

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 974 167**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

H01M 4/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.03.2021** **PCT/KR2021/004020**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.10.2021** **WO21210814**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2021** **E 21789100 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2024** **EP 4030525**

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

30 Prioridad:

17.04.2020 KR 20200046363

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

26.06.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HAN, SUENGHOON;
KIM, EUI TAE;
LEE, JAEGIL;
HONG, KYUNGSIK y
PARK, SEONGHYO

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 974 167 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**

La presente invención se refiere a una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio y a una batería secundaria de litio que comprende la misma, más particularmente a una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio y a una batería secundaria de litio que comprende la misma, que pueden mejorar el rendimiento de la batería al combinar un disolvente altamente reactivo y sal de litio que pueden aumentar la capacidad de la batería y un disolvente altamente estable y sal de litio que pueden aumentar la vida útil de la batería.

Antecedentes de la técnica

15 A medida que aumenta el interés en la tecnología de almacenamiento de energía, se extiende el campo de aplicación de la misma a teléfonos móviles, ordenadores tipo tableta, ordenadores portátiles y videocámaras y además a vehículos eléctricos (VE) y vehículos híbridos eléctricos (VHE), está aumentando gradualmente la investigación y el desarrollo de dispositivos electroquímicos. Los dispositivos electroquímicos es el campo que está recibiendo la mayor atención a este respecto, y entre ellos, el desarrollo de baterías secundarias tales como una
20 batería de litio-azufre capaz de cargarse y descargarse ha sido el foco de interés. En los últimos años, con el fin de mejorar la densidad de capacidad y la energía específica en el desarrollo de una batería de este tipo, se han llevado a cabo la investigación y el desarrollo sobre el diseño de baterías y electrodos nuevos.

Entre tales dispositivos electroquímicos, una batería de litio-azufre (batería de Li-S) tiene una alta densidad de energía (capacidad teórica) y, por tanto, se encuentra en el punto de mira como batería secundaria de nueva generación que puede reemplazar a la batería de iones de litio. En una batería de litio-azufre de este tipo, la reacción de reducción del azufre y la reacción de oxidación del metal de litio tienen lugar durante la descarga y, en este momento, el azufre forma poli(sulfuro de litio) (LiPS) que tiene una estructura lineal a partir de S_8 que tiene una estructura cíclica. Esta batería de litio-azufre se caracteriza por mostrar una tensión de descarga escalonada hasta
30 que el polisulfuro se reduce completamente para dar Li_2S .

Sin embargo, el mayor obstáculo en la comercialización de la batería de litio-azufre es la vida útil, y durante el procedimiento de carga/descarga, se reduce la eficiencia de carga/descarga y se deteriora la vida útil de la batería. Las causas de tal deterioro de la vida útil de la batería de litio-azufre son diversas, tales como las reacciones secundarias de la disolución de electrolito (deposición de subproductos debido a la descomposición de la disolución de electrolito), la inestabilidad del metal de litio (crece dendrita sobre el electrodo negativo de litio, provocando un cortocircuito) y la deposición de subproductos de electrodo positivo (lixiviación de poli(sulfuro de litio) a partir del electrodo positivo).

Es decir, en una batería que usa un compuesto a base de azufre como material activo de electrodo positivo y que usa un metal alcalino tal como litio como material activo de electrodo negativo, se produce la lixiviación y el fenómeno de lanzadera del poli(sulfuro de litio) durante la carga/descarga, y el poli(sulfuro de litio) se transfiere al electrodo negativo, reduciendo de ese modo la capacidad de la batería de litio-azufre y, por tanto, la batería de litio-azufre tiene un problema importante porque se reduce su vida útil y se reduce su reactividad. Es decir, puesto que el polisulfuro lixiviado a partir del electrodo positivo tiene alta solubilidad en la disolución de electrolito orgánico, puede moverse de manera indeseable hacia el electrodo negativo (lanzamiento de PS) a través de la disolución de electrolito. Como resultado, se produce una disminución en la capacidad debido a la pérdida irreversible del material activo de electrodo positivo y se produce una disminución en la vida útil de la batería debido a la deposición de partículas de azufre sobre la superficie del metal de litio por las reacciones secundarias.

Mientras tanto, el comportamiento de una batería de litio-azufre de este tipo puede variar en gran medida dependiendo de la disolución de electrolito. La disolución de electrolito cuando el azufre en el electrodo positivo se lixivia a la disolución de electrolito en forma de poli(sulfuro de litio) (LiPS) se denomina catolito y la disolución de electrolito cuando el azufre apenas se lixivia en forma de poli(sulfuro de litio) se denomina electrolito escasamente soluble o solvatante (SSE). Es decir, en la técnica, están llevándose a cabo diversos estudios sobre una batería de litio-azufre en la que el azufre, un material activo de electrodo positivo, no eluye a la disolución de electrolito (estudios tales como añadir material de adsorción de LiPS a materiales compuestos de electrodo positivo o modificar separadores fabricados de PE existente, etc.) y, en particular, también están llevándose a cabo estudios sobre una disolución de electrolito capaz de proceder a través de una reacción sólido a sólido en la que el azufre se convierte en Li_2S , el producto de descarga final, pero aún no se han logrado tales resultados. Por consiguiente, existe la necesidad de un método más fundamental para suprimir los fenómenos de que el poli(sulfuro de litio) se mueva hacia el electrodo negativo y, por tanto, disminuya la vida útil de la batería de litio-azufre y de que disminuya la reactividad debido a una gran cantidad de poli(sulfuro de litio).

Por tanto, en la técnica, en un esfuerzo por impedir el problema de las reacciones secundarias de la disolución de electrolito, están realizándose intentos de cambiar la disolución de electrolito previamente conocida que contiene un

disolvente a base de éter, etc., a una disolución de electrolito que también contenga compuestos a base de ácido nítrico tales como nitrato de lantano ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$), pero sigue siendo difícil una solución fundamental.

Es decir, el nitrato de lantano tiene ventajas tales como mejorar la eficiencia coulombica de una batería de litio-azufre y, por tanto, a menudo se usa como disolución de electrolito para una batería de litio-azufre. A este respecto, ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES 2016, 8, PÁGS. 7783-7789, un documento no de patente (artículo), divulga una batería de litio-azufre a la que se le aplica nitrato de lantano ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$) como aditivo de electrolito que estabiliza la superficie, específicamente divulga un electrolito para una batería de litio-azufre que comprende incluso 1,3-dioxolano (DOL), dimetoxietano (DME) y LiTFSI además de nitrato de lantano, pero todavía no mejora fundamentalmente el problema del deterioro de la vida útil de la batería de litio-azufre.

El documento CN 107 645 016 B y JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 355, 22 de abril de 2017, páginas 147-153 también se refieren al uso de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ como aditivo en la composición de electrolito de una batería de litio-azufre, en asociación con un disolvente a base de éter y opcionalmente LiNO_3 como coaditivo.

El documento EP 3 282 514 A1 divulga un electrolito para batería secundaria de litio, que comprende un disolvente a base de éter que incluye especies lineales y/o cíclicas, una sal de litio que contiene flúor y uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en sales de nitrato, sales de nitrito, compuestos nitrogenados y compuestos a base de N-óxido.

El documento EP 1 178 555 A2 describe una batería de litio-azufre que comprende un electrolito que incluye sales de electrolito y disolventes orgánicos mixtos que incluyen al menos dos grupos diferentes seleccionados de un grupo de disolvente polar débil, tal como dimetoxietano, un grupo de disolvente polar fuerte, tal como sulfolano, y un grupo de disolvente de protección de litio, preferiblemente un compuesto heterocíclico que incluye N, O y S.

Por consiguiente, existe la necesidad de desarrollar una nueva disolución de electrolito para la batería secundaria de litio que pueda mejorar de manera innovadora el rendimiento de vida útil de una batería de litio-azufre al tiempo que use nitrato de lantano que es eficaz para mejorar la eficiencia coulombica de la batería de litio-azufre.

Documento de la técnica anterior

Documento no de patente

(Artículo 1) ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES 2016, 8, PÁGS. 7783-7789

Divulgación

Problema técnico

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que comprenda la misma, que puedan mejorar el rendimiento de la batería al combinar un disolvente altamente reactivo y sal de litio que pueden aumentar la capacidad de la batería y un disolvente altamente estable y sal de litio que pueden aumentar la vida útil de la batería.

