

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 028 344**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/587 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.04.2020** **PCT/KR2020/005452**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.11.2020** **WO20222465**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2020** **E 20798800 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2025** **EP 3866246**

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

30 Prioridad:

29.04.2019 KR 20190050049

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.06.2025

73 Titular/es:

**LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.00%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR**

72 Inventor/es:

**OH, JEONG WOO;
LEE, CHUL HAENG y
KANG, YOO SUN**

74 Agente/Representante:

QUIRÓS MARÍN, María

Observaciones:

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

ES 3 028 344 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 incluye el mismo

5 Esta solicitud reivindica prioridad de la solicitud de patente coreana n.º 10-2019-0050049, presentada el 29 de abril de 2019.

Campo técnico

10 La presente invención se refiere a un electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio y a una batería secundaria de litio que incluye el mismo, y más particularmente, a un electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, que incluye un aditivo de electrolito capaz de suprimir la disolución de metal de transición de un electrodo positivo y la descomposición de una interfase sólido-electrolito (SEI) durante una exposición a alta temperatura, y a una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

15 **Antecedentes de la técnica**

Recientemente, se han desarrollado cada vez más intereses en las tecnologías de almacenamiento de energía, y los esfuerzos para la investigación y el desarrollo de dispositivos electroquímicos se han materializado gradualmente a medida que la aplicación de las tecnologías de almacenamiento de energía se amplía a la energía de teléfonos móviles, videocámaras, ordenadores portátiles, e incluso a vehículos eléctricos.

20 Surge un interés en el desarrollo de baterías secundarias recargables entre estos dispositivos electroquímicos, y, particularmente, las baterías secundarias de litio desarrolladas a principios de la década de 1990 son el foco de atención debido a que las baterías secundarias de litio son ventajosas porque tienen una tensión de funcionamiento más alta y una densidad de energía significativamente más alta.

Una batería secundaria de litio se prepara generalmente mediante un método tal como sigue. Se forma un conjunto de electrodos disponiendo un separador entre un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo formado por un óxido de metal de transición que contiene litio y un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo capaz de almacenar iones de litio, y, tras insertar el conjunto de electrodos en una carcasa de batería, se inyecta un electrolito no acuoso que se convierte en un medio para suministrar iones de litio y luego se sella la carcasa de batería.

35 En un caso en el que la batería secundaria de litio se somete a una alta tensión o se expone a una alta temperatura, pueden producirse un aumento de la resistencia y una reducción de la capacidad para degradar el rendimiento. Se sabe que tal degradación del rendimiento se debe a una reducción de la capacidad de pasivación provocada por el daño de una interfase sólido-electrolito (SEI) mientras se descompone una película formada sobre una superficie de un electrodo (particularmente, el electrodo negativo) por un subproducto que se genera mientras se descompone una disolución de electrolito a altas temperaturas. Si se daña la SEI formada sobre la superficie del electrodo, se provoca una descomposición adicional de la película y del electrolito durante la carga y descarga, y se produce la disolución de metal de transición en el electrodo positivo para acelerar la degradación del rendimiento de la batería. Además, dado que los iones de metal de transición disueltos a partir del electrodo positivo se electrodepositan sobre el electrodo negativo para consumir los electrones debido a la electrodeposición de metal y a la descomposición adicional del electrolito, se aumenta la capacidad irreversible y, por tanto, no sólo puede reducirse la capacidad de la celda, sino que también pueden provocarse un aumento de la resistencia y la autodescarga del electrodo negativo de grafito.

50 Pueden introducirse impurezas a partir de un procedimiento, tal como un procedimiento de corte, un procedimiento de preparación de material activo, y un procedimiento de ensamblaje en carcasa, en un procedimiento de preparación de la batería secundaria de litio, y un ejemplo representativo de las impurezas puede ser el hierro (Fe). Si se oxida la impureza, tal como hierro (Fe), en la batería, se provoca una baja tensión para convertirse en una causa de degradación del rendimiento de la batería.

55 Por tanto, existe una necesidad de desarrollar una batería secundaria de litio que pueda suprimir la degradación del rendimiento de la batería al impedir el daño de la SEI a altas temperaturas y pueda impedir un fenómeno de baja tensión provocado por la impureza.

60 El documento WO 2019/059365 A1 se refiere a una disolución electrolítica no acuosa, a una batería secundaria con disolución electrolítica no acuosa, y a un dispositivo de energía. El documento CN 105 206 874 A se refiere al campo de las baterías de iones de litio, y en particular, a un electrolito de batería de iones de litio que contiene un alquil-silano y a una batería de iones de litio que usa el mismo. El documento JP 2016 004751 A se refiere a una batería secundaria de litio cargable y descargable usada para una fuente de alimentación de un dispositivo electrónico portátil, en un vehículo, para almacenamiento de energía eléctrica, y similares, y a un electrolito no acuoso usado para la batería secundaria de litio. El documento JP 2004 171981 A se refiere a un electrolito no acuoso y a una batería secundaria que usa el mismo. El documento JP 2019 057356 A se refiere a un electrolito para una batería

con electrolito no acuoso que contiene un compuesto de silano específico y un carbonato que tiene un átomo de flúor, y a una batería con electrolito no acuoso que usa el mismo. El documento KR 2017 0025136 A se refiere a un material activo de electrodo negativo para una batería secundaria de litio, a un método para producir el mismo, a un electrodo negativo que incluye el mismo, y a una batería secundaria de litio. El documento JP 2011 077029 A se refiere a un electrolito no acuoso usado en una batería secundaria que tiene un electrodo negativo que contiene un compuesto de ácido carboxílico polimérico, y más específicamente, a un electrolito no acuoso que contiene un compuesto de fosfato insaturado que tiene una estructura específica. El documento JP 2017 216040 A se refiere a una disolución electrolítica no acuosa que tiene excelentes características de salida a bajas temperaturas y a una batería que usa una disolución electrolítica no acuosa, tal como una batería secundaria de litio que usa la misma. El documento JP 2016 035820 A se refiere a un electrolito para una batería con electrolito no acuoso que contiene una sal de electrolito específica y un compuesto de silano, y a una batería con electrolito no acuoso que usa el mismo.

Divulgación de la invención

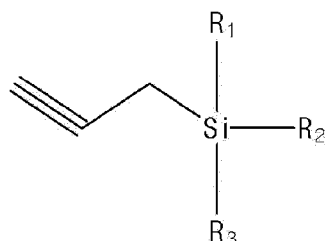
15 Problema técnico

Un aspecto de la presente invención proporciona un electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, que incluye un aditivo que tiene un grupo funcional capaz de reforzar una interfase sólido-electrolito (SEI) al descomponerse en un electrodo positivo y/o electrodo negativo y capaz de eliminar un subproducto de electrolito, tal como HF, que descompone la SEI, y una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que incluye un disolvente orgánico; una sal de litio; y un compuesto representado por la fórmula 1.

[Fórmula 1]



En la [Fórmula 1],

R₁ a R₃ son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye un electrodo positivo; un electrodo negativo; un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y el electrolito no acuoso según la presente invención.

40 Efectos ventajosos

Un aditivo de la fórmula 1 incluido en un electrolito no acuoso de la presente invención es un compuesto que contiene silicio (Si) y un grupo propargilo, en donde, dado que el Si reacciona con el HF o similar, que se genera como producto de descomposición de electrolito, para eliminar el HF mediante la formación de Si-F, el Si puede suprimir el daño de una interfase sólido-electrolito (SEI) provocado por el HF.

