

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 028 339**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.01.2020** **PCT/KR2020/000828**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.07.2020** **WO20149678**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2020** **E 20741908 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2025** **EP 3893312**

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

30 Prioridad:

17.01.2019 KR 20190006094

15.01.2020 KR 20200005265

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:

KIM, SHUL KEE;
LIM, YOUNG MIN y
KIM, HA EUN

74 Agente/Representante:

QUIRÓS MARÍN, María

ES 3 028 339 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 **Campo técnico**Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

10 Esta solicitud reivindica prioridad a la solicitud de patente coreana n.º 2019-0006094, presentada el 17 de enero de 2019, y la solicitud de patente coreana n.º 2020-0005265, presentada el 15 de enero de 2020.

Campo técnico

15 La presente invención se refiere a una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio y a una batería secundaria de litio que incluye la misma.

Antecedentes de la técnica

20 Recientemente, han crecido cada vez más los 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.

25 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 se encuentran en 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.

30 Una batería secundaria de litio usada actualmente está compuesta por un electrodo negativo a base de carbono capaz de intercalar y desintercalar iones de litio, un electrodo positivo formado por un óxido de metal de transición que contiene litio, y una disolución de electrolito no acuoso en la que se disuelve una cantidad apropiada de una sal de litio en un disolvente orgánico a base de carbonato.

35 La carga y descarga de una batería secundaria de litio es posible debido a que los iones de litio, que se descargan del electrodo positivo mediante la carga, transfieren energía mientras se repite un fenómeno en el que los iones de litio se intercalan en el electrodo negativo, por ejemplo, partículas de carbono, y se desintercalan durante la descarga.

40 Los iones de litio altamente reactivos descargados del electrodo positivo durante la carga inicial de la batería secundaria de litio reaccionan con el electrodo negativo a base de carbono para formar un material orgánico y Li_2CO_3 , Li_2O , o LiOH , y estos pueden formar una especie de capa de pasivación sobre una superficie del electrodo negativo. La capa se indica como una capa de interfase sólido-electrolito (SEI).

45 Una vez formada la capa de SEI durante la carga inicial, la capa de SEI puede impedir una reacción de los iones de litio con el electrodo negativo a base de carbono u otros materiales durante la carga y descarga repetidas y puede actuar como un túnel de iones que sólo hace pasar los iones de litio entre la disolución de electrolito y el electrodo negativo. Dado que la capa de SEI bloquea el movimiento de los disolventes orgánicos de la disolución de electrolito que tienen un alto peso molecular hacia el electrodo negativo a base de carbono por un efecto del túnel de iones, impide el colapso de la estructura del electrodo negativo a base de carbono. Es decir, dado que los iones de litio no provocan una reacción secundaria con el electrodo negativo a base de carbono u otros materiales de nuevo una vez formada la capa, la cantidad de los iones de litio se mantiene de manera reversible durante la carga y descarga posteriores. Dicho de otro modo, dado que un material de carbono del electrodo negativo reacciona con la disolución de electrolito durante la carga inicial para formar una capa de pasivación sobre la superficie del electrodo negativo, no se produce ninguna descomposición adicional de la disolución de electrolito y pueden mantenerse una carga y
50
55
descarga estables, y, en este caso, la cantidad de carga consumida en la formación de la capa de pasivación sobre la superficie del electrodo negativo es una capacidad irreversible, en donde tiene la característica de no reaccionar de manera reversible durante la descarga, y, por este motivo, la batería de iones de litio puede mantener un ciclo de vida útil estable sin mostrar ninguna reacción irreversible adicional después de una reacción de carga inicial.

60 Sin embargo, en un caso en el que la batería secundaria de litio se somete a almacenamiento a alta temperatura en un estado completamente cargado (por ejemplo: almacenamiento a 60 °C tras cargarse hasta el 100 % a 4,15 V o más), la capa de SEI colapsa gradualmente a lo largo del tiempo.

65 El colapso de la capa de SEI expone la superficie del electrodo negativo, y la superficie expuesta del electrodo negativo se descompone mientras reacciona con un disolvente a base de carbonato en la disolución de electrolito para provocar una reacción secundaria continua. Además, la reacción secundaria genera continuamente gas.

Independientemente de los tipos de gases generados en este caso, dado que la generación continua de gas a altas temperaturas aumenta la presión interna de la batería de iones de litio y actúa como un elemento de resistencia para el movimiento del litio, expande el grosor de la batería y se convierte en una causa de degradación del rendimiento de la batería.

Dado la reciente ampliación de los campos de aplicación de la batería secundaria de litio, se requieren constantemente la estabilidad y las características de vida útil larga en entornos rigurosos, tales como entornos a alta temperatura y baja temperatura. Tales rendimientos dependen en gran medida de la capa de SEI formada por la reacción inicial del electrodo y la disolución de electrolito.

Por tanto, con el fin de mejorar las características de ciclo a alta temperatura y la salida a baja temperatura de la batería secundaria de litio, ha habido un desarrollo continuo de un aditivo que pueda suprimir una reacción secundaria entre el electrodo positivo y la disolución de electrolito y pueda formar una capa de SEI robusta sobre la superficie del electrodo negativo.

Documento de la técnica anterior: publicación de solicitud de patente coreana abierta a consulta por público n.º 2017-0033437

Además, el documento WO 2009/038358 A1 divulga una batería secundaria de litio que tiene un cátodo fabricado de material de carbono capaz de ocluir o emitir un ion de litio, un cátodo fabricado de óxido que contiene litio, y un electrolito no acuoso que incluye una sal de litio que contiene LiPF_6 y LiBF_4 y un disolvente orgánico mixto a base de carbonato no lineal.

El documento JP 2017/147130 A se refiere a una disolución de electrolito no acuoso que comprende un compuesto de (2-oxo-1,3-dioxolano-4-il)oxilo.

El documento CN 103 000 942 A describe un aditivo usado para fomentar un cátodo de grafito para generar una película de interfase sólido-electrolito, en donde el aditivo se caracteriza porque tiene una fórmula estructural que tiene una sustitución unitaria en el sitio de nitrógeno en un anillo de imidazol (X).

El documento JP 2016/192381 A divulga un aditivo para un electrolito no acuoso que contiene un compuesto (1) que es un ácido carbámico de éster que tiene un grupo cíclico formado por tres grupos continuos conformados por al menos X y Z-N-Z, y un compuesto (2) que es una amida que tiene un grupo cíclico formado por tres grupos continuos conformados por al menos X y Z-N-Z.

El documento KR 2008 0026522 A se refiere a un aditivo que se añade a un electrolito no acuoso para una batería secundaria que contiene una sal de electrolito y un disolvente de electrolito, y es un compuesto que tiene tanto un grupo sulfonato como un grupo carbonato cíclico.

El documento JP 2000 348759 A se refiere a una disolución electrolítica no acuosa para una batería secundaria que comprende un disolvente no acuoso que contiene un compuesto de carbamato y una sal de electrolito.

El documento KR 2016 0138402 A divulga un aditivo para una disolución de electrolito no acuoso, conteniendo dicho aditivo un compuesto de imida cíclica, así como una disolución de electrolito no acuoso que contiene el aditivo y un dispositivo de almacenamiento eléctrico que contiene la disolución de electrolito no acuoso.

El documento KR 2009 0018003 A se refiere a un electrolito no acuoso que incluye (i) un inhibidor frente a una reacción entre un ánodo y un éster lineal, (ii) un disolvente orgánico mixto que contiene carbonato cíclico y el éster lineal, y (iii) una sal de electrolito, en donde el inhibidor es un compuesto cualquiera o una mezcla de al menos dos compuestos seleccionados del grupo que consiste en carbonato cíclico con un grupo vinilo, carbonato de etileno fluorado, carbonato de vinileno, anhídrido de ácido cíclico, un compuesto que tiene un grupo S=O cíclico y un compuesto a base de acrilato.

El documento WO 2016/158986 A1 describe un aditivo usado en un electrolito no acuoso para un dispositivo de almacenamiento eléctrico, por ejemplo, una batería de iones de litio o un condensador de iones de litio, que comprende un compuesto de amida cíclica específico, así como un electrolito no acuoso que comprende dicho aditivo, una sal de electrolito y un disolvente no acuoso.

