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , etc.), óxido a base de litio y cobalto (por ejemplo, LiCoO_2 , etc.), óxido a base de litio y níquel (por ejemplo, LiNiO_2 , etc.), óxido a base de litio, níquel y manganeso (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-Y_1}\text{Mn}_{Y_1}\text{O}_2$ (en la que $0 < Y_1 < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z_1}\text{Ni}_{Z_1}\text{O}_4$ (en la que $0 < Z_1 < 2$) etc.), óxido a base de litio, níquel y cobalto (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-Y_2}\text{Co}_{Y_2}\text{O}_2$ (en la que $0 < Y_2 < 1$) etc.), óxido a base de litio, manganeso y cobalto (por ejemplo, $\text{LiCo}_{1-Y_3}\text{Mn}_{Y_3}\text{O}_2$ (en la que $0 < Y_3 < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z_2}\text{Co}_{Z_2}\text{O}_4$ (en la que $0 < Z_2 < 2$) etc.), óxido a base de litio, níquel, manganeso y cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{p_1}\text{Co}_{q_1}\text{Mn}_{r_1})\text{O}_2$ (en la que $0 < p_1 < 1$, $0 < q_1 < 1$, $0 < r_1 < 1$, $p_1 + q_1 + r_1 = 1$) o $\text{Li}(\text{Ni}_{p_2}\text{Co}_{q_2}\text{Mn}_{r_2})\text{O}_4$ (en la que $0 < p_2 < 2$, $0 < q_2 < 2$, $0 < r_2 < 2$, $p_2 + q_2 + r_2 = 2$) etc.), u óxido de litio, níquel, cobalto y metal de transición (M) (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{p_3}\text{Co}_{q_3}\text{Mn}_{r_3}\text{M}_{s_1})\text{O}_2$ (en la que M se selecciona del grupo que consiste en Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg y Mo, p_3 , q_3 , r_3 y s_1 es la fracción atómica de cada elemento independiente, en la que $0 < p_3 < 1$, $0 < q_3 < 1$, $0 < r_3 < 1$, $0 < s_1 < 1$, y $p_3 + q_3 + r_3 + s_1 = 1$) etc.), y puede estar comprendido uno o dos o más de estos compuestos.

Entre estos, cuando se considera que pueden aumentarse las características de capacidad y la estabilidad de la batería, el óxido metálico compuesto de litio puede ser LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , óxido de litio, níquel, manganeso y 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 $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$, etc.), u óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio (por ejemplo, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, etc.), y cuando se considera el notable efecto de mejora según el control del tipo y la razón de contenido de los elementos elementales que forman el óxido metálico compuesto de litio, el óxido metálico compuesto de litio puede ser $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,7}\text{Mn}_{0,15}\text{Co}_{0,15})\text{O}_2$ o $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$, y puede usarse uno cualquiera o una mezcla de dos o más de estos.

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

El material eléctricamente conductor para el electrodo es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad del material activo de electrodo positivo. El material eléctricamente conductor para el electrodo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos en la batería, y por ejemplo pueden usarse grafito; 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 eléctricamente conductoras tales como fibras de carbono y fibras metálicas; polvos metálicos tales como fluoruro de carbono, aluminio y polvo de níquel; fibras cortas eléctricamente conductores tales como de óxido de cinc y titanato de potasio; óxidos metálicos eléctricamente conductores tales como óxido de titanio; materiales eléctricamente conductores tales como derivados de polifenileno, etc. Los ejemplos específicos de materiales eléctricamente conductores disponibles comercialmente pueden incluir series de negro de acetileno de productos de Chevron Chemical Company o negro de Denka (Denka Singapore Private Limited), productos de Gulf Oil Company, negro de Ketjen, series EC (productos de Armac Company), Vulcan XC-72 (productos de Cabot Company) y Super P (productos de Timcal Company).

El disolvente puede comprender un disolvente orgánico tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP), y puede usarse en una cantidad para lograr una viscosidad deseable cuando comprende el material activo de electrodo positivo, y opcionalmente el aglutinante para el electrodo positivo, el material eléctricamente conductor de electrodo positivo, y similares.