Dado que el grupo propargilo incluido en el aditivo de la fórmula 1 refuerza la SEI al descomponerse sobre una superficie de un electrodo, puede permitir que se mantenga de manera estable una capa de pasivación sobre la superficie del electrodo y puede impedir la oxidación del hierro (Fe) al adsorberse sobre una superficie de una impureza tal como Fe y, por tanto, puede suprimir un fenómeno de baja tensión generado debido a la oxidación del Fe.

Por tanto, si se usa el electrolito no acuoso de la presente invención que incluye el aditivo de la fórmula 1, no sólo puede suprimirse la degradación del rendimiento de la batería debido a la disolución de metal de transición o a la generación de gas, que está provocada por la descomposición de la SEI durante una exposición a alta temperatura, sino que también puede impedirse de manera eficaz la degradación del rendimiento de la batería provocada por la oxidación de impurezas.

Modo de llevar a cabo la invención

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

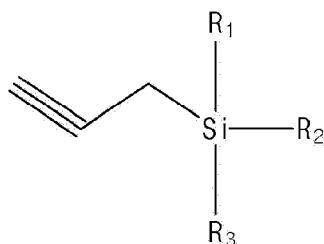
Como resultado de una cantidad significativa de investigación realizada para desarrollar una batería secundaria de litio que tenga un excelente rendimiento incluso a altas temperaturas, los presentes inventores han hallado que pueden suprimirse la disolución de metal de transición y un fenómeno de descomposición de interfase sólido-electrolito (SEI) a altas temperaturas al usar, como aditivo de electrolito no acuoso, un compuesto de silicio que contiene un grupo propargilo con una estructura específica, conduciendo de ese modo a la completitud de la presente invención.

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

Electrolito no acuoso

Un electrolito no acuoso según la presente invención incluye una sal de litio, un disolvente orgánico, y un compuesto representado por la siguiente fórmula 1.

[Fórmula 1]



En la [Fórmula 1],

R₁ a R₃ son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

(1) Sal de litio

Como sal de litio pueden usarse sin limitación diversas sales de litio usadas normalmente en un electrolito para una batería secundaria de litio, y, por ejemplo, la sal de litio puede incluir Li⁺ como catión, y puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, AlO₄⁻, AlCl₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, AsF₆⁻, B₁₀Cl₁₀⁻, BF₂C₂O₄⁻, BC₄O₈⁻, PF₄C₂O₄⁻, PF₂C₄O₈⁻, (CF₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, (CF₃)₆P⁻, CF₃SO₃⁻, C₄F₉SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, CH₃SO₃⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, SCN⁻, y (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻ como anión.

Específicamente, la sal de litio puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en LiCl, LiBr, LiI, LiBF₄, LiClO₄, LiAlO₄, LiAlCl₄, LiPF₆, LiSbF₆, LiAsF₆, LiB₁₀Cl₁₀, LiBOB (LiB(C₂O₄)₂), LiCF₃SO₃, LiTFSI (LiN(SO₂CF₃)₂), LiFSI (LiN(SO₂F)₂), LiCH₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiCH₃CO₂, y LiBETI (LiN(SO₂CF₂CF₃)₂). Específicamente, la sal de litio puede incluir un único material seleccionado del grupo que consiste en LiBF₄, LiClO₄, LiPF₆, LiBOB (LiB(C₂O₄)₂), LiCF₃SO₃, LiTFSI (LiN(SO₂CF₃)₂), y LiBETI (LiN(SO₂CF₂CF₃)₂), o una mezcla de dos o más de los mismos.

La sal de litio puede cambiarse apropiadamente en un intervalo que puede usarse normalmente, pero puede incluirse en una concentración de 0,8 M a 4,0 M, específicamente de 1,0 M a 3,0 M, en una disolución de electrolito para obtener un efecto óptimo de formación de una película para impedir la corrosión de una superficie de un electrodo.

Si la concentración de la sal de litio es menor de 0,8 M, un efecto de mejora de las características de ciclo y de salida a baja temperatura durante el almacenamiento a alta temperatura de una batería secundaria de litio es insignificante, y, si la concentración de la sal de litio es mayor de 4,0 M, puede reducirse la impregnabilidad de la disolución de electrolito debido a un aumento de la viscosidad de la disolución de electrolito no acuoso.

(2) Disolvente orgánico

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

5 El disolvente orgánico a base de carbonato cíclico es un disolvente orgánico que puede disociar bien la sal de litio en el electrolito debido a la alta permitividad como disolvente orgánico altamente viscoso, en donde ejemplos específicos del disolvente orgánico a base de carbonato cíclico pueden ser al menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno, y carbonato de vinileno, y, entre ellos, el disolvente orgánico a base de carbonato cíclico puede incluir carbonato de etileno.

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

Además, el disolvente orgánico puede incluir además un disolvente orgánico a base de éster lineal y/o un disolvente orgánico a base de éster cíclico en el disolvente orgánico a base de carbonato cíclico y/o el disolvente orgánico a base de carbonato lineal para preparar una disolución de electrolito que tiene alta conductividad iónica.

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

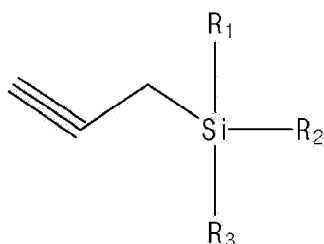
Además, el disolvente orgánico a base de éster cíclico puede incluir al menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, σ -valerolactona, y ϵ -caprolactona.

30 El disolvente orgánico puede usarse sin limitación añadiendo un disolvente orgánico usado normalmente en una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio, si es necesario. Por ejemplo, el disolvente orgánico puede incluir además al menos un disolvente orgánico seleccionado de un disolvente orgánico a base de éter, un disolvente orgánico a base de amida, y un disolvente orgánico a base de nitrilo.

35 (3) Aditivo

El electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención puede incluir un compuesto representado por la siguiente fórmula 1 como aditivo.

40 [Fórmula 1]



45 En la [Fórmula 1], R_1 a R_3 son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

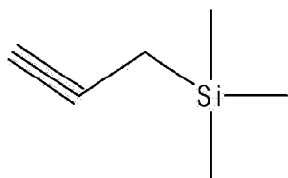
Específicamente, R_1 a R_3 pueden ser cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y, más específicamente, R_1 a R_3 pueden ser un grupo metilo, un grupo etilo, o un grupo propilo.

50 El compuesto representado por la fórmula 1 es un compuesto que contiene silicio (Si) y un grupo propargilo, en donde, dado que el Si reacciona con el HF o similar, que se genera como producto de descomposición de electrolito, para formar Si-F, el Si puede eliminar el HF y, por tanto, el Si puede impedir que el HF ataque y descomponga una película sobre la superficie del electrodo.

55 Además, dado que el grupo propargilo reacciona con la película sobre la superficie del electrodo para permitir que la SEI se forme firmemente, puede impedir la disolución de metal de transición que está provocada por el contacto entre un electrodo positivo y el electrolito. Además, dado que el grupo propargilo impide la oxidación de hierro (Fe) al adsorberse sobre el Fe como impureza, impide la aparición de un fenómeno de baja tensión.

Un ejemplo específico del compuesto representado por la fórmula 1 puede ser un compuesto representado por la fórmula 1-1 a continuación.