El documento KR 2018 0054499 A se refiere a un electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, que comprende una sal de litio que puede ionizarse, un disolvente orgánico, y un aditivo, y a una batería secundaria de litio que comprende el mismo, en donde el aditivo es un aditivo mixto que comprende difluorofosfato de litio, alquilbenceno terciario y tetravinilsilano en una razón en peso de 1:1-4:0,05-0,5, y el aditivo se incluye en una cantidad del 2,5-4,5 % en peso por peso total del electrolito no acuoso.

Divulgación de la invención

Problema técnico

Un aspecto de la presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que incluye un aditivo capaz de formar una película estable sobre la superficie de un electrodo.

Otro aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio en la que se mejora la durabilidad a alta temperatura al incluir la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio.

Solución técnica

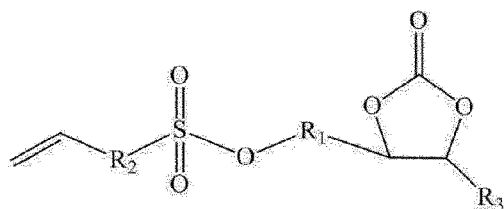
Según un aspecto de la presente invención,

se proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que incluye una sal de litio; un disolvente orgánico; un primer aditivo; y un segundo aditivo,

en donde el primer aditivo es un compuesto representado por la fórmula 1 a continuación, y

el segundo aditivo es un compuesto representado por la fórmula 2 a continuación.

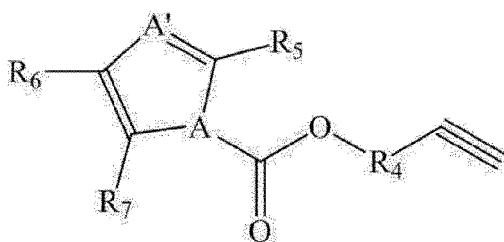
[Fórmula 1]



En la fórmula 1,

R₁ y R₂ son cada uno independientemente un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, que no está sustituido o está sustituido con al menos un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y R₃ es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con al menos un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.

[Fórmula 2]



En la fórmula 2,

A y A' son nitrógeno (N),

R₄ es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, que no está sustituido o está sustituido con al menos un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y

R₅ a R₇ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

La razón en peso de primer aditivo:segundo aditivo puede estar en un intervalo de 1:0,01 a 1:10.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención.

Efectos ventajosos

Según la presente invención, puede prepararse una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria

de litio, que puede formar una capa de pasivación estable sobre las superficies de un electrodo positivo y un electrodo negativo y puede estabilizar simultáneamente los aniones de una sal de litio, al mezclar dos tipos de compuestos capaces de formar una capa sobre la superficie del electrodo en una razón específica e incluir la mezcla. Además, puede prepararse una batería secundaria de litio en la que se mejora el rendimiento global, tal como las características de capacidad de ciclo durante el almacenamiento a alta temperatura y la supresión del aumento de resistencia, al incluir la disolución de electrolito no acuoso.

Modo de llevar a cabo la invención

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

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

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

Las expresiones "a" y "b" en la descripción de "de a a b átomos de carbono" en la memoria descriptiva indican, cada una, el número de átomos de carbono incluidos en un grupo funcional específico. Es decir, el grupo funcional puede incluir de "a" a "b" átomos de carbono. Por ejemplo, la expresión "grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono" indica un grupo alquileo que incluye de 1 a 5 átomos de carbono, es decir, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)\text{CH}-$, $-\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}_2-$, y $-\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

La expresión "grupo alquileo" indica un grupo hidrocarbonado insaturado divalente ramificado o no ramificado. En una realización, el grupo alquileo puede incluir un grupo metileno, un grupo etileno, un grupo propileno, un grupo isopropileno, un grupo butileno, un grupo isobutileno, un grupo terc-butileno, un grupo pentileno, y un grupo 3-pentileno.

Además, a menos que se defina lo contrario en la memoria descriptiva, la expresión "sustitución" indica que al menos un hidrógeno unido a carbono está sustituido por un elemento distinto de hidrógeno, es decir, un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.

Disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio

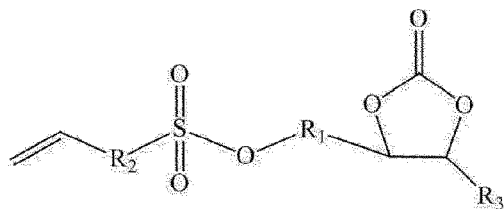
Según una realización, la presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que incluye:

una sal de litio; un disolvente orgánico; un primer aditivo; y un segundo aditivo,

en donde el primer aditivo es un compuesto representado por la fórmula 1 a continuación, y

el segundo aditivo es un compuesto representado por la fórmula 2 a continuación.

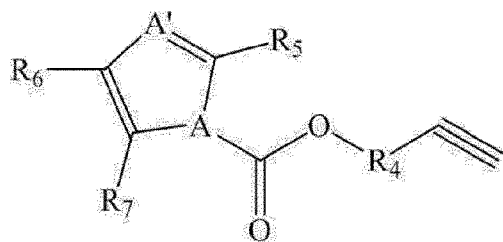
[Fórmula 1]



En la fórmula 1,

R_1 y R_2 son cada uno independientemente un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, que no está sustituido o está sustituido con al menos un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y R_3 es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con al menos un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.

[Fórmula 2]



5 En la fórmula 2,

A y A' son nitrógeno (N),

10 R₄ es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, que no está sustituido o está sustituido con al menos un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y

R₅ a R₇ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

15 A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle cada componente de la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención.

(1) Sal de litio

20 En la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la realización de la presente invención, como sal de litio puede usarse sin limitación cualquier sal de litio usada normalmente en una disolución de 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⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, B₁₀Cl₁₀⁻, PF₆⁻, CF₃SO₃⁻, CH₃CO₂⁻, CF₃CO₂⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, AlCl₄⁻, AlO₄⁻, CH₃SO₃⁻, BF₂C₂O₄⁻, BC₄O₈⁻, PF₄C₂O₄⁻, PF₂C₄O₈⁻, (CF₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, C₄F₉SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, (SF₅)₃C⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, SCN⁻, y (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻ como anión.

25 Específicamente, la sal de litio puede incluir un único material seleccionado del grupo que consiste en LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCH₃CO₂, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, LiAlO₄, LiCH₃SO₃, bis(fluorosulfonil)imida de litio (LiFSI, LiN(SO₂F)₂), bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI, LiN(SO₂CF₃)₂), y bisperfluoroetanosulfonimida de litio (LiBETI, LiN(SO₂C₂F₅)₂), o una mezcla de dos o más de los mismos. Más específicamente, la sal de litio puede incluir un único material seleccionado del grupo que consiste en LiPF₆, LiBF₄, LiCH₃CO₂, LiCF₃CO₂, LiCH₃SO₃, LiFSI, LiTFSI, y LiN(C₂F₅SO₂)₂, o una mezcla de dos o más de los mismos.

35 La sal de litio puede cambiarse apropiadamente en un intervalo que puede usarse normalmente, pero puede incluirse específicamente en una concentración de 0,1 M a 3 M, por ejemplo, de 0,8 M a 2,5 M, en la disolución de electrolito. En un caso en el que la concentración de la sal de litio es mayor de 3 M, dado que puede reducirse un efecto de transferencia de iones de litio y puede reducirse la humectación de la disolución de electrolito no acuoso debido a un aumento de la viscosidad de la disolución de electrolito no acuoso, puede ser difícil formar una interfase sólido-electrolito (SEI) que tenga un grosor uniforme sobre una superficie de un electrodo.

(2) Disolvente orgánico

45 El tipo del disolvente orgánico no está limitado siempre que el disolvente orgánico pueda minimizar la descomposición debida a una reacción de oxidación durante la carga y descarga de la batería secundaria y pueda mostrar las características deseadas con el aditivo. Por ejemplo, puede usarse un disolvente orgánico a base de carbonato, un disolvente a base de éter, o un disolvente a base de éster, solo o en una mezcla de dos o más de los mismos.