(2) Electrodo negativo

Además, el electrodo negativo puede prepararse recubriendo con una suspensión de un material activo de electrodo negativo que comprende un material activo de electrodo negativo, un aglutinante para un electrodo, un material eléctricamente conductor para un electrodo, y un disolvente, un colector de corriente de electrodo negativo. Mientras tanto, como el electrodo negativo, puede usarse un colector de corriente de electrodo negativo de metal en sí mismo como electrodo.

Este colector de corriente de electrodo negativo es no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad eléctrica sin provocar cambios químicos en la batería, y por ejemplo, como el colector de corriente de electrodo negativo puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado; cobre o acero inoxidable cuya superficie se trata con carbono, níquel, titanio, plata o similares; aleación de aluminio-cadmio o similares. Además, al igual que con el colector de corriente de electrodo positivo, el colector de corriente de electrodo negativo puede reforzarse en cuanto a la fuerza de unión con el material activo de electrodo negativo mediante la formación de finas irregularidades sobre la superficie, y puede usarse en diversas formas tales como película, hoja, lámina, red, cuerpo poroso, espuma, material textil no tejido y similares.

El material activo de electrodo negativo puede ser al menos un material activo de electrodo negativos seleccionado del grupo que consiste en grafito natural, grafito artificial, materiales carbonosos; óxido compuesto de titanio que contiene litio (LTO), metales (Me) de Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni, o Fe; aleaciones compuestas por los metales (Me) anteriores; óxidos (MeO_x) de los metales (Me) anteriores; y un material compuesto de los metales (Me) anteriores y carbono.

Dado que el aglutinante para el electrodo, el material eléctricamente conductor para el electrodo, y el disolvente son iguales que los descritos anteriormente, se omitirá una descripción detallada de los mismos.

(3) Separador

Como separador, puede usarse una película polimérica porosa convencional usada convencionalmente como separador, por ejemplo, una película polimérica porosa realizada de un polímero a base de poliolefina tal como homopolímero de etileno, homopolímero de propileno, copolímero de etileno/buteno, copolímero de etileno/hexeno y copolímero de etileno/metacrilato puede usarse sola o pueden laminarse y usarse, o puede usarse un material textil no tejido poroso convencional, por ejemplo, un material textil no tejido realizado de fibras de vidrio de alto punto de fusión, fibras de poli(tereftalato de etileno) o similares, pero no se limita a los mismos.

A continuación en el presente documento, se presentan ejemplos preferidos para ayudar a entender la presente invención, pero los siguientes ejemplos se facilitan sólo para hacer que la presente invención sea más fácil de entender, y la presente invención no se limita a los mismos.

Ejemplo

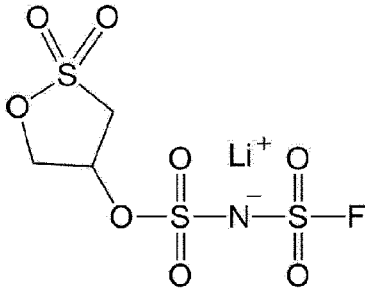
1. Ejemplo 1

(1) Preparación de disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio

Se mezclaron carbonato de etileno (EC) : carbonato de etilmetilo (EMC) en una razón en volumen de 30:70, y después se disolvió LiPF₆ (hexafluorofosfato de litio) hasta una concentración de 1,0 M para preparar un disolvente orgánico no acuoso y luego se añadió LiN(FSO₂)₂ (bis(fluorosulfonil)imiduro de litio LiFSI) en una cantidad del 0,3 %

en peso. Se añadió 1 g de sal de litio representada por la fórmula química A a continuación como aditivo a 99 g del disolvente orgánico no acuoso para preparar una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio:

5 [Fórmula química A]



10 (2) Fabricación de la batería secundaria de litio

Se mezclaron un material activo de electrodo positivo ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$; NCM622), negro de carbono como material eléctricamente conductor, y poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) como aglutinante en una razón en peso de 94:3:3, y luego se añadió la mezcla a N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente para preparar una suspensión de material activo de electrodo positivo. La suspensión del material activo de electrodo positivo se aplicó a una película fina de aluminio (Al) que es un colector de corriente de electrodo positivo que tiene un grosor de aproximadamente 20 μm , se secó para preparar un electrodo positivo, y luego se realizó prensado con rodillo para preparar un electrodo positivo.