5 [Fórmula 1-1]



10 El compuesto representado por la fórmula 1 puede incluirse en una cantidad de 0,5 partes en peso a 5 partes en peso, preferiblemente de 0,5 partes en peso a 3 partes en peso, y más preferiblemente de 0,5 partes en peso a 1 parte en peso, basándose en 100 partes en peso del electrolito no acuoso. El motivo de esto es que, si la cantidad del compuesto representado por la fórmula 1 es excesivamente pequeña, el efecto de retirada de HF es insignificante, y, si la cantidad del compuesto representado por la fórmula 1 es excesivamente grande, puede producirse un efecto secundario, tal como un aumento de la resistencia.

15

(4) Aditivos adicionales

20 Con el fin de impedir que se descomponga una disolución de electrolito no acuoso para provocar el colapso de un electrodo negativo en un entorno de alta salida, o mejorar adicionalmente las características de descarga a baja temperatura y alta tasa, la estabilidad a alta temperatura, la protección frente a sobrecarga, y un efecto de supresión de hinchamiento de la batería a altas temperaturas, el electrolito no acuoso según la presente invención puede incluir además otros aditivos adicionales además del compuesto representado por la fórmula 1, si es necesario.

25 Ejemplos del aditivo adicional pueden ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto a base de carbonato cíclico, un compuesto a base de carbonato sustituido con halógeno, un compuesto a base de sulfona, un compuesto a base de sulfato, un compuesto a base de fosfato, un compuesto a base de borato, un compuesto a base de nitrilo, un compuesto a base de benceno, un compuesto a base de amina, un compuesto a base de silano, y un compuesto a base de sal de litio.

30 El compuesto a base de carbonato cíclico puede incluir, por ejemplo, carbonato de vinileno (VC) o carbonato de viniletileno.

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

35

El compuesto a base de sulfona puede incluir, por ejemplo, al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,3-propanosulfona (PS), 1,4-butanosulfona, etanosulfona, 1,3-propenosulfona (PRS), 1,4-butenosulfona, y 1-metil-1,3-propenosulfona.

40 El compuesto a base de sulfato puede incluir, por ejemplo, sulfato de etileno (Esa), sulfato de trimetileno (TMS), o sulfato de metiltrimetileno (MTMS).

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

El compuesto a base de borato puede incluir, por ejemplo, tetrafenilborato y oxalildifluoroborato de litio.

50 El compuesto a base de nitrilo puede incluir, por ejemplo, al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en succinonitrilo, adiponitrilo, acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, valerionitrilo, caprilonitrilo, heptanonitrilo, ciclopentanocarbonitrilo, ciclohexanocarbonitrilo, 2-fluorobenzonitrilo, 4-fluorobenzonitrilo, difluorobenzonitrilo, trifluorobenzonitrilo, fenilacetionitrilo, 2-fluorofenilacetionitrilo, y 4-fluorofenilacetionitrilo.

55 El compuesto a base de benceno puede incluir, por ejemplo, fluorobenceno, el compuesto a base de amina puede incluir trietanolamina o etilendiamina, y el compuesto a base de silano puede incluir tetraavinilsilano.

60 El compuesto a base de sal de litio es un compuesto diferente de la sal de litio incluida en la disolución de electrolito no acuoso, en donde el compuesto a base de sal de litio puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en LiPO_2F_2 , LiODFB, LiBOB (bis(oxalato)borato de litio ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)), y LiBF_4 .

En un caso en el que se incluye carbonato de vinileno, carbonato de vinileno, o succinonitrilo, entre estos aditivos adicionales, puede formarse una SEI más robusta sobre una superficie del electrodo negativo durante un procedimiento de activación inicial de la batería secundaria.

- 5 En un caso en el que se incluye LiBF_4 , puede mejorarse la estabilidad a alta temperatura de la batería secundaria al suprimir la generación de gas que puede generarse debido a la descomposición de la disolución de electrolito durante el almacenamiento a alta temperatura.

10 Los aditivos adicionales pueden usarse como una mezcla de dos o más de los mismos, y pueden incluirse en una cantidad del 0,01 % en peso al 50 % en peso, particularmente del 0,01 % en peso al 10 % en peso, y preferiblemente del 0,05 % en peso al 5 % en peso, basándose en el peso total del electrolito no acuoso. Si la cantidad del aditivo adicional es menor del 0,01 % en peso, los efectos de mejora de la salida a baja temperatura, las características de almacenamiento a alta temperatura, y las características de vida útil a alta temperatura de la batería son insignificantes, y, si la cantidad del aditivo adicional es mayor del 50 % en peso, existe la posibilidad de que la reacción secundaria se produzca excesivamente durante la carga y descarga de la batería debido a la cantidad excesiva del aditivo. Particularmente, dado que los aditivos para formar una SEI pueden no descomponerse suficientemente a altas temperaturas cuando se añaden cantidades excesivas de los aditivos para formar una SEI, puede formarse un material sin reaccionar en la disolución de electrolito a temperatura ambiente, o los aditivos para formar una SEI pueden estar presentes en forma de precipitados. Por consiguiente, puede producirse una reacción secundaria en la que se degradan las características de vida útil o de resistencia de la batería secundaria.

Batería secundaria de litio

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

25 La batería secundaria de litio según la presente invención incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito no acuoso, y, en este caso, el electrolito no acuoso es el electrolito no acuoso según la presente invención. Dado que el electrolito no acuoso se ha descrito anteriormente, se omitirá una descripción del mismo y se describirán otros componentes a continuación.

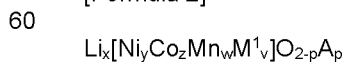
30 (1) Electrodo positivo

El electrodo positivo según la presente invención puede incluir una capa de material activo de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo, y, si es necesario, la capa de material activo de electrodo positivo puede incluir además un agente conductor y/o un aglutinante.

El material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de intercalar y desintercalar litio de manera reversible, en donde el material activo de electrodo positivo puede incluir específicamente un óxido de metal compuesto-litio que incluye litio y al menos un metal de transición tal como cobalto, manganeso, níquel, o aluminio. Específicamente, el óxido de metal compuesto-litio puede incluir óxido a base de litio-manganeso (por ejemplo, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , etc.), óxido a base de litio-cobalto (por ejemplo, LiCoO_2 , etc.), óxido a base de litio-níquel (por ejemplo, LiNiO_2 , etc.), óxido a base de litio-níquel-manganeso (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (donde $0 < y < 1$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ (donde $0 < z < 2$)), óxido a base de litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ (donde $0 < y < 1$)), óxido a base de litio-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (donde $0 < y < 1$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ (donde $0 < z < 2$)), óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$ (donde $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r < 1$, y $p+q+r=1$) o $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$ (donde $0 < p < 2$, $0 < q < 2$, $0 < r < 2$, y $p+q+r=2$)), u óxido de litio-níquel-cobalto-metal de transición (M) (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{p3}\text{Co}_{q3}\text{Mn}_{r3}\text{M}_{s3})\text{O}_2$ (donde M se selecciona del grupo que consiste en aluminio (Al), hierro (Fe), vanadio (V), cromo (Cr), titanio (Ti), tántalo (Ta), magnesio (Mg), y molibdeno (Mo), y p_3, q_3, r_3 , y s_3 son fracciones atómicas de cada elemento independiente, en donde $0 < p_3 < 1$, $0 < q_3 < 1$, $0 < r_3 < 1$, $0 < s_3 < 1$, y $p_3+q_3+r_3+s_3=1$), y puede incluirse uno cualquiera de los mismos o un compuesto de dos o más de los mismos.