50 El disolvente orgánico a base de carbonato entre los disolventes orgánicos puede incluir al menos uno de un disolvente orgánico a base de carbonato cíclico y un disolvente orgánico a base de carbonato lineal. Específicamente, el disolvente orgánico a base de carbonato cíclico puede incluir 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, y carbonato de fluoroetileno (FEC), y puede incluir específicamente un disolvente mixto de carbonato de etileno que tiene alta permitividad y carbonato de propileno que tiene un punto de fusión relativamente menor que el del carbonato de etileno.

Además, el disolvente orgánico a base de carbonato lineal, como disolvente que tiene baja viscosidad y baja

permitividad, puede incluir al menos uno 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 puede incluir específicamente carbonato de dimetilo.

5 Como disolvente orgánico a base de éter, puede usarse uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en dimetil éter, dietil éter, dipropil éter, metil etil éter, metil propil éter, y etil propil éter, o una mezcla de dos o más de los mismos, pero la presente invención no se limita a los mismos.

10 El disolvente orgánico a base de éster puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un disolvente orgánico a base de éster lineal y un disolvente orgánico a base de éster cíclico.

En este caso, ejemplos específicos del disolvente orgánico a base de éster lineal pueden ser uno cualquiera 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, o una mezcla de dos o más de los mismos, pero la presente invención no se limita a los mismos.

15 Ejemplos específicos del disolvente orgánico a base de éster cíclico pueden ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, σ -valerolactona, y ϵ -caprolactona, o una mezcla de dos o más de las mismas, pero la presente invención no se limita a los mismos.

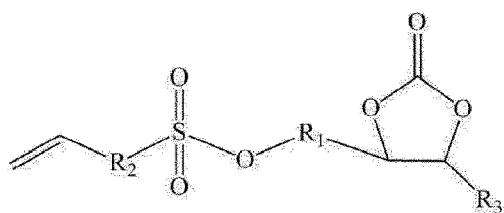
20 Como disolvente orgánico puede usarse un disolvente orgánico a base de carbonato cíclico altamente viscoso, que disocia bien la sal de litio en el electrolito debido a la alta permitividad. Además, con el fin de preparar un electrolito que tenga una mayor conductividad eléctrica, el disolvente orgánico a base de carbonato cíclico puede mezclarse con el compuesto a base de carbonato lineal de baja viscosidad y baja permitividad, tal como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo, y el compuesto a base de éster lineal en una razón apropiada y usarse como disolvente orgánico.

25 Específicamente, el compuesto a base de carbonato cíclico y el compuesto a base de carbonato lineal pueden mezclarse y usarse como disolvente orgánico, y la razón en peso de compuesto a base de carbonato cíclico:compuesto a base de carbonato lineal en el disolvente orgánico puede estar en un intervalo de 10:90 a 70:30.

(3) Primer aditivo

35 La disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención puede incluir un compuesto representado por la fórmula 1 a continuación como primer aditivo.

[Fórmula 1]



40 En la fórmula 1,

45 R_1 y R_2 son cada uno independientemente un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, que no está sustituido o está sustituido con al menos un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y R_3 es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con al menos un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.

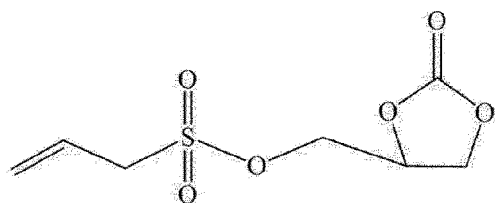
50 El compuesto representado por la fórmula 1 puede descomponerse electroquímicamente sobre las superficies de un electrodo positivo y un electrodo negativo para formar una SEI robusta que no se agrieta ni siquiera durante el almacenamiento a alta temperatura mientras se reducen un grupo carbonato y un grupo sulfonato, que están contenidos en la estructura del compuesto, durante la carga y descarga. Además, una estructura de dobles enlaces contenida en la estructura del compuesto puede experimentar una reacción de reducción en el electrodo negativo durante la carga y descarga para formar una SEI más robusta sobre las superficies del electrodo positivo y del electrodo negativo. La SEI formada de manera robusta puede impedir la exposición de las superficies del electrodo positivo y del electrodo negativo a la disolución de electrolito no acuoso. Por tanto, puede mejorar la durabilidad a alta temperatura de la batería al suprimir la generación de O_2 a partir del electrodo positivo y una reacción secundaria entre el electrodo positivo y la disolución de electrolito. Además, incluso en un caso en el que se usa un material de carbono altamente cristalino, tal como grafito natural o grafito artificial, como material activo de electrodo negativo en el electrodo negativo, puede suprimirse la generación de gas durante el almacenamiento a alta

temperatura y pueden mejorarse las características de almacenamiento a alta temperatura de la batería al suprimir la descomposición del disolvente orgánico.

En la fórmula 1, R_1 y R_2 pueden ser cada uno independientemente un grupo alquileo no sustituido que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y R_3 puede ser hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono. Específicamente, en la fórmula 1, R_1 y R_2 pueden ser cada uno independientemente un grupo alquileo no sustituido que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y R_3 puede ser hidrógeno.

Más específicamente, el compuesto representado por la fórmula 1 puede incluir un compuesto representado por la fórmula 1a a continuación.

[Fórmula 1a]



El compuesto representado por la fórmula 1 puede usarse apropiadamente dependiendo de la cantidad del aditivo de electrolito añadido generalmente al electrolito, y, por ejemplo, puede incluirse en una cantidad del 0,01 % en peso al 5 % en peso, por ejemplo, del 0,1 % en peso al 3 % en peso, basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio.

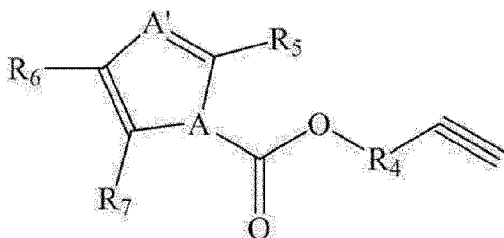
En un caso en el que el aditivo de fórmula 1 se incluya dentro del intervalo anterior, puede formarse de manera estable una SEI robusta sobre las superficies del electrodo positivo y del electrodo negativo, y puede obtenerse el efecto resultante.

Si la cantidad del compuesto representado por la fórmula 1 en la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio es mayor del 5 % en peso, dado que puede formarse una película excesivamente gruesa durante la carga inicial, puede aumentarse la resistencia y puede degradarse la salida. Además, si el compuesto representado por la fórmula 1 se incluye en una cantidad menor del 0,01 % en peso en la disolución de electrolito no acuoso, dado que se forma una SEI inestable debido a un efecto de formación de película insignificante, puede producirse la degradación del rendimiento global, por ejemplo, se aumenta la resistencia después del almacenamiento a alta temperatura y se reduce la capacidad.

(4) Segundo aditivo

Además, la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención puede incluir un compuesto representado por la fórmula 2 a continuación como segundo aditivo.

[Fórmula 2]



En la fórmula 2,

A y A' are N,

R_4 es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, que no está sustituido o está sustituido con al menos un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y

R_5 a R_7 son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

El compuesto representado por la fórmula 2 es un compuesto capaz de proporcionar un efecto sinérgico sobre el efecto de formación de SEI del compuesto representado por la fórmula 1 incluido como primer aditivo, en donde una

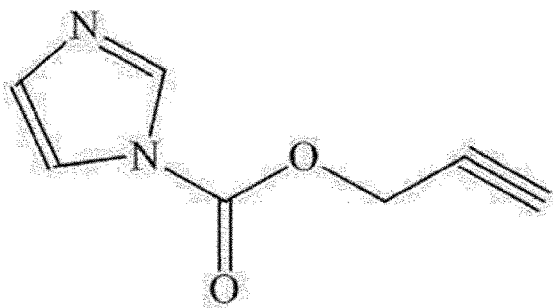
estructura de triples enlaces puede descomponerse electroquímicamente sobre la superficie del electrodo negativo según la reacción de reducción durante el funcionamiento de la batería para formar una SEI más robusta que no se agrieta ni siquiera durante el almacenamiento a alta temperatura. Además, la estructura de heterocicloalquileo puede estabilizar los aniones de la sal de litio mientras reacciona con los aniones de la sal de litio. Por tanto, dado

que se suprime una reacción secundaria entre la disolución de electrolito no acuoso y el electrodo durante el almacenamiento a alta temperatura y, particularmente, se impide un aumento de la resistencia al suprimir una reacción secundaria de los aniones a altas temperaturas, pueden mejorarse las características de capacidad de ciclo durante el almacenamiento a alta temperatura de la batería secundaria de litio.