Solución técnica

Con el fin de lograr el objeto anterior, la presente invención proporciona una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio, que comprende un primer disolvente que comprende un compuesto heterocíclico que contiene uno o más dobles enlaces y, al mismo tiempo, que contiene uno cualquiera de un átomo de oxígeno y un átomo de azufre; un segundo disolvente que comprende al menos uno de un compuesto a base de éter, un compuesto a base de éster, un compuesto a base de amida y un compuesto a base de carbonato; una sal de litio; nitrato de lantano; y un aditivo que comprende nitrato de litio.

Además, la presente invención proporciona una batería secundaria de litio comprende un electrodo positivo; un electrodo negativo; un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y la disolución de electrolito para la batería secundaria de litio.

Efectos ventajosos

Según la disolución de electrolito para la batería secundaria de litio y la batería secundaria de litio que comprende la misma según la presente invención, el rendimiento de la batería puede mejorarse al combinar un disolvente altamente reactivo y sal de litio que pueden aumentar la capacidad de la batería y un disolvente altamente estable y sal de litio que pueden aumentar la vida útil de la batería, y una sal de litio. Más específicamente, tiene la ventaja de mejorar el rendimiento de la batería tal como la vida útil de ciclo al comprender además nitrato de lantano que tiene ventajas tales como mejorar la eficiencia coulombica de la batería de litio-azufre.

Descripción de los dibujos

La figura 1 es un gráfico que muestra la eficiencia coulombica, la capacidad de descarga y el rendimiento de vida útil de la batería secundaria de litio fabricada según una realización de la presente invención.

Las figuras 2 y 3 son gráficos que muestran la eficiencia coulombica, la capacidad de descarga y el rendimiento de vida útil de baterías secundarias de litio fabricadas según una realización de la presente invención y un ejemplo comparativo.

La figura 4 es un gráfico que muestra la eficiencia coulombica, la capacidad de descarga y el rendimiento de vida útil de una batería secundaria de litio típica.

Mejor modo

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

La disolución de electrolito para la batería secundaria de litio según la presente invención comprende A) el primer disolvente que comprende un compuesto heterocíclico que contiene uno o más dobles enlaces y, al mismo tiempo, que contiene uno cualquiera de un átomo de oxígeno y un átomo de azufre, B) el segundo disolvente que comprende al menos uno de un compuesto a base de éter, un compuesto a base de éster, un compuesto a base de amida y un compuesto a base de carbonato, C) sal de litio, D) nitrato de lantano y E) un aditivo que comprende nitrato de litio.

Tal como se describió anteriormente, en el momento presente cuando se requiere el desarrollo de una nueva disolución de electrolito para la batería secundaria de litio capaz de mejorar drásticamente el rendimiento de vida útil de la batería al tiempo que usa nitrato de lantano, que es eficaz para mejorar la eficiencia coulombica de la batería de litio-azufre, el solicitante de la presente invención ha desarrollado una disolución de electrolito para la batería secundaria de litio que puede potenciar la capacidad de la batería al combinar un disolvente altamente reactivo y sal de litio que pueden aumentar la capacidad de la batería y un disolvente altamente estable y sal de litio que pueden aumentar la vida útil de la batería, y más específicamente que puede potenciar el rendimiento de la batería tal como la vida útil de ciclo al combinar nitrato de lantano, que tiene ventajas tales como mejorar la eficiencia coulombica de la batería de litio-azufre, con un compuesto usado como componente de una disolución de electrolito existente.

Es decir, la disolución de electrolito aplicable a una batería secundaria de litio tal como una batería de litio-azufre conduce a una diferencia en el rendimiento tal como la vida útil o la eficiencia de la batería dependiendo del tipo de disolvente orgánico y sal de litio (sal de Li) contenidos en la disolución de electrolito. Por consiguiente, después de repetidos estudios para hallar un modo de mejorar el rendimiento de la batería al combinar un disolvente altamente reactivo y sal de litio que pueden aumentar la capacidad de la batería y un disolvente altamente estable y sal de litio que pueden aumentar la vida útil de la batería, el solicitante de la presente invención ha derivado la presente invención con reactividad y vida útil mejoradas mediante

i) incorporar "nitrato de lantano ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$)", que tiene ventajas tales como mejorar la eficiencia coulombica de una batería de litio-azufre, en una disolución de electrolito (exactamente, reemplazar una parte del LiNO_3 usado como componente de la disolución de electrolito existente) y, al mismo tiempo,

ii) cambiar el 1,3-dioxolano (DOL) usado como componente de la disolución de electrolito existente a "un disolvente que comprende un compuesto heterocíclico que contiene uno o más dobles enlaces y uno cualquiera de un átomo de oxígeno y un átomo de azufre (el primer disolvente)", y

iii) además, del mismo modo, cambiar el LiTFSI usado como componente de la disolución de electrolito existente a otra sal de litio tal como LiFSI.

A continuación en el presente documento, se describirá en detalle cada uno de A) el primer disolvente, B) el segundo disolvente, C) sal de litio, D) nitrato de lantano y E) el aditivo que comprende nitrato de litio comprendidos en la disolución de electrolito para la batería secundaria de litio de la presente invención.

A) Primer disolvente

El primer disolvente comprende un compuesto heterocíclico que contiene uno o más dobles enlaces y, al mismo tiempo, que contiene uno cualquiera de un átomo de oxígeno y un átomo de azufre, que tiene la propiedad de dificultar la disolución de sales debido a la deslocalización del par de electrones solitario del heteroátomo (átomo de oxígeno o átomo de azufre) y, por tanto, puede suprimir la generación de dendritas de litio al formar una película protectora polimérica (capa de superficie de contacto de electrolito sólido, SEI) sobre la superficie de un metal a base de litio (electrodo negativo) mediante una reacción de apertura de anillo de un compuesto heterocíclico en la fase de descarga inicial de la batería y puede mejorar además las características de vida útil al reducir la descomposición de la disolución de electrolito sobre la superficie de metal a base de litio y las posteriores reacciones

secundarias.

Es decir, el compuesto heterocíclico de la presente invención debe contener uno o más dobles enlaces con el fin de formar una película protectora polimérica sobre la superficie de un metal a base de litio y también debe contener un heteroátomo (átomo de oxígeno o átomo de azufre) para mostrar un efecto tal como aumentar la afinidad con otros disolventes en la disolución de electrolito al hacerla polar.

El compuesto heterocíclico puede ser un compuesto heterocíclico de 3 a 15 miembros, preferiblemente de 3 a 7 miembros, más preferiblemente de 5 a 6 miembros. Además, el compuesto heterocíclico puede ser un compuesto heterocíclico sustituido o no sustituido con al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alquilo cíclico que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo halógeno, un grupo nitro (-NO₂), un grupo amina (-NH₂) y un grupo sulfonilo (-SO₂). Además, el compuesto heterocíclico puede ser un compuesto multicíclico de un compuesto heterocíclico y al menos uno de un grupo alquilo cíclico que tiene de 3 a 8 átomos de carbono y un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono.

Cuando el compuesto heterocíclico está sustituido con un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, es preferible porque se estabilizan los radicales y pueden suprimirse las reacciones secundarias entre las disoluciones de electrolito. Además, cuando está sustituido con un grupo halógeno o un grupo nitro, es preferible porque puede formarse una película protectora funcional sobre la superficie de un metal a base de litio y, en este momento, la capa de pasivación funcional formada es una capa de pasivación compactada y, por tanto, tiene la ventaja de ser estable, permitiendo la deposición uniforme del metal a base de litio y suprimiendo las reacciones secundarias entre el polisulfuro y el metal a base de litio.

Ejemplos específicos del compuesto heterocíclico pueden ser furano, 2-metilfurano, 3-metilfurano, 2-etilfurano, 2-propilfurano, 2-butilfurano, 2,3-dimetilfurano, 2,4-dimetilfurano, 2,5-dimetilfurano, pirano, 2-metilpirano, 3-metilpirano, 4-metilpirano, benzofurano, 2-(2-nitrovinil)furano, tiofeno, 2-metiltiofeno, 2-etiltiofeno, 2-propiltiofeno, 2-butiltiofeno, 2,3-dimetiltiofeno, 2,4-dimetiltiofeno, 2,5-dimetiltiofeno y similares. Entre éstos, es preferible usar 2-metilfurano como primer disolvente.