Entre estos materiales, en cuanto a la mejora de las características de capacidad y la estabilidad de la batería, el óxido de metal compuesto-litio puede incluir LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, o $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$, etc.), u óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio (por ejemplo, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, etc.), y, más específicamente, el óxido de metal compuesto-litio puede ser un óxido a base de litio-níquel-cobalto-manganeso representado por la fórmula 2 a continuación.

[Fórmula 2]



En la [Fórmula 2], M^1 es un elemento dopante que sustituye los sitios de metal de transición y puede incluir al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en wolframio (W), cobre (Cu), hierro (Fe), vanadio (V), cromo (Cr), titanio (Ti), zirconio (Zr), zinc (Zn), aluminio (Al), indio (In), tántalo (Ta), itrio (Y), lantano (La), estroncio (Sr), galio (Ga), escandio (Sc), gadolinio (Gd), samario (Sm), calcio (Ca), cerio (Ce), niobio (Nb), magnesio (Mg), boro (B), y

molibdeno (Mo).

A es un elemento que sustituye los sitios de oxígeno y puede incluir al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br), yodo (I), astato (At), y azufre (S).

5 x representa una razón atómica de litio con respecto a los metales de transición totales en el óxido a base de litio-níquel-cobalto-manganeso, en donde x puede estar en un intervalo de 1 a 1,30, preferiblemente de más de 1 a 1,30 o menos, y más preferiblemente de 1,005 a 1,30, e incluso más preferiblemente de 1,01 a 1,20.

10 y representa una razón atómica de níquel entre los metales de transición en el óxido a base de litio-níquel-cobalto-manganeso, en donde y está en un intervalo de 0,3 o más a menos de 1, preferiblemente de 0,6 a menos de 1, y más preferiblemente de 0,6 a 0,95. Dado que puede lograrse una mayor capacidad cuando se aumenta la cantidad de níquel entre los metales de transición, que la razón atómica de níquel sea de 0,6 o más es más ventajoso para lograr una alta capacidad.

15 z representa una razón atómica de cobalto entre los metales de transición en el óxido a base de litio-níquel-cobalto-manganeso, en donde z está en un intervalo de más de 0 a 0,6 o menos, y preferiblemente de 0,01 a 0,4.

20 w representa una razón atómica de manganeso entre los metales de transición en el óxido a base de litio-níquel-cobalto-manganeso, en donde w está en un intervalo de más de 0 a 0,6 o menos, y preferiblemente de 0,01 a 0,4.

25 v representa una razón atómica del elemento dopante M¹ dopado en los sitios de metal de transición en el óxido a base de litio-níquel-cobalto-manganeso, en donde v puede estar en un intervalo de 0 a 0,2, y preferiblemente de 0 a 0,1. En un caso en el que se añade el elemento dopante M¹, hay un efecto de mejora de la estabilidad estructural del óxido a base de litio-níquel-cobalto-manganeso, pero, dado que puede reducirse la capacidad cuando se aumenta la cantidad de elemento dopante, es deseable que el elemento dopante se incluya en una razón atómica de 0,2 o menos.

30 p representa una razón atómica del elemento A que sustituye los sitios de oxígeno, en donde p puede estar en un intervalo de 0 a 0,2, y preferiblemente de 0 a 0,1.

En la fórmula 2, $y+z+w+v=1$.

35 Ejemplos específicos del óxido a base de litio-níquel-cobalto-manganeso pueden ser $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$, y $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$, pero el óxido a base de litio-níquel-cobalto-manganeso no se limita a los mismos.

40 El material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 98 % en peso, más específicamente del 85 % en peso al 98 % en peso, basándose en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo. Cuando el material activo de electrodo positivo se incluye en una cantidad dentro del intervalo anterior, pueden mostrarse excelentes características de capacidad.

45 A continuación, el agente conductor se usa para proporcionar conductividad al electrodo, en donde puede usarse sin limitación particular cualquier agente conductor siempre que tenga una conductividad electrónica adecuada sin provocar cambios químicos adversos en la batería.

50 Ejemplos específicos del agente conductor pueden ser grafito tal como grafito natural o grafito artificial; materiales a base de carbono tales como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico, y fibras de carbono; polvo o fibras de metal tal como cobre, níquel, aluminio, y plata; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxidos de metales conductores tales como óxido de titanio; o polímeros conductores tales como derivados de polifenileno, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos.

55 El agente conductor puede incluirse en una cantidad del 0,1 % en peso al 10 % en peso, y preferiblemente del 0,1 % en peso al 5 % en peso, basándose en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.

A continuación, el aglutinante mejora la adhesión entre las partículas de material activo de electrodo positivo y la adhesión entre el material activo de electrodo positivo y un colector de corriente.

60 Ejemplos específicos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(alcohol vinílico), poli(acrilonitrilo), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno (SBR), un caucho fluorado, o diversos copolímeros de los mismos, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. El aglutinante puede incluirse en una cantidad del 0,1 % en peso al 15 % en peso, y

preferiblemente del 0,1 % en peso al 10 % en peso, basándose en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.

5 El electrodo positivo de la presente invención tal como se describió anteriormente puede prepararse mediante un método de preparar un electrodo positivo que se conoce en la técnica. Por ejemplo, el electrodo positivo puede prepararse mediante un método en el que se recubre un colector de electrodo positivo con una suspensión de electrodo positivo, que se prepara disolviendo o dispersando el material activo de electrodo positivo, el aglutinante, y/o el agente conductor en un disolvente, se seca, y luego se lamina, o un método en el que se cuele la suspensión de electrodo positivo en un soporte independiente, y luego se lamina una película separada del soporte sobre el colector de electrodo positivo.

10 El colector de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y, por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, o aluminio o acero inoxidable cuya superficie se trata con uno de carbono, níquel, titanio, plata, o similares. Además, el colector de electrodo positivo puede tener normalmente un grosor de 3 μm a 500 μm, y pueden formarse irregularidades microscópicas sobre la superficie del colector para mejorar la adhesión a la capa de material de electrodo positivo. El colector de electrodo positivo, por ejemplo, puede usarse en diversas formas tales como las de una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de material textil no tejido, y similares.

15 El disolvente puede ser un disolvente usado normalmente en la técnica, y puede incluir dimetilsulfóxido (DMSO), alcohol isopropílico, N-metilpirrolidona (NMP), acetona, o agua, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. La cantidad del disolvente usada puede ser suficiente si la mezcla de material de electrodo positivo puede ajustarse para tener una viscosidad apropiada teniendo en cuenta el grosor de recubrimiento de la mezcla de material de electrodo positivo, el rendimiento de fabricación, y la trabajabilidad, y no está particularmente limitado.

20 (2) Electrodo negativo

30 A continuación, se describirá un electrodo negativo.

El electrodo negativo según la presente invención incluye un material activo de electrodo negativo a base de carbono como material activo de electrodo negativo. Específicamente, el electrodo negativo incluye una capa de material activo de electrodo negativo que incluye el material activo de electrodo negativo a base de carbono, y la capa de material activo de electrodo negativo puede incluir además un agente conductor y/o un aglutinante, si es necesario.

35 Como material activo de electrodo negativo a base de carbono, pueden usarse diversos materiales activos de electrodo negativo a base de carbono usados en la técnica, por ejemplo, materiales a base de grafito tales como grafito natural, grafito artificial, y grafito Kish; carbono pirolítico, fibra de carbono a base de brea de mesofase, micropérlas de mesocarbono, breas de mesofase, carbono sinterizado a alta temperatura tal como coques derivados de brea de alquitrán de hulla o petróleo, carbono blando, y carbono duro. La forma del material activo de electrodo negativo a base de carbono no está particularmente limitada, y pueden usarse materiales de diversas formas, tales como una forma irregular, una forma plana, una forma escamosa, una forma esférica, o una forma fibrosa.