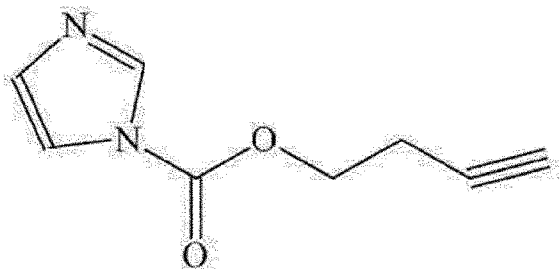
En la fórmula 2, A y A' son N, R₄ puede ser un grupo alquileo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, que no está sustituido o está sustituido con al menos un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y R₅ a R₇ pueden ser cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.

Específicamente, el compuesto representado por la fórmula 2 puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en los compuestos representados por las fórmulas 2a y 2b a continuación.

[Fórmula 2a]



[Fórmula 2b]



La razón en peso de primer aditivo:segundo aditivo puede estar en un intervalo de 1:0,01 a 1:10, particularmente de 1:0,01 a 1:5, y más particularmente de 1:0,01 a 1:1.

En un caso en el que cada componente del aditivo se mezcla en la razón anterior, dado que pueden garantizarse el efecto de estabilización durante la formación de la SEI y el efecto de estabilización de aniones de la sal de litio, puede prepararse una batería secundaria que tiene un rendimiento global más mejorado, tal como durabilidad a alta temperatura y efecto de reducción de generación de gas. Es decir, en la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención, la razón en peso del segundo aditivo con respecto al primer aditivo debe ser de 10 o menos con el fin de que el segundo aditivo compense el primer aditivo y cree un efecto sinérgico para la formación de la SEI.

Si la razón del segundo aditivo con respecto al primer aditivo está fuera del intervalo anterior, se aumenta la resistencia inicial de modo que puede afectar negativamente al logro de la capacidad inicial. Por ejemplo, en un caso en el que la razón en peso del segundo aditivo con respecto al primer aditivo es mayor de 10, dado que se forma una SEI excesivamente gruesa para interferir con la adsorción/desorción de litio, puede aumentarse la resistencia para provocar la degradación de las características de salida y las características de vida útil por ciclo. Si la razón en peso del segundo aditivo con respecto al primer aditivo es menor de 0,01, dado que el efecto de formación de película sobre las superficies del electrodo positivo y del electrodo negativo es insignificante, se reduce el efecto de estabilización de aniones y se produce una reacción secundaria entre la disolución de electrolito y el electrodo negativo y, por tanto, puede degradarse el rendimiento global de la batería secundaria.

La cantidad total del primer aditivo y el segundo aditivo puede estar en un intervalo del 10 % en peso o menos, preferiblemente del 0,01 % en peso al 9 % en peso o menos, y particularmente del 0,5 % en peso al 8 % en peso o

menos, basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención.

En un caso en el que la cantidad total del primer aditivo y el segundo aditivo es mayor del 10 % en peso, se mejoran la retención de capacidad y los efectos de supresión de tasa de aumento de resistencia y tasa de aumento de grosor mientras se forma una película excesivamente gruesa por la cantidad excesiva del aditivo, pero, dado que se aumenta la resistencia hasta un nivel predeterminado o más en los procesos de litación y deslitación, puede aumentarse la resistencia inicial y puede reducirse la capacidad inicial.

Tal como se describió anteriormente, dado que el primer aditivo y el segundo aditivo se mezclan en una razón específica como aditivo mixto en la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención, no sólo puede formarse una SEI más estable y robusta sobre las superficies del electrodo positivo y del electrodo negativo, sino que también puede suprimirse la reacción secundaria de disolución de electrolito durante el almacenamiento a alta temperatura garantizando el efecto de estabilización de aniones de la sal de litio adicional por el segundo aditivo, y, por consiguiente, puede suprimirse la generación de gas. Además, puede fomentarse una mejora del rendimiento global, por ejemplo, una mejora de las características de capacidad durante el almacenamiento a alta temperatura y la supresión de la resistencia.

(5) Aditivo para formar una SEI

La disolución de electrolito no acuoso de la presente invención puede incluir además un aditivo adicional que puede usarse con el aditivo mixto para formar una película estable sobre las superficies del electrodo negativo y del electrodo positivo sin aumentar significativamente la resistencia inicial además del efecto del aditivo mixto, o que puede actuar como agente complementario para suprimir la descomposición del disolvente en la disolución de electrolito no acuoso y mejorar la movilidad de los iones de litio.

El aditivo adicional no está particularmente limitado siempre que sea un aditivo para formar una SEI que pueda formar una película estable sobre las superficies del electrodo positivo y del electrodo negativo.

Específicamente, como ejemplo representativo del aditivo para formar una SEI, la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio puede incluir al menos un aditivo para formar una SEI que se selecciona del grupo que consiste en un compuesto a base de carbonato cíclico no sustituido o sustituido con halógeno, un compuesto a base de nitrilo, un compuesto a base de fosfato, un compuesto a base de borato, un compuesto a base de sulfato, un compuesto a base de sulfona, y un compuesto a base de sal de litio.

Específicamente, el compuesto a base de carbonato cíclico no sustituido o sustituido con halógeno puede mejorar la durabilidad de la batería al formar una SEI estable principalmente sobre la superficie del electrodo negativo durante la activación de la batería.

El compuesto a base de carbonato cíclico sustituido con halógeno puede incluir carbonato de fluoroetileno (FEC), y el compuesto a base de carbonato cíclico no sustituido con halógeno puede incluir carbonato de vinileno (VC) o carbonato de vinilileno.

El compuesto a base de carbonato cíclico no sustituido o sustituido con halógeno puede incluirse en una cantidad del 5 % en peso o menos basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso. En un caso en el que la cantidad del compuesto a base de carbonato cíclico en la disolución de electrolito no acuoso es mayor del 5 % en peso, pueden deteriorarse el rendimiento de inhibición de hinchamiento de la celda y la resistencia inicial.

En un caso en el que el compuesto a base de nitrilo se usa con el aditivo mixto descrito anteriormente, puede esperarse un efecto, tal como una mejora de las características a alta temperatura, debido a la estabilización de película de electrodo positivo/electrodo negativo. Es decir, el compuesto a base de nitrilo puede actuar como agente complementario para formar la SEI de electrodo negativo, puede desempeñar un papel en la supresión de la descomposición del disolvente en la disolución de electrolito no acuoso, y puede desempeñar un papel en la mejora de la movilidad de los iones de litio. Ejemplos típicos del compuesto a base de nitrilo pueden ser 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, fenilacetonitrilo, 2-fluorofenilacetonitrilo, 4-fluorofenilacetonitrilo, 1,4-diciano-2-butenol, glutaronitrilo, 1,3,6-hexanotricarbonitrilo, y pimelonitrilo.

El compuesto a base de nitrilo puede incluirse en una cantidad del 8 % en peso o menos basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso. En un caso en el que la cantidad total del compuesto a base de nitrilo en la disolución de electrolito no acuoso es mayor del 8 % en peso, dado que se aumenta la resistencia debido a un aumento de la película formada sobre la superficie del electrodo, puede deteriorarse el rendimiento de la batería.