El primer disolvente que comprende un compuesto heterocíclico de este tipo puede estar contenido en una razón en volumen de 5 o más y menos de 95, preferiblemente de 10 a 80 y más preferiblemente de 15 a 60, con respecto a una razón en volumen de 100 del disolvente orgánico total (es decir, el primer disolvente + el segundo disolvente) contenido en la disolución de electrolito para la batería secundaria de litio de la presente invención (la razón en volumen restante corresponde al segundo disolvente). Si el primer disolvente está contenido en una razón en volumen de menos de 5 con respecto a una razón en volumen de 100 del disolvente orgánico total de la presente invención, puede existir el problema de que disminuya la capacidad para reducir la cantidad de lixiviación del polisulfuro y, por tanto, no puede suprimirse el aumento en la resistencia de la disolución de electrolito o no se forma completamente la película protectora sobre la superficie del metal a base de litio. Además, si el primer disolvente está contenido en una cantidad de razón en volumen de 95 o más con respecto a una razón en volumen de 100 del disolvente orgánico total de la presente invención, existe la preocupación de que puede producirse un problema de disminución de la capacidad y la vida útil de la batería debido al aumento en la resistencia superficial de la disolución de electrolito y el metal a base de litio.

Mientras tanto, el primer disolvente contenido en la razón en volumen puede estar contenido en una cantidad del 5 al 95 % en peso, preferiblemente del 10 al 80 % en peso, más preferiblemente del 15 al 45 % en peso incluso con respecto al peso total de la disolución de electrolito para la batería secundaria de litio. Si el primer disolvente está contenido en una cantidad de menos del 5 % en peso con respecto al peso total de la disolución de electrolito, como disminuye la capacidad para reducir la cantidad de lixiviación del polisulfuro, no puede suprimirse el aumento en la resistencia de la disolución de electrolito o existe el riesgo de un problema de que no se forme completamente la película protectora sobre la superficie del metal a base de litio. Si el primer disolvente supera el 95 % en peso, puede existir el problema de que la capacidad y la vida útil de la batería disminuyan debido al aumento en la resistencia superficial de la disolución de electrolito y el metal a base de litio.

B) Segundo disolvente

El segundo disolvente comprende al menos uno de un compuesto a base de éter, un compuesto a base de éster, un compuesto a base de amida y un compuesto a base de carbonato, y no sólo disuelve la sal de litio para conferir conductividad de iones de litio a la disolución de electrolito, sino que también eluye azufre, que es un material activo de electrodo positivo, de modo que la reacción electroquímica con el litio puede avanzar sin problemas. En el caso del compuesto a base de carbonato, puede ser un compuesto a base de carbonato lineal o un compuesto a base de carbonato cíclico.

Ejemplos específicos del compuesto a base de éter pueden ser, pero no se limitan a, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en dimetil éter, dietil éter, dipropil éter, metil etil éter, metil propil éter, etil propil éter, dimetoxietano, dietoxietano, metoxietoxietano, dimetil éter de dietilenglicol, dietil éter de dietilenglicol, metil etil éter

de dietilenglicol, dimetil éter de trietilenglicol, dietil éter de trietilenglicol, metil etil éter de trietilenglicol, dimetil éter de tetraetilenglicol, dietil éter de tetraetilenglicol, metil etil éter de tetraetilenglicol, dimetil éter de polietilenglicol, dietil éter de polietilenglicol y metil etil éter de polietilenglicol. Entre éstos, es preferible usar dimetoxietano como segundo disolvente.

Además, el compuesto a base de éster puede ser, pero no se limita a, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo, γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, σ -valerolactona y ε -caprolactona. Además, el compuesto a base de amida puede ser un compuesto a base de amida convencional usado en la técnica.

Además, el compuesto a base de carbonato lineal puede ser, pero no se limita a, al menos uno 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).

Además, el compuesto a base de carbonato cíclico puede ser, pero no se limita a, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno, carbonato de vinileno, carbonato de viniletileno y haluros de los mismos (carbonato de fluoroetileno (FEC), etc.).

Mientras tanto, el segundo disolvente puede estar contenido en una cantidad del 1 al 90 % en peso, preferiblemente del 20 al 85 % en peso, más preferiblemente del 40 al 80 % en peso, con respecto al peso total de la disolución de electrolito para la batería secundaria de litio. Si el segundo disolvente está contenido en una cantidad de menos del 1 % en peso con respecto al peso total de la disolución de electrolito, existe la preocupación de que disminuya la conductividad de iones de litio debido a que no puede disolverse suficientemente la sal de litio y de que el azufre, que es un material activo, supere la concentración a la que puede disolverse y, por tanto, puede producirse un problema de precipitación. Si el segundo disolvente supera el 90 % en peso, puede existir el problema de que el azufre, que es un material activo, se lixivie excesivamente, dando como resultado un grave fenómeno de lanzadera de poli(sulfuro de litio) y electrodo negativo de litio y una disminución en la vida útil.

C) Sal de litio

La sal de litio es una sal de electrolito usada para aumentar la conductividad iónica, y puede usarse sin limitación siempre que se usa habitualmente en la técnica. Ejemplos específicos de la sal de litio pueden ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiC₄BO₈, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, (C₂F₅SO₂)₂NLi, (SO₂F)₂NLi, (CF₃SO₂)₃CLi, cloroborano de litio, carboxilato alifático inferior de litio que tiene 4 o menos átomos de carbono, 4-fenilborato de litio e imida de litio. Entre éstos, es preferible usar LiFSI ((SO₂F)₂NLi) como componente esencial. Además, en una realización de la presente invención, la disolución de electrolito puede estar en una forma que no contenga LiTFSI ((CF₃SO₂)₂NLi).

La concentración de la sal de litio puede determinarse teniendo en cuenta la conductividad iónica y similares, y puede ser, por ejemplo, de 0,1 a 4 M, preferiblemente de 0,2 a 2 M y más preferiblemente de 0,5 a 2 M. Si la concentración de la sal de litio es menor del intervalo anterior, puede ser difícil garantizar la conductividad iónica adecuada para hacer funcionar una batería. Si la concentración de la sal de litio supera el intervalo anterior, a medida que aumenta la viscosidad de la disolución de electrolito, disminuye la movilidad de los iones de litio o aumenta la reacción de descomposición de la propia sal de litio y, por tanto, puede deteriorarse el rendimiento de la batería.

Además, la sal de litio puede estar contenida en una cantidad del 2 al 45 % en peso, preferiblemente del 4 al 30 % en peso y más preferiblemente del 8 al 25 % en peso con respecto al peso total de la disolución de electrolito para la batería secundaria de litio. Si la sal de litio está contenida en una cantidad de menos del 2 % en peso con respecto al peso total de la disolución de electrolito, existe la preocupación de que puede producirse el problema de aumentar la resistencia a la transferencia de iones debido a una conductividad de iones de litio insuficiente. Del mismo modo, si la sal de litio supera el 45 % en peso, puede existir el problema de que disminuya la conductividad de iones de litio y, al mismo tiempo, aumente la viscosidad del electrolito, aumentando de ese modo la resistencia a la transferencia de masa.

D) Nitrato de lantano

El nitrato de lantano (La(NO₃)₃) es un componente usado para mejorar la eficiencia coulombica (C.E.) de la batería y en última instancia mejorar la vida útil de la batería, y existe un caso en el que el nitrato de lantano (La(NO₃)₃) se usa como componente de una disolución de electrolito incluso antes. Sin embargo, este caso contenía 1,3-dioxolano (DOL), dimetoxietano (DME) y LiTFSI además de nitrato de lantano, por lo que no mejoró fundamentalmente el problema de deteriorar la vida útil de la batería (es decir, es difícil expresar el efecto del nitrato de lantano en una disolución de electrolito mezclada con DOL/DME/LiTFSI).

Sin embargo, la presente invención con reactividad y vida útil mejoradas se deriva al cambiar el 1,3-dioxolano (DOL)

usado como componente de la disolución de electrolito existente a “un disolvente que comprende un compuesto heterocíclico que contiene uno o más dobles enlaces y, al mismo tiempo, que contiene uno cualquiera de un átomo de oxígeno y un átomo de azufre (el primer disolvente)”, al tiempo que usa nitrato de lantano ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$), y también al cambiar el LiTFSI usado como componente de la disolución de electrolito existente a “otra sal de litio tal como LiFSI”.

El nitrato de lantano tal como se describió anteriormente puede estar contenido en una cantidad del 0,5 al 15 % en peso, preferiblemente del 1 al 10 % en peso y más preferiblemente del 1,5 al 7 % en peso con respecto al peso total de la disolución de electrolito para la batería secundaria de litio. Si el nitrato de lantano está contenido en una cantidad de menos del 0,5 % en peso con respecto al peso total de la disolución de electrolito, existe el riesgo de problemas de que el grado de mejora de la eficiencia coulombica de la batería se vuelva insignificante y, por tanto, el grado de mejora de la vida útil también se vuelve insignificante. Si el nitrato de lantano supera el 15 % en peso, puede no aparecer ninguna ventaja adicional del uso de nitrato de lantano.