40 Preferiblemente, el material activo de electrodo negativo a base de carbono puede incluir al menos uno de grafito natural o grafito artificial. Más preferiblemente, el material activo de electrodo negativo a base de carbono puede incluir grafito natural y grafito artificial. En un caso en el que se usan juntos el grafito natural y el grafito artificial, puede aumentarse la adhesión con un colector de corriente para suprimir la exfoliación del material activo.

45 El electrodo negativo según la presente invención puede incluir además otro tipo de material activo de electrodo negativo, tal como un material activo de electrodo negativo a base de silicio, como material activo de electrodo negativo además del material activo de electrodo negativo a base de carbono.

50 El material activo de electrodo negativo a base de silicio puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en silicio metálico (Si), óxido de silicio (SiO_x, donde 0 < x < 2), carburo de silicio (SiC), y una aleación de Si-Y (donde Y es un elemento seleccionado del grupo que consiste en un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un elemento del grupo 13, un elemento del grupo 14, un metal de transición, un elemento de tierras raras, y una combinación de los mismos, y no es Si). El elemento Y puede seleccionarse del grupo que consiste en magnesio (Mg), calcio (Ca), estroncio (Sr), bario (Ba), radio (Ra), escandio (Sc), itrio (Y), titanio (Ti), zirconio (Zr), hafnio (Hf), rutherfordio (Rf), vanadio (V), niobio (Nb), tántalo (Ta), dubnio (Db), cromo (Cr), molibdeno (Mo), wolframio (W), seaborgio (Sg), tecnecio (Tc), renio (Re), bohrio (Bh), hierro (Fe), plomo (Pb), rutenio (Ru), osmio (Os), hassio (Hs), rodio (Rh), iridio (Ir), paladio (Pd), platino (Pt), cobre (Cu), plata (Ag), oro (Au), zinc (Zn), cadmio (Cd), boro (B), aluminio (Al), galio (Ga), estaño (Sn), indio (In), germanio (Ge), fósforo (P), arsénico (As), antimonio (Sb), bismuto (Bi), azufre (S), selenio (Se), telurio (Te), polonio (Po), y una combinación de los mismos.

Dado que el material activo de electrodo negativo a base de silicio tiene mayores características de capacidad que el material activo de electrodo negativo a base de carbono, pueden obtenerse mejores características de capacidad cuando se incluye adicionalmente el material activo de electrodo negativo a base de silicio.

5 Sin embargo, un electrodo negativo que contiene silicio contiene más componentes ricos en O en la SEI que un electrodo negativo de grafito, y la SEI que contiene los componentes ricos en O tiende a descomponerse más fácilmente cuando está presente un ácido de Lewis, tal como HF o PF₅, en el electrolito. Por tanto, con respecto al electrodo negativo que contiene silicio, existe una necesidad de suprimir la formación del ácido de Lewis, tal como HF o PF₅, en el electrolito, o retirar (o eliminar) el ácido de Lewis formado con el fin de mantener de manera estable la SEI. Dado que el electrolito no acuoso según la presente invención usa el aditivo que contiene un grupo funcional de Si capaz de retirar el ácido de Lewis, tal como HF, y un grupo propargilo que refuerza la SEI al descomponerse sobre la superficie del electrodo negativo, puede suprimir eficazmente la descomposición de la SEI cuando se usa el electrodo negativo que contiene silicio.

15 Según una realización, el material activo de electrodo negativo puede ser una mezcla del material activo de electrodo negativo a base de silicio y el material activo de electrodo negativo a base de carbono, y, en este caso, la razón de mezclado de material activo de electrodo negativo a base de silicio:material activo de electrodo negativo a base de carbono puede estar en un intervalo de 1:99 a 50:50, y preferiblemente de 5:95 a 30:70, como razón en peso. En un caso en el que la razón de mezclado del material activo de electrodo negativo a base de silicio con respecto al material activo de electrodo negativo a base de carbono satisface el intervalo anterior, dado que se suprime la expansión de volumen del material activo de electrodo negativo a base de silicio mientras se mejoran las características de capacidad, puede garantizarse un excelente rendimiento de ciclo.

20 El material activo de electrodo negativo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso basándose en el peso total de la capa de material activo de electrodo negativo. En un caso en el que la cantidad del material activo de electrodo negativo satisface el intervalo anterior, pueden obtenerse excelentes características de capacidad y propiedades electroquímicas.

25 A continuación, el agente conductor es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad del material activo de electrodo negativo, en donde el agente conductor puede añadirse en una cantidad del 10 % en peso o menos, y preferiblemente del 5 % en peso o menos, basándose en el peso total de la capa de material activo de electrodo negativo. Puede usarse sin limitación particular cualquier agente conductor siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y, por ejemplo, puede usarse un material conductor, tal como: grafito tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, y negro térmico; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras de metal; polvo de metal tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio, y polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno.

30 El aglutinante es un componente que ayuda en la unión entre el agente conductor, el material activo, y el colector de corriente, en donde el aglutinante se añade habitualmente en una cantidad del 0,1 % en peso al 10 % en peso basándose en el peso total de la capa de material activo de electrodo negativo. Ejemplos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno, un caucho de nitrilo-butadieno, un caucho fluorado, y diversos copolímeros de los mismos.

35 El electrodo negativo puede prepararse mediante un método de preparar un electrodo negativo que se conoce en la técnica. Por ejemplo, el electrodo negativo puede prepararse mediante un método en el que se recubre un colector de electrodo negativo con una suspensión de electrodo negativo, que se prepara disolviendo o dispersando el material activo de electrodo negativo, así como selectivamente el aglutinante y el agente conductor, en un disolvente, se lamina y se seca, o puede prepararse colando la suspensión de electrodo negativo en un soporte independiente y luego laminando una película separado del soporte sobre el colector de electrodo negativo.

40 El colector de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y, por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, cobre o acero inoxidable cuya superficie se trata con uno de carbono, níquel, titanio, plata, o similares, y una aleación de aluminio-cadmio. El colector de electrodo negativo puede tener normalmente un grosor de 3 μm a 500 μm, y, de manera similar al colector de electrodo positivo, pueden formarse irregularidades microscópicas sobre la superficie del colector para mejorar la adhesión a la capa de material activo de electrodo negativo. El colector de electrodo negativo, por ejemplo, puede usarse en diversas formas tales como las de una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de material textil no tejido, y similares.

45 El disolvente puede ser un disolvente usado normalmente en la técnica, y puede incluir dimetilsulfóxido (DMSO),

alcohol isopropílico, N-metilpirrolidona (NMP), acetona, o agua, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. La cantidad del disolvente usada puede ser suficiente si la suspensión de electrodo negativo puede ajustarse para tener una viscosidad apropiada teniendo en cuenta el grosor de recubrimiento de la mezcla de material de electrodo negativo, el rendimiento de fabricación, y la trabajabilidad, y no está particularmente limitado.

(3) Separador

La batería secundaria de litio según la presente invención incluye un separador entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

El separador separa el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporciona una trayectoria de movimiento de los iones de litio, en donde, como separador, puede usarse sin limitación particular cualquier separador siempre que se use normalmente en una batería secundaria de litio, y particularmente, puede usarse un separador que tiene alta capacidad de retención de humedad para un electrolito, así como baja resistencia a la transferencia de iones de electrolito.