Se mezclaron grafito como material activo de electrodo negativo, poli(difluoruro de vinilideno) (PVDF) como aglutinante, y negro de carbono como material eléctricamente conductor en una razón en peso de 95:2:3, y luego se añadió la mezcla a N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente para preparar una suspensión de material activo de electrodo negativo. La suspensión del material activo de electrodo negativo se aplicó a una película fina de cobre (Cu) que es un colector de corriente de electrodo negativo que tiene un grosor de 10 μm , se secó para preparar un electrodo negativo, y luego se realizó prensado con rodillo para preparar un electrodo negativo.

El electrodo positivo, el electrodo negativo, y un separador que consistía en polipropileno/polietileno/polipropileno (PP/PE/PP) se apilaron en el orden de electrodo positivo/separador/electrodo negativo, y la estructura apilada se colocó en una carcasa de batería de tipo bolsa, y luego se inyectó la disolución de electrolito no acuoso para la batería secundaria de litio para preparar una batería secundaria de litio.

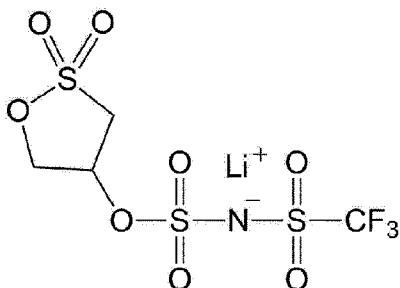
30 2. Ejemplo 2

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que se añadieron 3 g de la sal de litio representada por la fórmula química A como aditivo a 97 g del disolvente orgánico no acuoso.

35 3. Ejemplo 3

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio de la misma manera que en ejemplo 1, excepto en que como aditivo, se añadió 1 g de la sal de litio representada por la fórmula química B a continuación en lugar de 1 g de la sal de litio representada por la fórmula química A:

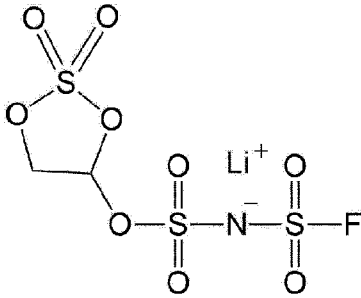
45 [Fórmula química B]



4. Ejemplo 4

5 Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio de la misma manera que en ejemplo 1, excepto en que como aditivo, se añadió 1 g de la sal de litio representada por la fórmula química C a continuación en lugar de 1 g de la sal de litio representada por la fórmula química A:

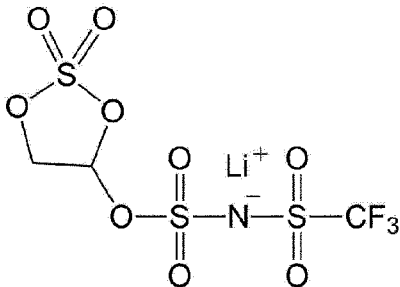
10 [Fórmula química C]



5. Ejemplo 5

15 Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio de la misma manera que en ejemplo 1, excepto en que como aditivo, se añadió 1 g de la sal de litio representada por la fórmula química D a continuación en lugar de 1 g de la sal de litio representada por la fórmula química A:

20 [Fórmula química D]



Ejemplo comparativo

25 1. Ejemplo comparativo 1

30 Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio de la misma manera que en ejemplo 1, excepto en que cuando se preparó la disolución de electrolito para la batería secundaria de litio, no se usó la sal de litio representada por la fórmula química A como aditivo.

2. Ejemplo comparativo 2

35 Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio de la misma manera que en ejemplo 1, excepto en que como aditivo, se añadieron 15 g de la sal de litio representada por la fórmula química A.