Además, dado que el compuesto a base de fosfato estabiliza los aniones de PF_6 en la disolución de electrolito y ayuda en la formación de las películas de electrodo positivo y electrodo negativo, el compuesto a base de fosfato puede mejorar la durabilidad de la batería. El compuesto a base de fosfato puede incluir al menos un compuesto

seleccionado del grupo que consiste en difluorobis(oxalato)fosfato de litio (LiDFOP), difluorofosfato de litio (LiDFP, LiPO_2F_2), tetrametiltrimetilsililfosfato de litio, trimetilsililfosfito (TMSPi), trimetilsililfosfato (TMSPa), etildi(prop-2-in-1-il)fosfato, alildifosfato, tris(2,2,2-trifluoroetil)fosfato (TFEPa), y tris(trifluoroetil)fosfito, y el compuesto a base de fosfato puede incluirse en una cantidad del 3 % en peso o menos basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

Dado que el compuesto a base de borato fomenta la separación de pares iónicos de una sal de litio, el compuesto a base de borato puede mejorar la movilidad de los iones de litio, puede reducir la resistencia interfacial de la SEI, y puede disociar un material, tal como LiF, que puede formarse durante una reacción de la batería pero no se separa bien y, por tanto, puede resolverse un problema, tal como la generación de gas de ácido fluorhídrico. El compuesto a base de borato puede incluir bisoxalilborato de litio (LiBOB, $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$), oxalildifluoroborato de litio, o tetrametiltrimetilsililborato (TMSB), y el compuesto a base de borato puede incluirse en una cantidad del 3 % en peso o menos basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

El compuesto a base de sulfato puede incluir sulfato de etileno (Esa), sulfato de trimetileno (TMS), sulfato de metiltrimetileno (MTMS), sulfato cíclico de 1,3-propanodiol, sulfato de 1,3-butileno, 2-acetoxi-1,3-propanosultona, metanodisulfonato de metileno, o 1,4-bis(metanosulfonilo)-2-butino, y puede incluirse en una cantidad del 3 % en peso o menos basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

El compuesto a base de sultona puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,3-propanosultona (PS), 1,4-butanosultona, etanosultona, 1,3-propenosultona (PRS), 1,4-butenosultona, y 1-metil-1,3-propenosultona, y puede incluirse en una cantidad del 0,3 % en peso al 5 % en peso, por ejemplo, del 1 % en peso al 5 % en peso, basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso. En un caso en el que la cantidad del compuesto a base de sultona en la disolución de electrolito no acuoso es mayor del 5 % en peso, dado que se forma una película excesivamente gruesa sobre la superficie del electrodo, pueden producirse un aumento de la resistencia y la degradación de la salida y pueden degradarse las características de salida debido al aumento de la resistencia provocado por la cantidad excesiva del aditivo en la disolución de electrolito no acuoso.

Además, 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 metilsulfato de litio, etilsulfato de litio, 2-trifluorometil-4,5-dicianoimidazol de litio, tetrafluorooxalatofosfato de litio, LiODFB, y LiBF_4 , y puede incluirse en una cantidad del 3 % en peso o menos basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

Pueden mezclarse y usarse dos o más de los aditivos para formar una SEI, y el aditivo para formar una SEI puede incluirse en una cantidad del 15 % en peso o menos, y particularmente del 0,01 % en peso al 10 % en peso, por ejemplo, del 0,1 % en peso al 5,0 % en peso, basándose en el peso total de la disolución de electrolito.

En un caso en el que la cantidad del aditivo para formar una SEI es menor del 0,01 % en peso, las características de almacenamiento a alta temperatura y el efecto de reducción de generación de gas que van a lograrse a partir del aditivo pueden ser insignificantes, y en un caso en el que la cantidad del aditivo para formar una SEI es mayor del 15 % en peso, puede producirse excesivamente la reacción secundaria en la disolución de electrolito durante la carga y descarga de la batería. Particularmente, si se añade la cantidad excesiva del aditivo para formar una SEI, el aditivo para formar una SEI puede no descomponerse suficientemente de modo que puede estar presente en forma de un material sin reaccionar o precipitados en la disolución de electrolito a temperatura ambiente. Por consiguiente, puede aumentarse la resistencia para degradar las características de vida útil de la batería secundaria.

Batería secundaria de litio

Además, en una realización de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención.

La batería secundaria de litio de la presente invención puede prepararse inyectando la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención en un conjunto de electrodos formado apilando secuencialmente un electrodo positivo, un electrodo negativo, y un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. En este caso, como electrodo positivo, electrodo negativo, y separador que constituyen el conjunto de electrodos pueden usarse todos los usados normalmente en la preparación de la batería secundaria de litio.

El electrodo positivo y el electrodo negativo, que constituyen la batería secundaria de litio de la presente invención, pueden prepararse mediante un método típico y usarse.

(1) Electrodo positivo

El electrodo positivo puede prepararse formando una capa de mezcla de material de electrodo positivo sobre un colector de electrodo positivo. La capa de mezcla de material de electrodo positivo puede formarse recubriendo el colector de electrodo positivo con una suspensión de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo

positivo, un aglutinante, un agente conductor, y un disolvente, y luego secando y laminando el colector de electrodo positivo recubierto.

5 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.

10 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 tal como cobalto, manganeso, níquel, o aluminio. Específicamente, en cuanto a la mejora de las características de capacidad y la estabilidad de la batería, el óxido de metal compuesto-litio puede incluir un óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$ (donde $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r1 < 1$, y $p+q+r1=1$), $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$ (donde $0 < p1 < 2$, $0 < q1 < 2$, $0 < r2 < 2$, y $p1+q1+r2=2$), etc.), u óxido de litio-níquel-cobalto-metal de transición (M) (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{M}_{s2})\text{O}_2$ (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 $p2$, $q2$, $r3$, y $s2$ son fracciones atómicas de cada elemento independiente, en donde $0 < p2 < 1$, $0 < q2 < 1$, $0 < r3 < 1$, $0 < s2 < 1$, y $p2+q2+r3+s2=1$), etc.).

20 Ejemplos típicos del material activo de electrodo positivo pueden ser $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.28}\text{Co}_{0.37})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$, o $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$.

25 Además del óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto, el material activo de electrodo positivo puede incluir además 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 $0 < z < 2$), etc.), óxido a base de litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-y1}\text{Co}_{y1}\text{O}_2$ (donde $0 < y1 < 1$), u óxido a base de litio-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{LiCo}_{1-y2}\text{Mn}_{y2}\text{O}_2$ (donde $0 < y2 < 1$), $\text{LiMn}_{2-z1}\text{Co}_{z1}\text{O}_4$ (donde $0 < z1 < 2$), etc.), y puede incluirse uno cualquiera de los mismos o un compuesto de dos o más de los mismos.

30 El material activo de electrodo positivo puede incluir LiCoO_2 , LiMnO_2 , o LiNiO_2 .

El material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 90 % en peso al 99 % en peso, por ejemplo, del 93 % en peso al 98 % en peso, basándose en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo.

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

45 Como agente conductor puede usarse sin particular limitación 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: polvo de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, o negro térmico; polvo de grafito tal como grafito natural con una estructura cristalina bien desarrollada, grafito artificial, o grafito; 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 conductoras cortas monocristalinas 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.

55 El agente conductor se añade habitualmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basándose en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo.

60 El disolvente puede incluir un disolvente orgánico, tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP), y puede usarse en una cantidad de manera que se obtenga una viscosidad deseable cuando se incluyen el material activo de electrodo positivo, así como opcionalmente el aglutinante y el agente conductor. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad de manera que la concentración del contenido de sólidos en la suspensión que incluye el material activo de electrodo positivo, así como opcionalmente el aglutinante y el agente conductor, esté en un intervalo del 10 % en peso al 70 % en peso, por ejemplo, del 20 % en peso al 60 % en peso.

65 (2) Electrodo negativo

El electrodo negativo puede prepararse formando una capa de mezcla de material de electrodo negativo sobre un colector de electrodo negativo. La capa de mezcla de material de electrodo negativo puede formarse recubriendo el colector de electrodo negativo con una suspensión de electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo, un aglutinante, un agente conductor, y un disolvente, y luego secando y laminando el colector de electrodo negativo recubierto.

El colector de electrodo negativo tiene generalmente un grosor de 3 μm a 500 μm . 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, una aleación de aluminio-cadmio, o similares. Además, de manera similar al colector de electrodo positivo, el colector de electrodo negativo puede tener rugosidad superficial fina para mejorar la fuerza de unión con el material activo de electrodo negativo, y el colector de electrodo negativo puede usarse en diversas formas tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de material textil no tejido, y similares.

Además, el material activo de electrodo negativo puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en metal de litio, un material de carbono capaz de intercalar/desintercalar iones de litio de manera reversible, metal o una aleación de litio y el metal, un óxido compuesto de metal, un material que puede estar dopado y no dopado con litio, y un óxido de metal de transición.