Específicamente, como separador puede usarse una película polimérica porosa, por ejemplo, una película polimérica porosa preparada a partir de un polímero a base de poliolefina, tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno, y un copolímero de etileno/metacrilato, o una estructura laminada que tiene dos o más capas de los mismos. Además, puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado por fibras de poli(tereftalato de etileno) o fibras de vidrio de alto punto de fusión. Además, puede usarse un separador recubierto que incluye un componente cerámico o un material polimérico para garantizar la resistencia al calor o la resistencia mecánica, y puede usarse selectivamente el separador que tiene una estructura monocapa o multicapa.

La batería secundaria de litio según la presente invención tal como se describió anteriormente puede usarse adecuadamente en dispositivos portátiles, tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles, y cámaras digitales, y coches eléctricos tales como vehículos híbridos eléctricos (HEV).

Por tanto, según otra realización de la presente invención, se proporcionan un módulo de batería que incluye la batería secundaria de litio como celda unitaria y un bloque de baterías que incluye el módulo de batería.

El módulo de batería o el bloque de baterías puede usarse como fuente de alimentación de al menos un dispositivo de tamaño mediano y grande de una herramienta eléctrica; coches eléctricos incluyendo un vehículo eléctrico (EV), un vehículo híbrido eléctrico, y un vehículo híbrido eléctrico enchufable (PHEV); o un sistema de almacenamiento de energía.

La forma de la batería secundaria de litio de la presente invención no está particularmente limitada, pero puede usarse un tipo cilíndrico que usa una lata, un tipo prismático, un tipo bolsa, o un tipo botón.

La batería secundaria de litio según la presente invención no sólo puede usarse en una celda de batería que se usa como fuente de alimentación de un dispositivo pequeño, sino que también puede usarse como celda unitaria en un módulo de batería de tamaño mediano y grande que incluye una pluralidad de celdas de batería.

A continuación en el presente documento, se describirá con detalle la presente invención, según ejemplos específicos.

Ejemplos

Ejemplo 1

Tras disolver LiPF_6 en 99,5 g de un disolvente orgánico no acuoso, en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilo y metilo (EMC) en una razón en volumen de 30:70, de manera que la concentración de LiPF_6 fue de 1,0 M, se preparó un electrolito no acuoso añadiendo 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1-1 como aditivo (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo 2

Tras disolver LiPF_6 en 99 g de un disolvente orgánico no acuoso, en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilo y metilo (EMC) en una razón en volumen de 30:70, de manera que la concentración de LiPF_6 fue de 1,0 M, se preparó un electrolito no acuoso añadiendo 1 g del compuesto representado por la fórmula 1-1 como aditivo.

Ejemplo 3

Tras disolver LiPF_6 en 98 g de un disolvente orgánico no acuoso, en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilo y metilo (EMC) en una razón en volumen de 30:70, de manera que la concentración de LiPF_6 fue de 1,0 M, se preparó un electrolito no acuoso añadiendo 2 g del compuesto representado por la fórmula 1-1 como aditivo.

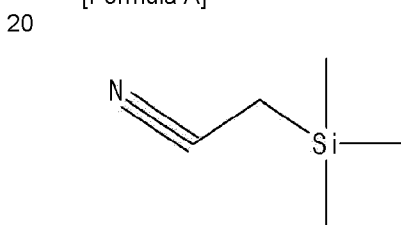
5 Ejemplo comparativo 1

Se preparó un electrolito no acuoso disolviendo LiPF_6 en 100 g de un disolvente orgánico no acuoso, en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilo y metilo (EMC) en una razón en volumen de 30:70, de manera que la concentración de LiPF_6 fue de 1,0 M, y sin añadir ningún aditivo.

Ejemplo comparativo 2

Tras disolver LiPF_6 en 99,5 g de un disolvente orgánico no acuoso, en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilo y metilo (EMC) en una razón en volumen de 30:70, de manera que la concentración de LiPF_6 fue de 1,0 M, se preparó un electrolito no acuoso añadiendo 0,5 g de un compuesto representado por la siguiente fórmula A como aditivo (véase la tabla 1 a continuación).

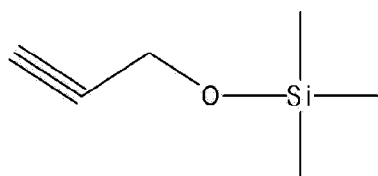
[Fórmula A]



Ejemplo comparativo 3

Tras disolver LiPF_6 en 99,5 g de un disolvente orgánico no acuoso, en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilo y metilo (EMC) en una razón en volumen de 30:70, de manera que la concentración de LiPF_6 fue de 1,0 M, se preparó un electrolito no acuoso añadiendo 0,5 g de un compuesto representado por la siguiente fórmula B como aditivo.

[Fórmula B]



[Tabla 1]

35

	Disolvente orgánico		Aditivo	
	Tipo (razón en volumen)	Cantidad de adición (g)	Tipo	Cantidad de adición (g)
Ejemplo 1	EC:EMC = 3:7	99,5	Fórmula 1-1	0,5
Ejemplo 2	EC:EMC = 3:7	99	Fórmula 1-1	1
Ejemplo 3	EC:EMC = 3:7	98	Fórmula 1-1	2
Ejemplo comparativo 1	EC:EMC = 3:7	100	-	0
Ejemplo comparativo 2	EC:EMC = 3:7	99,5	Fórmula A	0,5
Ejemplo comparativo 3	EC:EMC = 3:7	99,5	Fórmula B	0,5

Ejemplo experimental 1: Evaluación de cantidad de disolución de metal de transición

(Preparación de electrodo positivo)

40

Se añadieron un óxido a base de litio-manganeso (LiMn_2O_4 ; LMO) como partículas de material activo de electrodo positivo, negro de carbono como agente conductor, y poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) como aglutinante a N-metil-2-pirrolidona (NMP), como disolvente, en una razón en peso de 90:5:5 para preparar una suspensión de material activo de electrodo positivo (contenido de sólidos del 48 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo positivo (película delgada de Al) de 100 μm de grosor con la suspensión de material activo de electrodo positivo, se secó, y se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo.

(Preparación de electrodo negativo)

Se añadieron un material activo de electrodo negativo (razón en peso de grafito artificial:SiO = 95:5), PVDF como aglutinante, y negro de carbono como agente conductor a NMP, como disolvente, en una razón en peso de 95:2:3 para preparar una suspensión de material activo de electrodo negativo (contenido de sólidos: 70 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo negativo (película delgada de Cu) de 90 μm de grosor con la suspensión de material activo de electrodo negativo, se secó, y se prensó con rodillo para preparar un electrodo negativo.

(Preparación de batería secundaria)

Tras preparar un conjunto de electrodos mediante un método convencional de apilar secuencialmente una película porosa de polietileno con el electrodo positivo y electrodo negativo preparados mediante los métodos descritos anteriormente, se colocó el conjunto de electrodos en una carcasa de batería secundaria de tipo bolsa, y se inyectó en la misma cada uno de los electrolitos no acuosos preparados mediante los ejemplos 1 a 3 y el ejemplo comparativo 1 para preparar una batería secundaria de litio.