E) Aditivo que comprende nitrato de litio

Además, la disolución de electrolito para la batería secundaria de litio según la presente invención contiene básicamente nitrato de litio (LiNO_3) y contiene además al menos uno seleccionado del grupo que consiste en nitrato de potasio (KNO_3), nitrato de cesio (CsNO_3), nitrato de magnesio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), nitrato de bario ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), nitrito de litio (LiNO_2), nitrito de potasio (KNO_2) y nitrito de cesio (CsNO_2). Es decir, el nitrato de litio (LiNO_3), que puede usarse junto con los componentes de A) a D) descritos anteriormente para la disolución de electrolito para mostrar el mejor rendimiento de la batería, debe usarse como componente esencial. Además, el aditivo puede estar contenido en una cantidad del 1 al 10 % en peso, preferiblemente del 2 al 8 % en peso, más preferiblemente del 2,5 al 6 % en peso, basada en el peso total de la disolución de electrolito para la batería secundaria de litio. Si el contenido del aditivo es de menos del 1 % en peso con respecto al peso total de la disolución de electrolito para la batería secundaria de litio, puede reducirse rápidamente la eficiencia coulombica. Si el contenido del aditivo supera el 10 % en peso, puede aumentar la viscosidad de la disolución de electrolito, dificultando el funcionamiento. Mientras tanto, el contenido total del aditivo y nitrato de lantano es preferiblemente de aproximadamente el 2 al 8 % en peso con respecto al peso total de la disolución de electrolito para la batería secundaria de litio. En ese caso, la razón de contenido del aditivo y nitrato de lantano puede ser de 1 a 4: de 4 a 1 como razón en peso, pero no se limita a la misma.

A continuación, se describirá la batería secundaria de litio según la presente invención. La batería secundaria de litio comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y la disolución de electrolito para la batería secundaria de litio. La disolución de electrolito para la batería secundaria de litio comprende A) el primer disolvente, B) el segundo disolvente, C) sal de litio, D) nitrato de lantano y E) un aditivo que comprende nitrato de litio, tal como se describió anteriormente, y las descripciones detalladas de éstos son tal como se describieron anteriormente. Además, la batería secundaria de litio puede ser cualquier batería secundaria de litio habitualmente usada en la técnica, y entre ellas, una batería de litio-azufre puede ser la más preferida.

A continuación en el presente documento, en la batería secundaria de litio según la presente invención, se describirán en más detalle el electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador.

Tal como se describió anteriormente, el electrodo positivo comprendido en la batería secundaria de litio de la presente invención comprende un material activo de electrodo positivo, un aglutinante y un material eléctricamente conductor. El material activo de electrodo positivo puede ser uno que puede aplicarse a una batería secundaria de litio convencional y, por ejemplo, puede comprender azufre elemental (S_8), un compuesto a base de azufre o una mezcla de los mismos. Específicamente, el compuesto a base de azufre puede ser Li_2S_n ($n \geq 1$), un compuesto de organoazufre o un material compuesto de carbono-azufre ($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$; $x=2,5 \sim 50$, $n \geq 2$). Además, el material activo de electrodo positivo puede incluir un material compuesto de azufre-carbono, y puesto que el material de azufre solo no tiene conductividad eléctrica, puede usarse en combinación con un material eléctricamente conductor. El material de carbono (o fuente de carbono) que constituye el material compuesto de azufre-carbono puede tener una estructura porosa o una gran área de superficie específica, y puede usarse cualquier material de carbono siempre que se usa habitualmente en la técnica. Por ejemplo, el material de carbono poroso puede ser, pero no se limita a, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en grafito; grafeno; negros de carbono tales como negro de Denka, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; nanotubos de carbono (CNT) tales como nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT); fibras de carbono tales como nanofibras de grafito (GNF), nanofibras de carbono (CNF) y fibras de carbono activado (ACF); y carbono activado, y su forma puede ser esférica, en forma de varilla, en forma de aguja, en forma de placa, tubular o en forma de masa, y puede usarse sin limitación siempre que se use habitualmente en una batería secundaria de litio.

Además, se forman poros en el material de carbono, y la porosidad de los poros es del 40 al 90 %, preferiblemente del 60 al 80 %. Si la porosidad de los poros es de menos del 40 %, puesto que los iones de litio no se suministran normalmente, puede actuar como componente de resistencia y provocar problemas. Si la porosidad de los poros supera el 90 %, puede producirse un problema de reducir la resistencia mecánica. Además, el tamaño de poro del material de carbono es de 10 nm a 5 μm , preferiblemente de 50 nm a 5 μm . Si el tamaño de poro es de menos de

10 nm, puede existir el problema de que los iones de litio no pueden transmitirse. Si el tamaño de poro supera 5 μm , pueden producirse un cortocircuito de la batería debido al contacto entre electrodos y problemas de seguridad.

El aglutinante es un componente que ayuda en la unión entre un material activo de electrodo positivo y un material eléctricamente conductor y en la unión a un colector de corriente y, por ejemplo, puede ser pero no se limita a, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF), copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-polihexafluoropropileno (PVdF/HFP), poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli(vinil éter), polietileno, poli(óxido de etileno), poli(óxido de etileno) alquilado, polipropileno, poli((met)acrilato de metilo), poli((met)acrilato de etilo), politetrafluoroetileno (PTFE), poli(cloruro de vinilo), poliacrilonitrilo, polivinilpiridina, polivinilpirrolidona, caucho de estireno-butadieno, caucho de acrilonitrilo-butadieno, caucho de monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho de EPDM sulfonado, caucho de estireno-butileno, caucho fluorado, carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, y mezclas de los mismos.

El aglutinante se añade habitualmente en una cantidad de 1 a 50 partes en peso, preferiblemente de 3 a 15 partes en peso, basada en 100 partes en peso del peso total del electrodo positivo. Si el contenido del aglutinante es de menos de 1 parte en peso, la fuerza adhesiva entre el material activo de electrodo positivo y el colector de corriente puede ser insuficiente. Si el contenido del aglutinante es de más de 50 partes en peso, se mejora la fuerza adhesiva pero puede reducirse el contenido del material activo de electrodo positivo por consiguiente, reduciendo de ese modo la capacidad de la batería.

El material eléctricamente conductor comprendido en el electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que no provoque reacciones secundarias en el entorno interno de la batería y tenga excelente conductividad eléctrica al tiempo que no provoque cambios químicos en la batería. El material eléctricamente conductor normalmente puede ser grafito o carbono eléctricamente conductor, y puede ser, por ejemplo, pero no se limita a, uno seleccionado del grupo que consiste en grafito tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de Denka, negro térmico, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro de verano; materiales a base de carbono cuya estructura cristalina es grafeno o grafito; fibras eléctricamente conductoras tales como fibras de carbono y fibras metálicas; fluoruro de carbono; polvos metálicos tales como polvo de aluminio y níquel; fibras cortas monocristalinas eléctricamente conductoras tales como óxido de zinc y titanato de potasio; óxidos eléctricamente conductores tales como óxido de titanio; polímeros eléctricamente conductores tales como derivados de polifenileno; y una mezcla de dos o más de los mismos.

El material eléctricamente conductor se añade normalmente en una cantidad de 0,5 a 50 partes en peso, preferiblemente de 1 a 30 partes en peso, basada en 100 partes en peso del peso total del electrodo positivo. Si el contenido de material eléctricamente conductor es demasiado bajo, es decir, si es de menos de 0,5 partes en peso, es difícil obtener un efecto sobre la mejora de la conductividad eléctrica o pueden deteriorarse las características electroquímicas de la batería. Si el contenido del material eléctricamente conductor supera 50 partes en peso, es decir, si es demasiado alto, la cantidad de material activo de electrodo positivo es relativamente pequeña y, por tanto, pueden reducirse la capacidad y la densidad de energía. El método de incorporación del material eléctricamente conductor en el electrodo positivo no está particularmente limitado, y pueden usarse métodos convencionales conocidos en la técnica relacionada tales como recubrimiento sobre el material activo de electrodo positivo. Además, si es necesario, la adición de la segunda capa de recubrimiento con conductividad eléctrica al material activo de electrodo positivo puede reemplazar a la adición del material eléctricamente conductor tal como se describió anteriormente.