Como material de carbono capaz de intercalar/desintercalar iones de litio de manera reversible, puede usarse sin particular limitación un material activo de electrodo negativo a base de carbono generalmente usado en una batería secundaria de iones de litio, y, como ejemplo típico, puede usarse carbono cristalino, carbono amorfo, o ambos. Ejemplos del carbono cristalino pueden ser grafito tal como grafito artificial o grafito natural irregular, plano, escamoso, esférico, o fibroso, y ejemplos del carbono amorfo pueden ser carbono blando (carbono sinterizado a baja temperatura) o carbono duro, carburo de brea de mesofase, y coques cocidos.

Como metal o aleación de litio y el metal, puede usarse un metal seleccionado del grupo que consiste en cobre (Cu), níquel (Ni), sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs), francio (Fr), berilio (Be), magnesio (Mg), calcio (Ca), estroncio (Sr), silicio (Si), antimonio (Sb), plomo (Pb), indio (In), zinc (Zn), bario (Ba), radio (Ra), germanio (Ge), aluminio (Al), y estaño (Sn), o una aleación de litio y el metal.

Como óxido compuesto de metal puede usarse uno seleccionado del grupo que consiste en PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , Bi_2O_5 , $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), y $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: manganeso (Mn), Fe, Pb, o Ge; Me': Al, boro (B), fósforo (P), Si, elementos de los grupos I, II y III de la tabla periódica, o halógeno; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$).

El material que puede estar dopado y no dopado con litio puede incluir Si, SiO_x ($0 < x \leq 2$), 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), Sn, SnO_2 , y Sn-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 Sn), y también puede usarse una mezcla de SiO_2 y al menos uno de los mismos. El elemento Y puede seleccionarse del grupo que consiste en Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, escandio (Sc), itrio (Y), Ti, zirconio (Zr), hafnio (Hf), rutherfordio (Rf), V, niobio (Nb), Ta, dubnio (Db), Cr, Mo, wolframio (W), seaborgio (Sg), tecnecio (Tc), renio (Re), bohrio (Bh), Fe, Pb, rutenio (Ru), osmio (Os), hassio (Hs), rodio (Rh), iridio (Ir), paladio (Pd), platino (Pt), Cu, plata (Ag), oro (Au), Zn, cadmio (Cd), B, Al, galio (Ga), Sn, In, Ge, P, arsénico (As), Sb, bismuto (Bi), azufre (S), selenio (Se), telurio (Te), polonio (Po), y una combinación de los mismos.

El óxido de metal de transición puede incluir óxido compuesto de titanio que contiene litio (LTO), óxido de vanadio, y óxido de litio-vanadio.

El material activo de electrodo negativo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso basándose en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo negativo.

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 1 % en peso al 30 % en peso basándose en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo negativo. Ejemplos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un polímero de etileno-propileno-dieno, un polímero de etileno-propileno-dieno sulfonado, un caucho de estireno-butadieno, un caucho fluorado, y diversos copolímeros de los mismos.

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 1 % en peso al 20 % en peso

basándose en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo negativo. Puede usarse sin particular limitación 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 y fibras de metal; polvo conductor tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio, y polvo de níquel; fibras conductoras cortas monocristalinas 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.

El disolvente puede incluir agua o un disolvente orgánico, tal como NMP y alcohol, y puede usarse en una cantidad de manera que se obtenga una viscosidad deseable cuando se incluyen el material activo de electrodo negativo, así como selectivamente el aglutinante y el agente conductor. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad de manera que la concentración del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo negativo que incluye el material activo de electrodo negativo, así como selectivamente el aglutinante y el agente conductor, esté en un intervalo del 50 % en peso al 75 % en peso, por ejemplo, del 50 % en peso al 65 % en peso.

Además, como separador puede usarse un separador orgánico o separadores compuestos de material orgánico e inorgánico.

Como separador orgánico puede usarse una película polimérica porosa preparada a partir de un polímero a base de poliolefina, tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno, y un copolímero de etileno/metacrilato, solos o en una laminación con los mismos, y puede usarse 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.

Como separadores compuestos de material orgánico e inorgánico pueden usarse separadores de refuerzo de seguridad (SRS) compuestos de material orgánico e inorgánico porosos recubiertos con una capa de recubrimiento porosa que contiene partículas inorgánicas y polímero aglutinante sobre el material de base de separador a base de poliolefina poroso.

Como partículas inorgánicas, es deseable usar partículas inorgánicas que tengan capacidad de transferencia de iones de litio o una mezcla de las mismas, y ejemplos típicos de las partículas inorgánicas pueden ser un único material seleccionado del grupo que consiste en BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT, donde $0 < x < 1$, $0 < y < 1$), hafnia (HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , SiC , y una mezcla de los mismos, o una mezcla de dos o más de los mismos.

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.

A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle la presente invención según los ejemplos. Sin embargo, la invención puede realizarse de muchas formas diferentes y no debe interpretarse como limitada a las realizaciones expuestas en el presente documento. Más bien, estas realizaciones de ejemplo se proporcionan de modo que esta descripción sea exhaustiva y completa, y transmita completamente el alcance de la presente invención a los expertos en la técnica.

Ejemplos

Ejemplo 1.

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso)

Se preparó un disolvente orgánico no acuoso mezclando carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilo y metilo (EMC) en una razón en volumen de 30:70 y disolviendo LiPF_6 en la mezcla para tener una concentración de 1,0 M. Se preparó una disolución de electrolito no acuoso de la presente invención añadiendo 0,01 g del compuesto representado por la fórmula 1a y 0,01 g del compuesto representado por la fórmula 2a (razón en peso de primer aditivo:segundo aditivo=1:1) a 99,98 g del disolvente orgánico no acuoso (véase la tabla 1 a continuación).

(Preparación de electrodos)

Se añadieron un material activo de electrodo positivo ($\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$), un agente conductor (negro de carbono), y un aglutinante (poli(fluoruro de vinilideno)) 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 50 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo positivo de 100 μm de grosor (película delgada de Al) con la suspensión de material activo de electrodo positivo, se secó, y se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo.

Se añadieron un material activo de electrodo negativo (grafito artificial), un aglutinante (PVDF), y un agente conductor (negro de carbono) 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 del 60 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo negativo de 90 µm de grosor (película delgada de Cu) 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 apilando secuencialmente una película porosa de polietileno con el electrodo positivo y el electrodo negativo preparados mediante los métodos descritos anteriormente, se colocó el conjunto de electrodos en una carcasa de batería, se inyectó en la misma la disolución de electrolito no acuoso, y se selló la carcasa de batería para preparar una batería secundaria de litio (capacidad de la batería: 340 mAh).

Ejemplo 2.

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso de la presente invención y una batería secundaria que incluía la misma de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 0,1 g del compuesto representado por la fórmula 1a y 0,1 g del compuesto representado por la fórmula 2a (razón en peso de primer aditivo:segundo aditivo=1:1) a 99,8 g del disolvente orgánico no acuoso (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo 3.

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso de la presente invención y una batería secundaria que incluía la misma de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 3,0 g del compuesto representado por la fórmula 1a y 3,0 g del compuesto representado por la fórmula 2a (razón en peso de primer aditivo:segundo aditivo=1:1) a 94 g del disolvente orgánico no acuoso (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo 4.

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso de la presente invención y una batería secundaria que incluía la misma de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1a y 0,005 g del compuesto representado por la fórmula 2a (razón en peso de primer aditivo:segundo aditivo=1:0,01) a 99,495 g del disolvente orgánico no acuoso (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo 5.

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso de la presente invención y una batería secundaria que incluía la misma de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1a y 0,05 g del compuesto representado por la fórmula 2a (razón en peso de primer aditivo:segundo aditivo=1:0,1) a 99,45 g del disolvente orgánico no acuoso (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo 6.

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso de la presente invención y una batería secundaria que incluía la misma de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1a y 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 2a (razón en peso de primer aditivo:segundo aditivo=1:1) a 99 g del disolvente orgánico no acuoso (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo 7.

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso de la presente invención y una batería secundaria que incluía la misma de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 1,0 g del compuesto representado por la fórmula 1a y 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 2a (razón en peso de primer aditivo:segundo aditivo=1:0,5) a 98,5 g del disolvente orgánico no acuoso (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo 8.