Se cargó cada una de las baterías secundarias de litio preparadas tal como se describió anteriormente a 0,1 C hasta un estado de carga (SOC) del 30 % a 25 °C. Luego, tras separar el electrodo positivo de cada una de las baterías secundarias de litio cargadas, se impregnó con cada uno de los electrolitos no acuosos de los ejemplos 1 a 3 y el ejemplo comparativo 1, y se almacenó a 60 °C durante 4 semanas, se midió la cantidad de disolución de manganeso mediante un método de plasma acoplado inductivamente (ICP) usando un espectrofotómetro de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, Perkin Elmer, Inc.). Los resultados de medición se presentan en la [Tabla 2] a continuación.

[Tabla 2]

	Cantidad de disolución de Mn (ppm)
Ejemplo 1	101
Ejemplo 2	74
Ejemplo 3	32
Ejemplo comparativo 1	122

Tal como se ilustra en la [Tabla 2], en un caso en el que se usaron los electrolitos no acuosos de los ejemplos 1 a 3 que incluyen el aditivo según la presente invención, puede confirmarse que se redujeron las cantidades de disolución de manganeso en comparación con un caso en el que se usó el electrolito no acuoso del ejemplo comparativo 1 sin ningún aditivo, y, particularmente, puede entenderse que cuanto más se aumentaba la cantidad del aditivo, más se reducía la cantidad de disolución de manganeso.

Ejemplo experimental 2: Evaluación de características de almacenamiento a alta temperatura

(Preparación de electrodo positivo)

Se añadieron un óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$; NCM811) como partículas de material activo de electrodo positivo, negro de carbono como agente conductor, y poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) como aglutinante a N-metil-2-pirrolidona (NMP), como disolvente, en una razón en peso de 90:5:5 para preparar una suspensión de material activo de electrodo positivo (contenido de sólidos del 48 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo positivo (película delgada de Al) de 100 μm de grosor con la suspensión de material activo de electrodo positivo, se secó, y se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo.

(Preparación de electrodo negativo)

Se añadieron un material activo de electrodo negativo (razón en peso de grafito artificial:SiO = 95:5), PVDF como aglutinante, y negro de carbono como agente conductor a NMP, como disolvente, en una razón en peso de 95:2:3 para preparar una suspensión de material activo de electrodo negativo (contenido de sólidos: 70 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo negativo (película delgada de Cu) de 90 μm de grosor con la suspensión de material activo de electrodo negativo, se secó, y se prensó con rodillo para preparar un electrodo negativo.

(Preparación de batería secundaria)

5 Tras preparar un conjunto de electrodos mediante un método convencional de apilar secuencialmente una película porosa de polietileno con el electrodo positivo y electrodo negativo preparados mediante los métodos descritos anteriormente, se colocó el conjunto de electrodos en una carcasa de batería secundaria de tipo bolsa, y se inyectó en la misma cada uno de los electrolitos no acuosos preparados mediante los ejemplos 1 a 3 y el ejemplo comparativo 1 para preparar una batería secundaria de litio.

10 Se cargó completamente cada una de las baterías secundarias de litio preparadas tal como se describió anteriormente hasta un SOC del 100 % a 0,33 C hasta 4,2 V (corte de 0,05 C) en una condición de corriente constante/tensión constante (CC/CV) a 25 °C. Luego, tras almacenar la batería secundaria de litio completamente cargada a 60 °C durante 12 semanas, se midieron la retención de capacidad, la tasa de aumento de volumen, y la tasa de aumento de resistencia.

15 En este caso, la retención de capacidad se calculó sustituyendo la capacidad de descarga de la batería secundaria de litio medida antes del almacenamiento a alta temperatura y la capacidad de descarga de la batería secundaria de litio medida después del almacenamiento a alta temperatura en la siguiente ecuación (1).

20 Ecuación (1): Retención de capacidad (%) = (capacidad de descarga después del almacenamiento a alta temperatura/capacidad de descarga antes del almacenamiento a alta temperatura) × 100

La tasa de cambio de volumen se calculó sustituyendo el volumen inicial antes del almacenamiento a alta temperatura y el volumen después del almacenamiento a alta temperatura en la ecuación (2) a continuación.

25 Ecuación (2): Tasa de cambio de volumen (%) = {(volumen después del almacenamiento a alta temperatura-volumen inicial)/volumen inicial} × 100

30 La tasa de aumento de resistencia se calculó sustituyendo el valor de resistencia inicial medido antes del almacenamiento a alta temperatura y el valor de resistencia medido después del almacenamiento a alta temperatura en la ecuación (3) a continuación.

35 Ecuación (3): Tasa de aumento de resistencia (%) = {(valor de resistencia después del almacenamiento a alta temperatura-valor de resistencia inicial)/valor de resistencia inicial} × 100

Los resultados de medición se presentan en la [Tabla 3] a continuación.

[Tabla 3]

	Tasa de aumento de volumen (%)	Retención de capacidad (%)	Tasa de aumento de resistencia (%)
Ejemplo 1	35	82,2	20,1
Ejemplo 2	17	82,2	20,1
Ejemplo 3	17	90,9	12,4
Ejemplo comparativo 1	42	78,4	27,5

40 Tal como se ilustra en la [Tabla 3], en un caso en el que se usaron los electrolitos no acuosos de los ejemplos 1 a 3 que incluyen el aditivo según la presente invención, dado que se redujeron las tasas de aumento de volumen y de resistencia y se aumentaron las retenciones de capacidad en comparación con un caso en el que se usó el electrolito no acuoso del ejemplo comparativo 1 sin ningún aditivo, puede confirmarse que el rendimiento de la batería después del almacenamiento a alta temperatura era excelente.

Ejemplo experimental 3: Evaluación de rendimiento de eliminación de HF

50 Tras almacenar los electrolitos no acuosos preparados mediante los ejemplos 1 a 3 y el ejemplo comparativo 1 a 45 °C durante 2 semanas, se midieron los contenidos de HF mediante valoración. Los resultados de medición se enumeran en la [Tabla 4] a continuación.

[Tabla 4]

	Contenido de HF (ppm)
Ejemplo 1	45

Ejemplo 2	35
Ejemplo 3	21
Ejemplo comparativo 1	235

Tal como se ilustra en la [Tabla 4], con respecto a los electrolitos no acuosos de los ejemplos 1 a 3 que incluyen el aditivo de la fórmula 1-1, se redujeron significativamente los contenidos de HF en comparación con el del electrolito no acuoso del ejemplo comparativo 1 sin ningún aditivo. Esto indica que el aditivo de la presente invención tiene un efecto de eliminación de HF.

Ejemplo experimental 4: Evaluación de cantidad de generación de gas

(Preparación de electrodo positivo)

Se añadieron un óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$; NCM811) como partículas de material activo de electrodo positivo, negro de carbono como agente conductor, y poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) como aglutinante a N-metil-2-pirrolidona (NMP), como disolvente, en una razón en peso de 90:5:5 para preparar una suspensión de material activo de electrodo positivo (contenido de sólidos del 48 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo positivo (película delgada de Al) de 100 μm de grosor con la suspensión de material activo de electrodo positivo, se secó, y se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo.

(Preparación de electrodo negativo)

Se añadieron un material activo de electrodo negativo (razón en peso de grafito artificial:SiO = 95:5), PVDF como aglutinante, y negro de carbono como agente conductor a NMP, como disolvente, en una razón en peso de 95:2:3 para preparar una suspensión de material activo de electrodo negativo (contenido de sólidos: 70 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo negativo (película delgada de Cu) de 90 μm de grosor con la suspensión de material activo de electrodo negativo, se secó, y se prensó con rodillo para preparar un electrodo negativo.