Además, puede añadirse selectivamente una carga al electrodo positivo de la presente invención como componente para inhibir la expansión del electrodo positivo. Una carga de este tipo no está particularmente limitada siempre que pueda inhibir la expansión del electrodo sin provocar cambios químicos en la batería, y los ejemplos de la misma pueden comprender polímeros olefinicos tales como polietileno y polipropileno; materiales fibrosos tales como fibras de vidrio y fibras de carbono.

El material activo de electrodo positivo, el aglutinante, el material eléctricamente conductor y similares se dispersan y mezclan en un medio de dispersión (disolvente) para formar una suspensión, y la suspensión puede aplicarse sobre el colector de corriente de electrodo positivo, seguido de secado y laminación para preparar un electrodo positivo. El medio de dispersión puede ser, pero no se limita a, N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), etanol, isopropanol, agua o una mezcla de los mismos.

El colector de corriente de electrodo positivo puede ser, pero no se limita a, platino (Pt), oro (Au), paladio (Pd), iridio (Ir), plata (Ag), rutenio (Ru), níquel (Ni), acero inoxidable (STS), aluminio (Al), molibdeno (Mo), cromo (Cr), carbono (C), titanio (Ti), tungsteno (W), ITO (SnO_2 dopado con In), FTO (SnO_2 dopado con F) o una aleación de los mismos, o aluminio (Al) o acero inoxidable cuya superficie se trata con carbono (C), níquel (Ni), titanio (Ti) o plata (Ag), etc. La forma del colector de corriente de electrodo positivo puede estar en forma de una lámina, una película, una hoja, una forma troquelada, un cuerpo poroso, una espuma, o similares.

El electrodo negativo es un metal a base de litio, y puede incluir además un colector de corriente en un lado del

metal a base de litio. El colector de corriente puede ser un colector de corriente de electrodo negativo. El colector de corriente de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad eléctrica sin provocar cambios químicos en la batería, y puede seleccionarse del grupo que consiste en cobre, aluminio, acero inoxidable, zinc, titanio, plata, paladio, níquel, hierro, cromo, y aleaciones y combinaciones de los mismos. El acero inoxidable puede tratarse en su superficie con carbono, níquel, titanio o plata, y la aleación puede ser una aleación de aluminio-cadmio. Además, puede usarse carbono sinterizado, un polímero no conductor tratado en su superficie con un material eléctricamente conductor o un polímero conductor. En general, se usa una lámina delgada de cobre como colector de corriente de electrodo negativo.

Además, la forma del colector de corriente de electrodo negativo puede ser diversas formas tales como una película que tiene o no tiene irregularidades finas sobre una superficie, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, una espuma, un material textil no tejido, y similares. Además, el colector de corriente de electrodo negativo está en el intervalo de grosor de 3 a 500 μm . Si el grosor del colector de corriente de electrodo negativo es de menos de 3 μm , se reduce el efecto de recogida de corriente. Por otro lado, si el grosor supera 500 μm , cuando se pliega y luego se monta la celda, existe el problema de que se reduce la trabajabilidad.

El metal a base de litio puede ser litio o una aleación de litio. En ese caso, la aleación de litio contiene un elemento capaz de alearse con el litio, y específicamente la aleación de litio puede ser una aleación de litio y al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Si, Sn, C, Pt, Ir, Ni, Cu, Ti, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge y Al.

El metal a base de litio puede estar en forma de una hoja o lámina, y en algunos casos, puede estar en una forma en la que el litio o una aleación de litio recubre o se deposita sobre un colector de corriente mediante un procedimiento en seco, o puede estar en una forma en la que el metal y una aleación en una fase de partícula recubren o se depositan mediante un procedimiento en húmedo o similar.

Puede interponerse un separador convencional entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. El separador es un separador físico que tiene la función de separar físicamente los electrodos, y puede usarse sin particular limitación siempre que se use como separador convencional, y particularmente, es preferible un separador con baja resistencia a la migración de iones en la disolución de electrolito y excelente capacidad de impregnación para la disolución de electrolito.

Además, el separador permite el transporte de iones de litio entre el electrodo positivo y el electrodo negativo al tiempo que separa o aísla al electrodo positivo y al electrodo negativo entre sí. El separador puede estar fabricado de un material poroso, no conductor o aislante. El separador puede ser un elemento independiente tal como una película o una capa de recubrimiento añadida al electrodo positivo y/o al electrodo negativo.

Ejemplos de la película porosa a base de poliolefina que puede usarse como separador pueden ser películas formadas de cualquier polímero solo seleccionado de polietilenos tales como polietileno de alta densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de baja densidad y polietileno de peso molecular ultra-alto, y polímeros a base de poliolefina tales como polipropileno, polibutileno y polipenteno, o formadas de una mezcla polimérica de los mismos. Ejemplos del material textil no tejido que puede usarse como separador son un material textil no tejido formado por un polímero de poli(óxido de fenileno), poliimida, poliamida, policarbonato, poli(tereftalato de etileno), poli(naftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poli(sulfuro de fenileno), poliacetato, polietersulfona, polieteretercetona, poliéster y similares, solos o una mezcla de los mismos. Tales materiales textiles no tejidos incluyen un material textil no tejido en forma de una fibra para formar una banda porosa, es decir, un material textil no tejido hilado o soplado por fusión compuesto por fibras largas.

El grosor del separador no está particularmente limitado, pero está preferiblemente en el intervalo de 1 a 100 μm , más preferiblemente de 5 a 50 μm . Si el grosor del separador es de menos de 1 μm , no pueden mantenerse las propiedades mecánicas. Si el grosor del separador supera 100 μm , el separador actúa como capa resistiva, deteriorando de ese modo el rendimiento de la batería. El tamaño de poro y la porosidad del separador no están particularmente limitados, pero es preferible que el tamaño de poro sea de 0,1 a 50 μm y la porosidad sea del 10 al 95 %. Si el separador tiene un tamaño de poro de menos de 0,1 μm o una porosidad de menos del 10 %, el separador actúa como capa resistiva. Si el separador tiene un tamaño de poro de más de 50 μm o una porosidad de más del 95 %, no pueden mantenerse las propiedades mecánicas.

La batería secundaria de litio de la presente invención que comprende el electrodo positivo, el electrodo negativo, el separador y la disolución de electrolito tal como se describió anteriormente puede fabricarse a través de un procedimiento de colocar el electrodo positivo frente al electrodo negativo e interponer un separador entre los mismos, y luego inyectar la disolución de electrolito para la batería secundaria de litio según la presente invención.

Mientras tanto, la batería secundaria de litio según la presente invención no sólo puede ser aplicable a una celda de batería usada como fuente de alimentación de un dispositivo pequeño, sino también puede usarse de manera particularmente adecuada como batería unitaria de un módulo de batería que es una fuente de alimentación de un

dispositivo de tamaño mediano y grande. A este respecto, la presente invención también proporciona un módulo de batería en el que al menos dos baterías secundarias de litio están eléctricamente conectadas (en serie o en paralelo). No hace falta decir que el número de baterías secundarias de litio comprendidas en el módulo de batería puede ajustarse de diversas formas teniendo en cuenta el uso y la capacidad del módulo de batería. Además, la presente invención proporciona un bloque de baterías en el que los módulos de batería están eléctricamente conectados según una técnica convencional en la técnica. El módulo de batería y el bloque de baterías pueden usarse como fuente de alimentación para al menos un dispositivo de tamaño mediano y grande seleccionado de herramientas eléctricas; coches eléctricos que comprenden un vehículo eléctrico (VE), un vehículo híbrido eléctrico (VHE) y un vehículo híbrido eléctrico enchufable (VHEE); camiones eléctricos; vehículos comerciales eléctricos; o sistemas de almacenamiento de energía, pero la presente invención no se limita a los mismos.

A continuación en el presente documento, se proporcionan ejemplos preferidos para ayudar a la comprensión de la presente invención, pero los siguientes ejemplos son únicamente para ejemplificar la presente invención.

[Ejemplo 1] Fabricación de batería secundaria de litio

Preparación de disolución de electrolito

En primer lugar, al 81,9 % en peso de un disolvente orgánico preparado mezclando 2-metilfurano (el primer disolvente) y dimetoxietano (el segundo disolvente) en una razón en volumen (v/v) de 5:5, basada en el peso total de la disolución de electrolito, se le añadieron el 2 % en peso de nitrato de litio (LiNO_3) y el 3 % en peso de nitrato de lantano ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$) y se disolvieron, de modo que la concentración de LiFSI (sal de litio) era de 0,75 M, para preparar una disolución de electrolito. En este caso, el nitrato de lantano ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$) se prepara secando al vacío $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de la empresa Aldrich a 180 °C durante 18 horas para eliminar el H_2O .