3. Ejemplo comparativo 3

40 Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio de la misma manera que en ejemplo 1, excepto en que como aditivo, se añadió 1 g de 1,3-propano-sultona en lugar de 1 g de la sal de litio representada por la fórmula química A.

4. Ejemplo comparativo 4

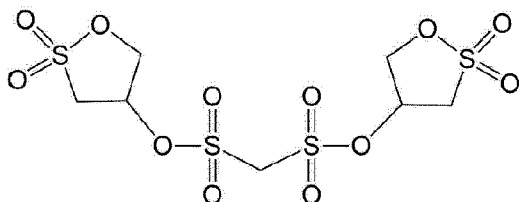
45 Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio y una batería secundaria

de litio de la misma manera que en ejemplo 1, excepto en que como aditivo, se añadió 1 g de sulfato de etileno en lugar de 1 g de la sal de litio representada por la fórmula química A.

5. Ejemplo comparativo 5

5 Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio de la misma manera que en ejemplo 1, excepto en que como aditivo, se añadió 1 g del compuesto comparativo (a) a continuación en lugar de 1 g de la sal de litio representada por la fórmula química A:

10 [Compuesto comparativo a]



15 Los componentes y contenidos de los aditivos usados en los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 5 se muestran en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1:

	Tipo de aditivo	Content de aditivo (% en peso)
Ejemplo 1	Fórmula química A	1
Ejemplo 2	Fórmula química A	3
Ejemplo 3	Fórmula química B	1
Ejemplo 4	Fórmula química C	1
Ejemplo 5	Fórmula química D	1
Ejemplo comparativo 1	-	0
Ejemplo comparativo 2	Fórmula química A	15
Ejemplo comparativo 3	1,3-propano-sultona	1
Ejemplo comparativo 4	sulfato de etileno	1
Ejemplo comparativo 5	Compuesto comparativo (a)	1

20 Ejemplo experimental

1. Ejemplo experimental 1: Evaluación de las características de capacidad

25 Las baterías secundarias de litio de los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 5 se cargaron a temperatura ambiente en condiciones de corriente constante/tensión constante (CC/CV) de 0,33 C/4,25 V hasta 4,25 V/0,05 C mA, y se descargaron en condiciones de corriente constante (CC) de 0,33 C hasta 3V para medir la capacidad de descarga inicial.

30 A continuación, las baterías secundarias de litio se cargaron hasta 4,25 V/0,05 C mA en condiciones de corriente constante/tensión constante (CC/CV) de 0,33 C/4,25 V a temperatura ambiente, se descargaron hasta 3 V en condiciones de corriente constante (CC) de 0,33 C; se repitió este procedimiento 300 veces para medir la capacidad de descarga. La capacidad de descarga en este momento se definió como la capacidad de descarga final. En la tabla 2 se muestra a continuación la tasa de retención de capacidad (%) calculada sustituyendo cada uno de los valores medidos de la capacidad de descarga inicial y la capacidad de descarga final en la ecuación 1.

35 Tabla 2:

	Capacidad de descarga inicial (mAh)	Capacidad de descarga final (mAh)	Tasa de retención de capacidad (%)
Ejemplo 1	2108,6	1939,912	92,0 %
Ejemplo 2	2105	1926,075	91,5 %
Ejemplo 3	2103,8	1920,769	91,3 %
Ejemplo 4	2100,9	1911,819	91,0 %
Ejemplo 5	2098	1898,69	90,5 %
Ejemplo comparativo 1	2091,3	1863,348	89,1 %
Ejemplo comparativo 2	2085,8	1827,161	87,6 %
Ejemplo comparativo 3	2083,3	1779,138	85,4 %

ES 2 991 381 T3

Ejemplo comparativo 4	2079,9	1769,995	85,1 %
Ejemplo comparativo 5	2050,6	1714,302	83,6 %

5 Con referencia a la tabla 2, puede observarse que en el caso de las baterías secundarias de litio según los ejemplos 1 a 5, todas las capacidades de descarga iniciales, las capacidades de descarga finales, y las tasas de retención de capacidad mejoran en comparación con las de las baterías secundarias de litio según los ejemplos comparativos 1 a 5.