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso de la presente invención y una batería secundaria que incluía la misma de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 5,0 g del compuesto representado por la fórmula 1a y 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 2a (razón en peso de primer aditivo:segundo aditivo=1:0,1) a 94,5 g del disolvente orgánico no acuoso (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo 9.

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso de la presente invención y una batería secundaria que incluía la misma de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 5,0 g del compuesto representado

por la fórmula 1a y 0,25 g del compuesto representado por la fórmula 2a (razón en peso de primer aditivo:segundo aditivo=1:0,05) a 94,75 g del disolvente orgánico no acuoso (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo 10.

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso de la presente invención y una batería secundaria que incluía la misma de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 5,0 g del compuesto representado por la fórmula 1a y 5,0 g del compuesto representado por la fórmula 2a (razón en peso de primer aditivo:segundo aditivo=1:1) a 90 g del disolvente orgánico no acuoso (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo 11.

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso de la presente invención y una batería secundaria que incluía la misma de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 6 g del compuesto representado por la fórmula 1a y 3 g del compuesto representado por la fórmula 2a (razón en peso de primer aditivo:segundo aditivo=1:0,5) a 91 g del disolvente orgánico no acuoso (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo 12.

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso de la presente invención y una batería secundaria que incluía la misma de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 0,1 g del compuesto representado por la fórmula 1a y 1,1 g del compuesto representado por la fórmula 2a (razón en peso de primer aditivo:segundo aditivo=1:11) a 98,8 g del disolvente orgánico no acuoso (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo 13.

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso de la presente invención y una batería secundaria que incluía la misma de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 5,0 g del compuesto representado por la fórmula 1a y 0,04 g del compuesto representado por la fórmula 2a (razón en peso de primer aditivo:segundo aditivo=1:0,008) a 94,96 g del disolvente orgánico no acuoso (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo comparativo 1.

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso y una batería secundaria que incluía la misma de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque sólo se añadieron 2 g de carbonato de vinileno como aditivo a 98 g del disolvente orgánico no acuoso (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo comparativo 2.

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso y una batería secundaria que incluía la misma de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se incluyó un segundo aditivo y se añadieron 3,0 g del compuesto representado por la fórmula 1a a 97 g del disolvente orgánico no acuoso (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo comparativo 3.

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso y una batería secundaria que incluía la misma de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se incluyó un primer aditivo y se incluyeron 5,0 g del compuesto representado por la fórmula 2a en 95 g del disolvente orgánico no acuoso (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo comparativo 4.

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso y una batería secundaria que incluía la misma de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se incluyó un segundo aditivo, y se añadieron 5,0 g del compuesto representado por la fórmula 1a y 2,0 g de carbonato de vinileno a 93 g del disolvente orgánico no acuoso (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo comparativo 5.

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso y una batería secundaria que incluía la misma de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se incluyó un primer aditivo, y se añadieron 5,0 g del compuesto representado por la fórmula 2a y 2,0 g de carbonato de vinileno a 93 g del disolvente orgánico no acuoso (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplos experimentales

Ejemplo experimental 1. Evaluación de capacidad inicial

Se cargó cada una de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 13 y las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos comparativos 3 y 5 a 0,33 C/4,25 V hasta 4,25 V/0,05 C en una condición de corriente constante/tensión constante (CC/CV) a 25 °C y se descargó a una corriente constante de 0,33 C/3,0 V. En este caso, la capacidad de descarga medida usando el equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A) después del montaje de la celda y antes del almacenamiento a alta temperatura se definió como capacidad de descarga inicial. Las capacidades iniciales medidas se enumeran en la tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

	Cantidad de primer aditivo añadida (g)	Cantidad de segundo aditivo añadida (g)	Razón en peso de primer aditivo:segundo aditivo	Otros aditivos		Cantidad total de aditivos	Capacidad inicial (mAh/g)
				Tipo	Cantidad añadida (g)		
Ejemplo 1	0,01	0,01	1:1	-	-	0,02	1,062
Ejemplo 2	0,1	0,1	1:1	-	-	0,2	1,063
Ejemplo 3	3	3	1:1	-	-	6	1,048
Ejemplo 4	0,5	0,005	1:0,01	-	-	0,505	1,064
Ejemplo 5	0,5	0,05	1:0,1	-	-	0,55	1,063
Ejemplo 6	0,5	0,5	1:1	-	-	1	1,062
Ejemplo 7	1	0,5	1:0,5	-	-	1,5	1,063
Ejemplo 8	5	0,5	1:0,1	-	-	5,5	1,058
Ejemplo 9	5	0,25	1:0,05	-	-	5,5	1,060
Ejemplo 10	5	5	1:1	-	-	10	1,046
Ejemplo 11	6	3	1:0,5	-	-	9	1,048
Ejemplo 12	0,1	1,1	1:11	-	-	1,2	1,050
Ejemplo 13	5	0,04	1:0,008	-	-	5,04	1,059
Ejemplo comparativo 3	-	5	0:5	-	-	5	1,047
Ejemplo comparativo 5	-	5	0:5	VC	2	7	1,041

Haciendo referencia a la tabla 1, puede entenderse que las capacidades iniciales de las baterías secundarias de litio de los ejemplos 1 a 9 y 11 a 13, que incluían respectivamente las disoluciones de electrolito no acuoso que contienen el aditivo mixto, fueron de aproximadamente 1,048 mAh/g o más.

En cambio, las capacidades iniciales de las baterías secundarias de litio de los ejemplos comparativos 3 y 5, que incluían respectivamente las disoluciones de electrolito no acuoso que no contienen el primer aditivo y el segundo aditivo juntos, fueron de 1,047 mAh/g o menos, en donde puede entenderse que las capacidades iniciales de las baterías secundarias de litio de los ejemplos comparativos 3 y 5 fueron inferiores a las de las baterías secundarias de litio de los ejemplos 1 a 9 y 11 a 13.

Con respecto a la batería secundaria de litio del ejemplo 10 que incluía la disolución de electrolito no acuoso que contiene una mayor cantidad del aditivo que la batería secundaria de litio del ejemplo comparativo 3, puede entenderse que, dado que se formó una película gruesa en una fase inicial de carga y descarga, se obtuvo una capacidad inicial relativamente inferior a la de la batería secundaria de litio del ejemplo comparativo 3.

Ejemplo experimental 2. Evaluación de tasa de aumento de resistencia después del almacenamiento a alta temperatura

Tras cargar cada una de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 13 y las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos comparativos 1 a 5 a 0,33 C/4,25 V hasta 4,25 V/0,05 C en una condición de corriente constante/tensión constante a 25 °C y descargar a 0,33 C para establecer el estado de carga de la batería en un estado de carga (SOC) del 50 %, se midió la caída de tensión, que se obtuvo en un estado en el que se sometió cada batería secundaria de litio a un pulso de descarga a una corriente constante de 2,5 C durante 30 segundos, usando el equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A) para obtener un valor de resistencia inicial. Después de eso, se cargó cada batería secundaria de litio a 0,33 C/4,25 V hasta 4,25 V/0,05 C en una condición de corriente constante/tensión constante dentro de un intervalo de tensión de accionamiento de 3,0 V a 4,25 V para establecer el estado de carga de la batería en un SOC del 100 %.

Luego, se dejó reposar cada batería secundaria a 60 °C durante 4 semanas.

Posteriormente, tras cargar cada batería secundaria a 0,33 C/4,25 V hasta 4,25 V/0,05 C en una condición de corriente constante/tensión constante y descargar a 0,33 C para establecer el estado de carga de la batería en un SOC del 50 %, se midió la caída de tensión, que se obtuvo en un estado en el que se sometió cada batería secundaria de litio a un pulso de descarga a una corriente constante de 2,5 C durante 30 segundos, usando el equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A) para obtener un valor de resistencia después del almacenamiento a alta temperatura.

Se calculó la tasa de aumento de resistencia (%) para cada batería secundaria a partir de la razón de la resistencia aumentada después del almacenamiento a alta temperatura con respecto a la resistencia inicial usando la ecuación (1) a continuación, y los resultados de la misma se presentan en la tabla 2 a continuación.