Fabricación de electrodo positivo

Por separado, se mezclaron 90 partes en peso de material compuesto de azufre-carbono (CNT) (razón en peso S/C de 70:30) como material activo de electrodo positivo, 5 partes en peso de negro de Denka como material eléctricamente conductor y 5 partes en peso de caucho de estireno-butadieno/carboximetilcelulosa (SBR/CMC 7:3) como aglutinante para preparar una composición de suspensión de electrodo positivo, y luego se recubrió un colector de corriente (lámina de Al) con la composición de suspensión preparada, se secó a 50 °C durante 12 horas y se prensó mediante una prensa de rodillos para fabricar un electrodo positivo (en este momento, la cantidad de carga era de 3,5 mAh/cm² y la porosidad del electrodo era del 65 %).

Fabricación de batería secundaria de litio (batería de litio-azufre)

Se colocaron el electrodo positivo preparado y el electrodo negativo de metal de litio que tenía un grosor de 150 µm uno frente a otro, se interpuso un separador de polietileno (PE) entre los mismos y se inyectó la disolución de electrolito preparada para fabricar una batería de litio-azufre de tipo celda de botón. Mientras tanto, en la fabricación de la batería, se troqueló un electrodo circular de 14 phi y se usó como electrodo positivo, y se troqueló un separador de polietileno con 19 phi y se usó, y se troqueló el metal de litio con 16 phi y se usó.

[Ejemplo 2] Fabricación de batería secundaria de litio

Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque la cantidad de nitrato de litio añadida en la disolución de electrolito se cambia del 2 % en peso al 3 % en peso y la cantidad de nitrato de lantano se cambia del 3 % en peso al 2 % en peso.

[Ejemplo 3] Fabricación de batería secundaria de litio

Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque la cantidad de nitrato de litio añadida en la disolución de electrolito se cambia del 2 % en peso al 4 % en peso y la cantidad de nitrato de lantano se cambia del 3 % en peso al 1 % en peso.

[Ejemplo comparativo 1] Fabricación de batería secundaria de litio

Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque la sal de litio en la disolución de electrolito se cambia de LiFSI a LiTFSI y la cantidad de nitrato de litio añadida se cambia del 2 % en peso al 5 % en peso y no se usa nitrato de lantano.

[Ejemplo comparativo 2] Fabricación de batería secundaria de litio

Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque la cantidad de nitrato de litio añadida en la disolución de electrolito se cambia del 2 % en peso al 5 % en peso y no se usa nitrato de lantano.

[Ejemplo comparativo 3] Fabricación de batería secundaria de litio

Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto porque la sal de litio en la disolución de electrolito se cambia de LiFSI a LiTFSI.

[Ejemplo comparativo 4] Fabricación de batería secundaria de litio

Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto porque el primer disolvente en la disolución de electrolito se cambia de 2-metilfurano a 1,3-dioxolano y la sal de litio se cambia de LiFSI a LiTFSI.

[Ejemplo comparativo 5] Fabricación de batería secundaria de litio

Se fabricó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto porque el primer disolvente en la disolución de electrolito se cambia de 2-metilfurano a 1,3-dioxolano.

La composición de las disoluciones de electrolito preparadas y usadas en los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 a 5 se muestra en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1:

	Disolución de electrolito				
	Primer disolvente	Segundo disolvente	Sal de litio	Nitrato de lantano	Aditivo
Ejemplo 1	2-metilfurano al 50 %	dimetoxietano al 50 %	LiFSI 0,75 M	La(NO ₃) ₃ al 3 % en peso	LiNO ₃ al 2 % en peso
Ejemplo 2	2-metilfurano al 50 %	dimetoxietano al 50 %	LiFSI 0,75 M	La(NO ₃) ₃ al 2 % en peso	LiNO ₃ al 3 % en peso
Ejemplo 3	2-metilfurano al 50 %	dimetoxietano al 50 %	LiFSI 0,75 M	La(NO ₃) ₃ al 1 % en peso	LiNO ₃ al 4 % en peso
Ejemplo comparativo 1	2-metilfurano al 50 %	dimetoxietano al 50 %	LiTFSI 0,75 M	-	LiNO ₃ al 5 % en peso
Ejemplo comparativo 2	2-metilfurano al 50 %	dimetoxietano al 50 %	LiFSI 0,75 M	-	LiNO ₃ al 5 % en peso
Ejemplo comparativo 3	2-metilfurano al 50 %	dimetoxietano al 50 %	LiTFSI 0,75 M	La(NO ₃) ₃ al 2 % en peso	LiNO ₃ al 3 % en peso
Ejemplo comparativo 4	1,3-dioxolano al 50 %	dimetoxietano al 50 %	LiTFSI 0,75 M	La(NO ₃) ₃ al 2 % en peso	LiNO ₃ al 3 % en peso
Ejemplo comparativo 5	1,3-dioxolano al 50 %	dimetoxietano al 50 %	LiFSI 0,75 M	La(NO ₃) ₃ al 2 % en peso	LiNO ₃ al 3 % en peso

[Ejemplo experimental 1] Evaluación de la eficiencia coulombica de la batería secundaria de litio

Las baterías secundarias de litio (precisamente, baterías de litio-azufre) preparadas en los ejemplos 1 a 3 se cargan y descargan a 0,1 C durante 3 ciclos, luego se cargan continuamente a 0,2 C y se descargan a 0,3 C para evaluar la eficiencia coulombica de las baterías. En ese momento, el intervalo de la tensión usada se fijó a 1,8 ~ 2,5 V (es decir, la descarga se fijó a 1,8 V y la carga se fijó a 2,5 V) y la temperatura de evaluación se fijó a 25 °C.

La figura 1 es un gráfico que muestra la eficiencia coulombica, la capacidad de descarga y el rendimiento de vida útil de la batería secundaria de litio fabricada según una realización de la presente invención. La totalidad de las baterías de litio-azufre de los ejemplos 1 a 3, en la que se aplicó nitrato de lantano (La(NO₃)₃) a la disolución de electrolito, tenían una excelente eficiencia coulombica tal como se muestra en la figura 1. En general, a medida que aumentaba el contenido de nitrato de lantano, también tendía a aumentar la eficiencia coulombica. A través de esto, se confirmó que, cuando se usa nitrato de lantano, se aumenta la eficiencia coulombica que afecta al rendimiento de vida útil de la batería de litio-azufre. Mientras tanto, se confirmó que, en cuanto al rendimiento de vida útil, la batería de litio-azufre del ejemplo 2 que usa nitrato de lantano en una cantidad del 2 % en peso y nitrato de litio en una cantidad del 3 % en peso es la mejor.

[Ejemplo experimental 2] Evaluación de las características de vida útil y la capacidad de descarga de la batería secundaria de litio

Las baterías secundarias de litio (exactamente, baterías de litio-azufre) preparadas en el ejemplo 2 (se seleccionó el ejemplo 2, que tiene el mejor rendimiento de vida útil entre los ejemplos 1 a 3) y los ejemplos comparativos 1 a 5 se cargaron y descargaron a 0,1 C durante 3 ciclos, se cargaron a 0,2 C y se descargaron a 0,3 C para evaluar la eficiencia coulombica de las baterías. En ese momento, el intervalo de la tensión usada se fijó a 1,8 ~ 2,5 V (es decir, la descarga se fijó a 1,8 V y la carga se fijó a 2,5 V) y la temperatura de evaluación se fijó a 25 °C.