2. Ejemplo experimental 2: Evaluación de la tasa de aumento en la resistencia

10 Con el fin de evaluar la resistencia de las baterías secundarias de litio fabricadas según los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 5, se midió la resistencia inicial cuando se cargaron hasta un estado de carga (SOC) del 50 % después de activar las baterías secundarias de litio. A continuación, las baterías secundarias de litio se cargaron hasta 4,25 V/0,05 C mA a temperatura ambiente en condiciones de corriente constante/tensión constante (CC/CV) de 0,33 C/4,25 V, se descargaron hasta 3 V en condiciones de corriente constante (CC) de 0,33 C; se repitió este procedimiento 300 veces, y luego se ajustó el SOC al 50 % para medir la resistencia. Esto se define como la resistencia final. En la tabla 3 se muestra a continuación la tasa de aumento en la resistencia (%) calculada sustituyendo la resistencia inicial y la resistencia final en la ecuación 2.

Tabla 3:

	Tasa de aumento en la resistencia (%)
Ejemplo 1	8,3
Ejemplo 2	8,7
Ejemplo 3	8,9
Ejemplo 4	9,5
Ejemplo 5	10,8
Ejemplo comparativo 1	15,9
Ejemplo comparativo 2	17,9
Ejemplo comparativo 3	19,0
Ejemplo comparativo 4	20,4
Ejemplo comparativo 5	20,8

20 Con referencia a la tabla 3, puede observarse que en el caso de las baterías secundarias de los ejemplos 1 a 5, las tasas de aumento en la resistencia son significativamente menores que las de las baterías secundarias en los ejemplos comparativos 1 a 5.

25

REIVINDICACIONES

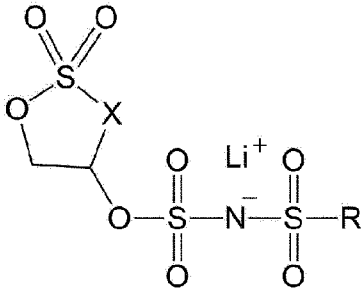
1. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que comprende una sal de electrolito, un disolvente orgánico y un aditivo,

5 en la que el aditivo es una sal de litio que contiene un anión que tiene (i) un grupo sulfona-imida y (ii) un grupo propano-sultona o un grupo sulfato de etileno.

2. Disolución de electrolito no acuoso para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el aditivo es una sal de litio representada por la fórmula química 1 a continuación:

10

[Fórmula química 1]



15

en la que,

X es CH₂ u O, y

20

R es hidrógeno, flúor, o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono sustituido con flúor.

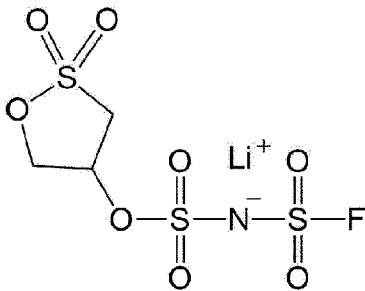
3. Disolución de electrolito no acuoso para la batería secundaria de litio según la reivindicación 2, en la que R es F o CF₃.

4. Disolución de electrolito no acuoso para la batería secundaria de litio según la reivindicación 2, en la que la fórmula química 1 está representada por una cualquiera de la fórmula química A a la fórmula química D a continuación:

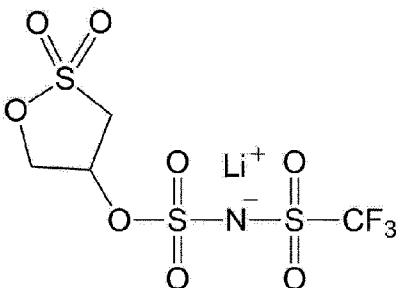
25

30

[Fórmula química A]