(Preparación de batería secundaria)

Tras preparar un conjunto de electrodos mediante un método convencional de apilar secuencialmente una película porosa de polietileno con el electrodo positivo y electrodo negativo preparados mediante los métodos descritos anteriormente, se colocó el conjunto de electrodos en una carcasa de batería secundaria de tipo bolsa, y se inyectó en la misma cada uno de los electrolitos no acuosos preparados mediante los ejemplos 1 a 3 y el ejemplo comparativo 1 para preparar una batería secundaria de litio.

Se cargó completamente cada una de las baterías secundarias de litio preparadas tal como se describió anteriormente hasta un SOC del 100 % a 0,33 C hasta 4,2 V (corte de 0,05 C) en una condición de CC/CV a 25 °C. Luego, se midió la cantidad de generación de gas mientras se almacenaba la batería secundaria de litio completamente cargada a 80 °C durante 4 semanas. Los resultados de medición se presentan en la [Tabla 5] a continuación.

[Tabla 5]

	Cantidad de generación de gas (μl)
Ejemplo 1	1532
Ejemplo 2	1146
Ejemplo 3	895
Ejemplo comparativo 1	3540
Ejemplo comparativo 3	1864

Tal como se ilustra en la [Tabla 5], en un caso en el que se usaron los electrolitos no acuosos de los ejemplos 1 a 3 que incluyen el aditivo de la fórmula 1-1, puede confirmarse que se redujeron significativamente las cantidades de generación de gas en comparación con un caso en el que se usó el electrolito no acuoso del ejemplo comparativo 1 sin ningún aditivo. Se mostró que la cantidad de generación de gas de la batería secundaria de litio del ejemplo comparativo 3 que usa el aditivo de la fórmula B que contiene O fue relativamente mayor que las de las baterías secundarias de litio de los ejemplos 1 a 3 que usan el aditivo de la fórmula 1-1, y se considera que el motivo de esto es que se aumentó la generación de gases de CO y CO₂ por los átomos de O que se generaron mientras se descomponía el aditivo de la fórmula B.

Ejemplo experimental 5

Con el fin de confirmar el efecto de supresión a baja tensión del electrolito no acuoso según la presente invención, se fabricó una celda de tres electrodos para evaluar el grado de oxidación del hierro (Fe).

5 En la celda de tres electrodos, se usó una película delgada de Fe (1,0 cm × 1,0 cm) como electrodo de trabajo, se usó un electrodo de metal de litio como contraelectrodo, y se usó un electrodo de metal de litio como electrodo de referencia, y se inyectaron respectivamente los electrolitos no acuosos del ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 2 en la celda de tres electrodos configurada tal como se describió anteriormente y se midió la voltametría cíclica (CV) mientras se aumentaba la tensión desde 2,5 V hasta 4,5 V (frente a Li/Li⁺) a una velocidad de barrido de
 10 5 mV/s a 60 °C. Se confirmaron la tensión de inicio y la integración de corriente mediante la medición de CV, y los resultados de la misma se presentan en la [Tabla 6] a continuación.

[Tabla 6]

	Tensión de inicio	Integración de corriente (mA)
Ejemplo 1	4,6	1,5
Ejemplo comparativo 1	3,5	5,3
Ejemplo comparativo 2	3,7	4,1

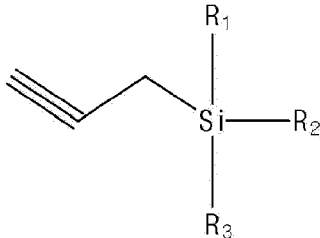
15 Tal como se ilustra en la tabla 6, en un caso en el que se usó el electrolito no acuoso del ejemplo 1 que incluye el aditivo de la fórmula 1-1, dado que el valor de tensión de inicio, que significa la tensión a la que se inicia la oxidación, fue más grande y el valor de integración de corriente fue más pequeño que un caso en el que se usó el electrolito no acuoso del ejemplo comparativo 1 sin ningún aditivo, puede entenderse que se produjo menos la
 20 oxidación del Fe. Se considera que el motivo de esto es que se adsorbió un grupo propargilo en el aditivo de la fórmula 1-1 sobre la superficie del Fe para suprimir la oxidación del Fe. En un caso en el que se usó el electrolito no acuoso del ejemplo comparativo 2 que usa el aditivo de la fórmula A que contiene un grupo ciano en lugar del grupo propargilo, dado que los cambios en la tensión de inicio y el valor de integración de corriente fueron más pequeños que los del ejemplo comparativo 1, puede confirmarse que el efecto de supresión de la oxidación del Fe fue
 25 insignificante.

REIVINDICACIONES

1. Electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, comprendiendo el electrolito no acuoso un disolvente orgánico; una sal de litio; y un compuesto representado por la fórmula 1:

5

[Fórmula 1]



10

en donde, en la fórmula 1,

R₁ a R₃ son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

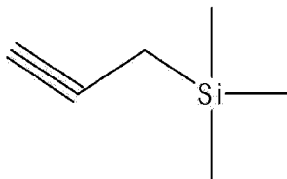
15

2. Electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde R₁ a R₃ son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

3. Electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde el compuesto representado por la fórmula 1 es un compuesto representado por la fórmula 1-1:

20

[Fórmula 1-1]



25

4. Electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde el compuesto representado por la fórmula 1 se incluye en una cantidad de 0,5 partes en peso a 5 partes en peso basándose en 100 partes en peso del electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio.

30

5. Batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo; un electrodo negativo; un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y un electrolito no acuoso,

en donde el electrolito no acuoso es el electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

35

6. Batería secundaria de litio según la reivindicación 5, en donde el electrodo positivo comprende un material activo de electrodo positivo representado por la fórmula 2:

[Fórmula 2]

40



en donde, en la fórmula 2,

45

M¹ es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en wolframio (W), cobre (Cu), hierro (Fe), vanadio (V), cromo (Cr), titanio (Ti), zirconio (Zr), zinc (Zn), aluminio (Al), indio (In), tántalo (Ta), itrio (Y), lantano (La), estroncio (Sr), galio (Ga), escandio (Sc), gadolinio (Gd), samario (Sm), calcio (Ca), cerio (Ce), niobio (Nb), magnesio (Mg), boro (B), y molibdeno (Mo),

50

A es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br), yodo (I), astato (At), y azufre (S), y

ES 3 028 344 T3

$1,0 \leq x \leq 1,30$, $0,3 \leq y < 1$, $0 < z \leq 0,6$, $0 < w \leq 0,6$, $0 \leq v \leq 0,2$, y $0 \leq p \leq 0,2$.

- 5
7. Bateria secundaria de litio según la reivindicación 6, en donde, en la fórmula 2, $0,6 \leq y < 1$, $0,01 \leq z \leq 0,4$, y $0,01 \leq w \leq 0,4$.
8. Bateria secundaria de litio según la reivindicación 5, en donde el electrodo negativo comprende un material activo de electrodo negativo a base de carbono.
- 10
9. Bateria secundaria de litio según la reivindicación 5, en donde el electrodo negativo comprende un material activo de electrodo negativo a base de carbono y un material activo de electrodo negativo a base de silicio.
10. Bateria secundaria de litio según la reivindicación 9, en donde el electrodo negativo comprende el material activo de electrodo negativo a base de carbono y el material activo de electrodo negativo a base de silicio en una razón en peso de 99:1 a 50:50.
- 15