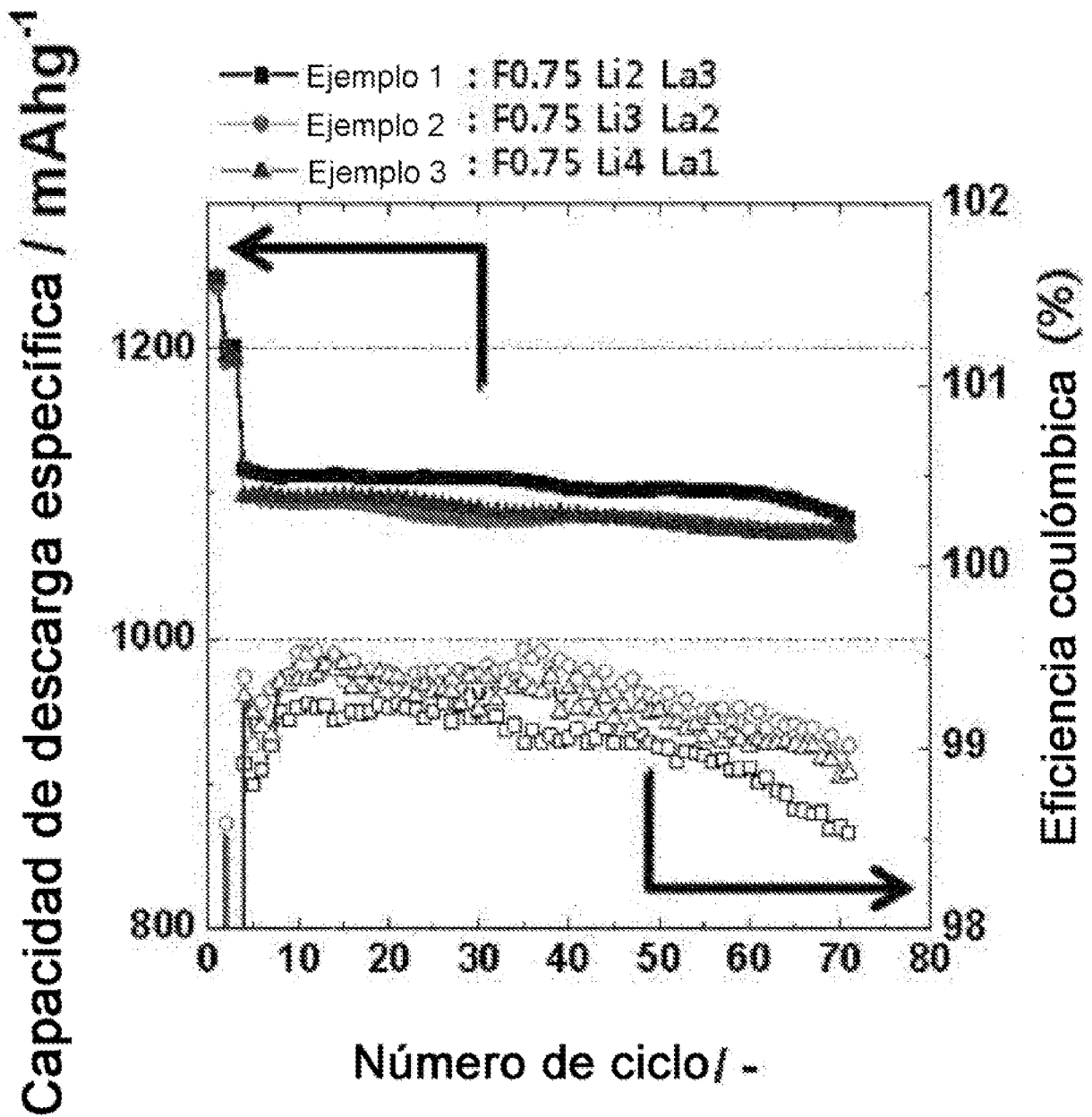
Las figuras 2 y 3 son gráficos que muestran la eficiencia coulombica, la capacidad de descarga y el rendimiento de vida útil de las baterías secundarias de litio fabricadas según una realización de la presente invención y un ejemplo comparativo. Tal como se muestra en las figuras 2 y 3, la batería de litio-azufre del ejemplo 2, que usa nitrato de lantano como disolución de electrolito, usa 2-metilfurano en lugar de 1,3-dioxolano (DOL) como primer disolvente y usa LiFSI en lugar de LiTFSI como sal de litio, mostró una excelente eficiencia coulombica así como un rendimiento de vida útil y una capacidad de descarga excelentes, en comparación con la totalidad de las baterías de litio-azufre de los ejemplos comparativos 1 a 5, en las que no se usa nitrato de lantano como disolución de electrolito, se usa 1,3-dioxolano como primer disolvente o se usa LiTFSI como sal de litio. En particular, en el caso del ejemplo comparativo 4 que tiene la misma composición que la composición de la disolución de electrolito divulgada en el documento no de patente de la técnica anterior (ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES 2016, 8, PÁGS. 7783-7789), se halló el peor resultado en la evaluación del rendimiento de vida útil y la capacidad de descarga.

A través de lo anterior, se demostró que la batería de litio-azufre que incluye la disolución de electrolito de la presente invención es superior en la totalidad de la evaluación de la eficiencia coulombica, el rendimiento de vida útil y la capacidad de descarga a la batería de litio-azufre divulgada en el documento no de patente de la técnica anterior. Existe una diferencia porque, en el caso del documento no de patente de la técnica anterior, la batería se evalúa en la condición de descarga a 0,2 C. Sin embargo, en general, cuando la tasa C es baja, aunque la capacidad de descarga es bastante alta, puede observarse a partir de los dibujos en el documento no de patente de la técnica anterior (figura 4) que la capacidad de descarga es mucho menor que la de los ejemplos 1 a 3 (la condición de descarga a 0,3 C) de la presente invención (la figura 4 es un gráfico que muestra la eficiencia coulombica, la capacidad de descarga y el rendimiento de vida útil de una batería secundaria de litio típica, y más precisamente, es un gráfico mostrado en la "figura 4" del documento no de patente de la técnica anterior (ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES 2016, 8, PÁGS. 7783-7789)).