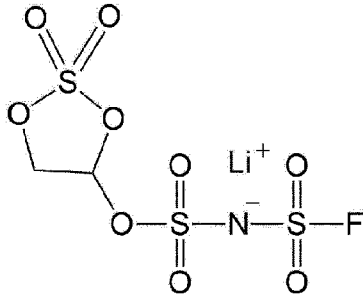


[Fórmula química B]



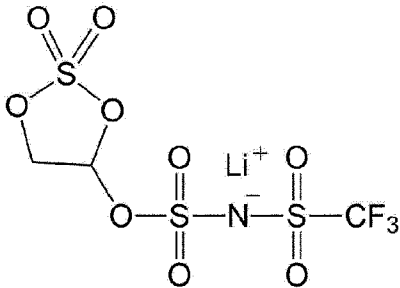
35

[Fórmula química C]



[Fórmula química D]

5



5. Disolución de electrolito no acuoso para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el aditivo está contenido en una cantidad del 0,01 % en peso al 10 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.
6. Disolución de electrolito no acuoso para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que la sal de electrolito se selecciona del grupo que consiste en LiCl, LiBr, LiI, LiBF₄, LiClO₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiAlCl₄, LiAlO₄, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCH₃CO₂, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiCH₃SO₃, LiFSI (bis(fluorosulfonil)imiduro de litio, LiN(SO₂F)₂), LiBETI (bis(perfluoroetanosulfonil)imiduro de litio, LiN(SO₂CF₂CF₃)₂) y LiTFSI (bis(trifluorometanosulfonil)imiduro de litio, LiN(SO₂CF₃)₂).
7. Disolución de electrolito no acuoso para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que la concentración de la sal de electrolito es de 0,1 M a 3 M.
8. Disolución de electrolito no acuoso para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el disolvente orgánico comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en éteres, ésteres, amidas, carbonatos lineales, y carbonatos cíclicos.
9. Disolución de electrolito no acuoso para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que la batería secundaria de litio tiene una tensión de funcionamiento de 4,0 V o superior.
10. Batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo y la disolución de electrolito no acuoso para la batería secundaria de litio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

10

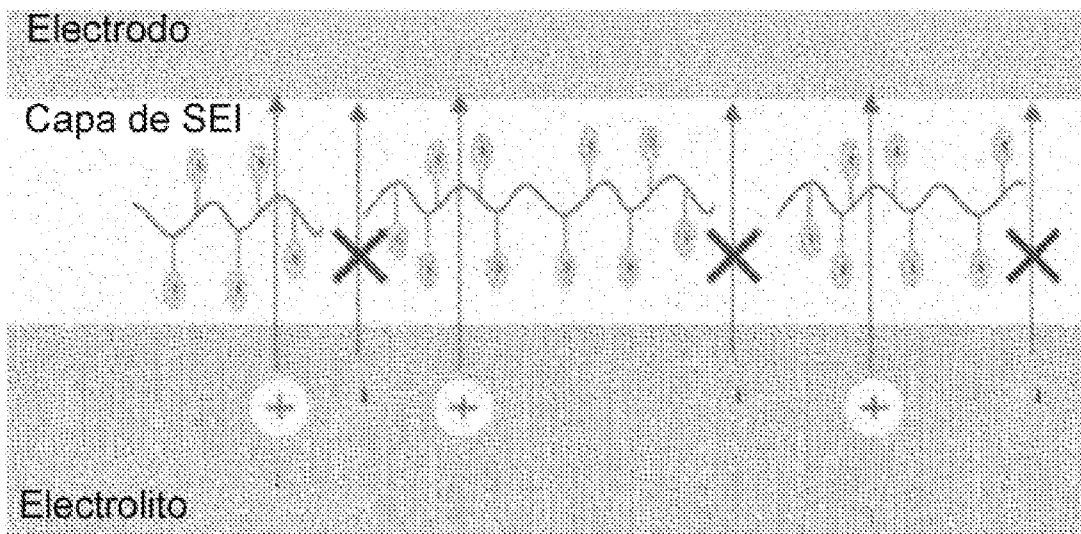
15

20

25

30

【 Figura 1】



【 Figura 2】