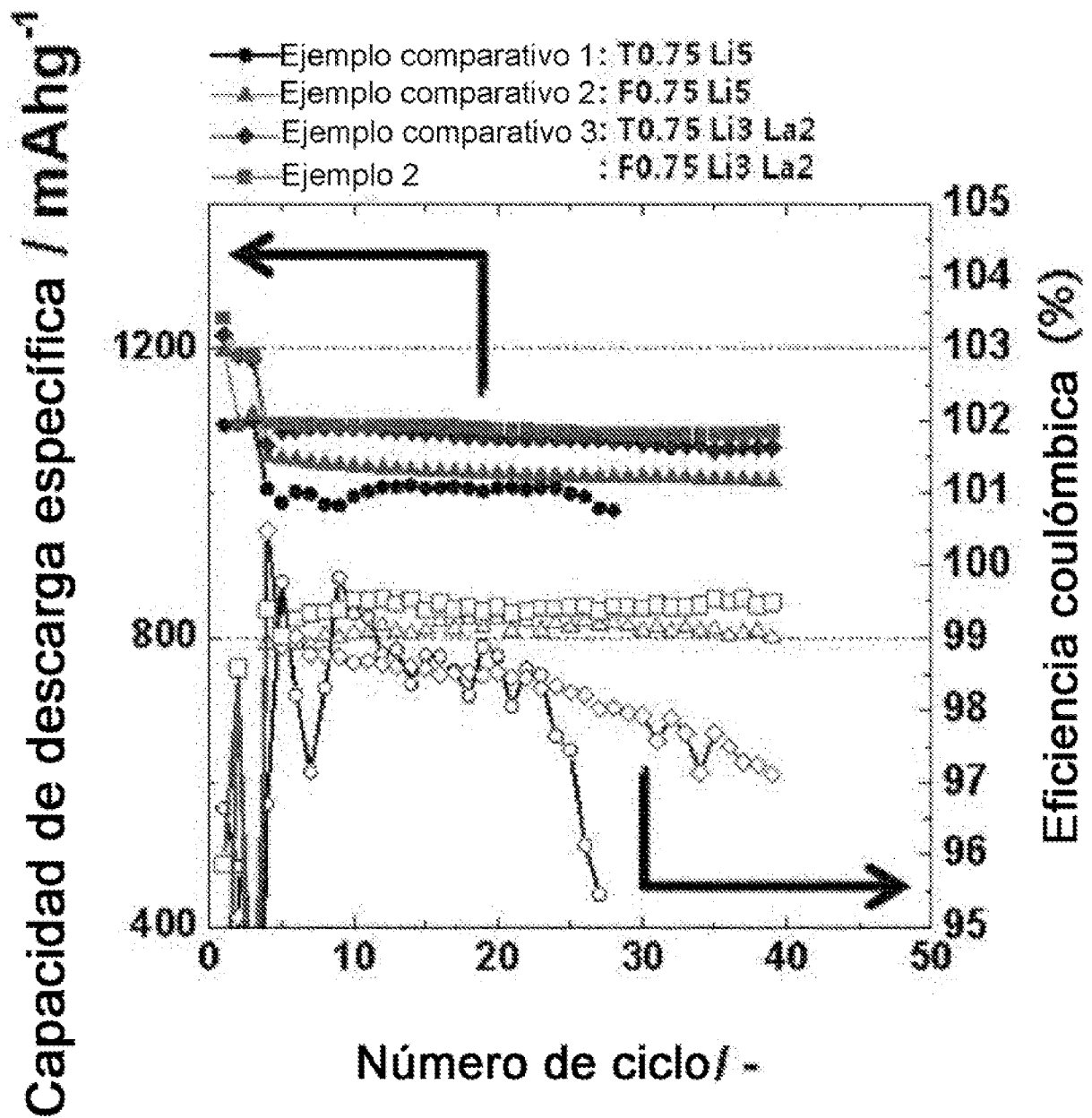
REIVINDICACIONES

1. Disolución de electrolito para una batería secundaria de litio que comprende
 - 5 un primer disolvente que comprende un compuesto heterocíclico que contiene uno o más dobles enlaces y, al mismo tiempo, que contiene uno cualquiera de un átomo de oxígeno y un átomo de azufre;
 - un segundo disolvente que comprende al menos uno de un compuesto a base de éter, un compuesto a base de éster, un compuesto a base de amida y un compuesto a base de carbonato;
 - 10 una sal de litio;
 - nitrato de lantano; y
 - 15 un aditivo que comprende nitrato de litio.
2. Disolución de electrolito para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el compuesto heterocíclico es un compuesto heterocíclico de 3 a 15 miembros sustituido o no sustituido con al menos uno
 - 20 seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alquilo cíclico que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo halógeno, un grupo nitro, un grupo amina y un grupo sulfonilo, o un compuesto multicíclico de un compuesto heterocíclico con al menos uno de un grupo alquilo cíclico que tiene de 3 a 8 átomos de carbono y un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono.
- 25 3. Disolución de electrolito para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el compuesto heterocíclico se selecciona de furano, 2-metilfurano, 3-metilfurano, 2-etilfurano, 2-propilfurano, 2-butilfurano, 2,3-dimetilfurano, 2,4-dimetilfurano, 2,5-dimetilfurano, pirano, 2-metilpirano, 3-metilpirano, 4-metilpirano, benzofurano, 2-(2-nitrovinil)furano, tiofeno, 2-metiltiofeno, 2-etiltiofeno, 2-propiltiofeno, 2-butiltiofeno, 2,3-dimetiltiofeno, 2,4-dimetiltiofeno y 2,5-dimetiltiofeno.
- 30 4. Disolución de electrolito para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que la sal de litio es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiC₄BO₈, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (C₂F₅SO₂)₂NLi, LiFSI((SO₂F)₂NLi), (CF₃SO₂)₃CLi, cloroborano de litio, carboxilato alifático inferior de litio que tiene 4 o
 - 35 menos átomos de carbono, 4-fenilborato de litio e imida de litio.
5. Disolución de electrolito para la batería secundaria de litio según la reivindicación 4, en la que la sal de litio comprende LiFSI.
- 40 6. Disolución de electrolito para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el aditivo comprende además al menos uno seleccionado del grupo que consiste en nitrato de potasio, nitrato de cesio, nitrato de magnesio, nitrato de bario, nitrito de litio, nitrito de potasio y nitrito de cesio.
- 45 7. Disolución de electrolito para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el contenido total del aditivo y nitrato de lantano es del 2 al 8 % en peso con respecto al peso total de la disolución de electrolito para la batería secundaria de litio.
8. Disolución de electrolito para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el compuesto
 - 50 a base de éter del segundo disolvente es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en dimetil éter, dietil éter, dipropil éter, metil etil éter, metil propil éter, etil propil éter, dimetoxietano, dietoxietano, metoxietoxietano, dimetil éter de dietilenglicol, dietil éter de dietilenglicol, metil etil éter de dietilenglicol, dimetil éter de trietilenglicol, dietil éter de trietilenglicol, metil etil éter de trietilenglicol, dimetil éter de tetraetilenglicol, dietil éter de tetraetilenglicol, metil etil éter de tetraetilenglicol, dimetil éter de polietilenglicol, dietil éter de polietilenglicol y metil etil éter de polietilenglicol.
- 55 9. Disolución de electrolito para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que la disolución de electrolito para la batería secundaria de litio comprende 2-metilfurano como primer disolvente, dimetoxietano como segundo disolvente, LiFSI como sal de litio, nitrato de lantano y nitrato de litio como aditivo.
- 60 10. Batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo; un electrodo negativo; un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y la disolución de electrolito para la batería secundaria de litio según la reivindicación 1.
- 65 11. Batería secundaria de litio según la reivindicación 10, en la que la batería secundaria de litio es una batería de litio-azufre.

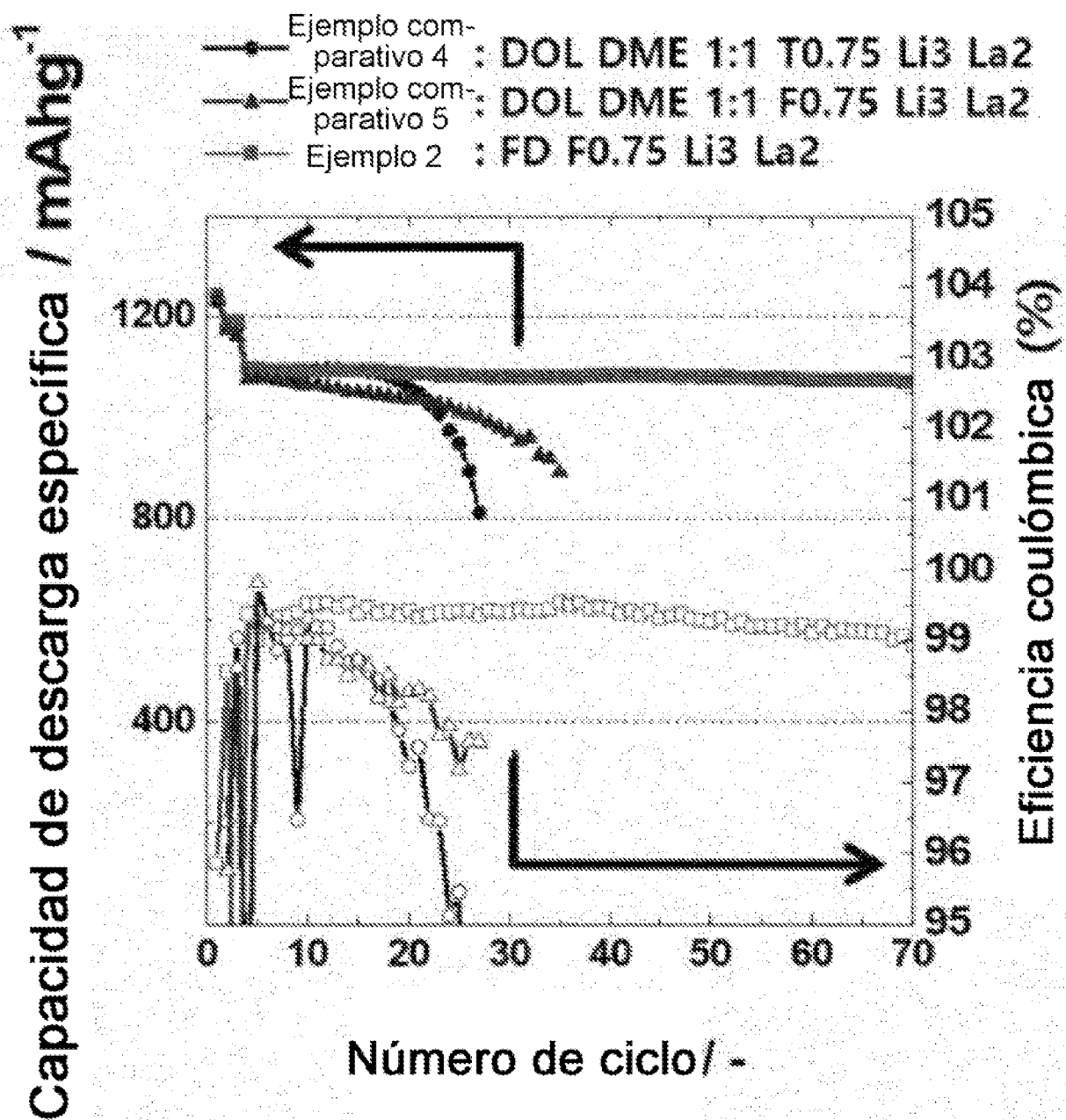
[Figura 1]



[Figura 2]



[Figura 3]



[Figura 4]

Documento de la
técnica anterior