Ecuación (1): Tasa de aumento de resistencia (%) = $\{(resistencia\ después\ del\ almacenamiento\ a\ alta\ temperatura - resistencia\ inicial) / resistencia\ inicial\} \times 100$

Haciendo referencia a la tabla 2 a continuación, con respecto a las baterías secundarias de litio de los ejemplos 1 a 13 que incluían respectivamente las disoluciones de electrolito no acuoso que contienen el aditivo mixto, las tasas de aumento de resistencia después del almacenamiento a alta temperatura fueron del 17,7 % o menos, pero las tasas de aumento de resistencia después del almacenamiento a alta temperatura de las baterías secundarias de litio de los ejemplos comparativos 1 a 5, que incluían respectivamente las disoluciones de electrolito no acuoso que no contienen el primer aditivo y el segundo aditivo juntos, fueron principalmente del 18,0 % o más, en donde puede entenderse que las tasas de aumento de resistencia después del almacenamiento a alta temperatura de las baterías secundarias de litio de los ejemplos comparativos 1 a 5 se aumentaron en comparación con las de las baterías secundarias de litio de los ejemplos 1 a 13.

Ejemplo experimental 3. Evaluación de tasa de aumento de grosor de la batería después del almacenamiento a alta temperatura

Se cargó completamente cada una de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 13 y los ejemplos comparativos 1 y 3 a 5 a 0,33 C/4,25 V hasta 4,25 V/0,05 C en una condición de corriente constante/tensión constante a 25 °C dentro de un intervalo de tensión de accionamiento de 3,0 V a 4,25 V y se midió el grosor de cada batería secundaria con un calibre de grosor de placa (Mitutoyo (Japón)) a un SOC del 100 %. El grosor medido en primer lugar después del montaje de la celda se definió como grosor inicial.

Posteriormente, se cargó cada una de las baterías secundarias de litio sometidas a la carga y descarga iniciales a 4,25 V hasta un SOC del 100 % y se almacenó a 60 °C durante 4 semanas.

A continuación, se enfrió cada batería secundaria de litio a temperatura ambiente y luego se midió el grosor después del almacenamiento a alta temperatura usando el calibre de grosor de placa (Mitutoyo (Japón)), se calculó la tasa de aumento de grosor sustituyendo el grosor inicial y el grosor después del almacenamiento a alta temperatura medidos en la siguiente ecuación (2), y los resultados de la misma se presentan en la tabla 2 a continuación.

Ecuación (2): Tasa de aumento de grosor (%) = $\{(grosor\ después\ del\ almacenamiento\ a\ alta\ temperatura / grosor\ inicial) \times 100\} - 100$

Haciendo referencia a la tabla 2 a continuación, con respecto a las baterías secundarias de litio de los ejemplos 1 a 13 que incluían respectivamente las disoluciones de electrolito no acuoso que contienen el aditivo mixto, las tasas de aumento de grosor después del almacenamiento a alta temperatura fueron del 5,0 % o menos, pero las tasas de aumento de grosor después del almacenamiento a alta temperatura de las baterías secundarias de litio de los ejemplos comparativos 1 y 3 a 5, que incluían respectivamente las disoluciones de electrolito no acuoso que no contienen el primer aditivo y el segundo aditivo juntos, fueron principalmente del 5,6 % o más, en donde puede entenderse que las tasas de aumento de grosor después del almacenamiento a alta temperatura de las baterías secundarias de litio de los ejemplos comparativos 1 y 3 a 5 se aumentaron en comparación con las de las baterías secundarias de litio de los ejemplos 1 a 13.

Ejemplo experimental 4. Evaluación de retención de capacidad después del almacenamiento a alta temperatura

Se cargó cada una de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 13 y los ejemplos comparativos 1 a 5 a 0,33 C/4,25 V hasta 4,25 V/0,05 C en una condición de corriente constante/tensión constante (CC/CV) a 25 °C y se descargó a una corriente constante de 0,33 C/3,0 V. En este caso, la capacidad de descarga medida usando el equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A) después del montaje de la celda/antes del almacenamiento a alta temperatura se definió como capacidad de descarga inicial.

Posteriormente, se estableció cada una de las baterías secundarias en un SOC del 100 % y luego se almacenó a 60 °C durante 4 semanas.

A continuación, se cargó cada batería secundaria a 0,33 C/4,25 V hasta 4,25 V/0,05 C en una condición de corriente constante/tensión constante (CC/CV) a 25 °C y se descargó a una corriente constante de 0,33 C/3,0 V, y se midió la capacidad de descarga usando el equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A). En este caso, la capacidad de descarga medida se definió como capacidad de descarga después del almacenamiento a alta temperatura.

Se midió la retención de capacidad sustituyendo la capacidad de descarga inicial y la capacidad de descarga después del almacenamiento a alta temperatura medidas en la siguiente ecuación (3), y los resultados de la misma se enumeran en la tabla 2 a continuación.

Ecuación (3): Retención de capacidad (%) = (capacidad de descarga después del almacenamiento a alta temperatura/capacidad de descarga inicial) × 100

Haciendo referencia a la tabla 2 a continuación, con respecto a las baterías secundarias de litio de los ejemplos 1 a 13 que incluían respectivamente las disoluciones de electrolito no acuoso que contienen el aditivo mixto, las retenciones de capacidad después del almacenamiento a alta temperatura fueron del 90,1 % o más, pero las retenciones de capacidad después del almacenamiento a alta temperatura de las baterías secundarias de litio de los ejemplos comparativos 1 a 5, que no contienen el primer aditivo y el segundo aditivo juntos, fueron principalmente del 89,9 % o menos, en donde puede entenderse que las retenciones de capacidad después del almacenamiento a alta temperatura de las baterías secundarias de litio de los ejemplos comparativos 1 a 5 fueron inferiores a las de las baterías secundarias de litio de los ejemplos 1 a 13.

Con respecto a la batería secundaria del ejemplo 11, que incluía la disolución de electrolito no acuoso que contiene una cantidad excesiva del primer aditivo, y las baterías secundarias de litio de los ejemplos 12 y 13 que incluían respectivamente las disoluciones de electrolito no acuoso que contienen una cantidad relativamente más grande o una cantidad relativamente más pequeña del segundo aditivo que del primer aditivo, puede entenderse que las retenciones de capacidad después del almacenamiento a alta temperatura fueron relativamente inferiores a las de las baterías secundarias de litio de los ejemplos 1 a 10.

[Tabla 2]

	Cantidad de primer aditivo añadida (g)	Cantidad de segundo aditivo añadida (g)	Razón en peso de primer aditivo:segundo aditivo	Otros aditivos			Cantidad total de aditivos	Después de almacenamiento a alta temperatura			
				Tipo	Cantidad añadida (g)			Retención de capacidad (%)	Tasa de aumento de resistencia (%)	Tasa de aumento de grosor (%)	
Ejemplo 1	0,01	0,01	1:1	-	-	-	0,02	91,1	17,7	4,9	
Ejemplo 2	0,1	0,1	1:1	-	-	-	0,2	91,6	12,5	4,8	
Ejemplo 3	3	3	1:1	-	-	-	6	91,7	7,9	4,0	
Ejemplo 4	0,5	0,005	1:0,01	-	-	-	0,505	94,2	16,3	4,5	
Ejemplo 5	0,5	0,05	1:0,1	-	-	-	0,55	94,6	14,4	4,3	
Ejemplo 6	0,5	0,5	1:1	-	-	-	1	94,6	8,2	4,2	
Ejemplo 7	1	0,5	1:0,5	-	-	-	1,5	93,2	8,0	4,1	
Ejemplo 8	5	0,5	1:0,1	-	-	-	5,5	93,1	8,0	4,0	
Ejemplo 9	5	0,25	1:0,05	-	-	-	5,5	92,9	8,2	4,0	
Ejemplo 10	5	5	1:1	-	-	-	10	92,4	7,8	4,0	
Ejemplo 11	6	3	1:0,5	-	-	-	9	90,8	8,0	3,9	
Ejemplo 12	0,1	1,1	1:11	-	-	-	1,2	90,4	8,2	5,0	
Ejemplo 13	5	0,04	1:0,008	-	-	-	5,04	90,1	16,4	4,2	
Ejemplo comparativo 1	-	-	-	VC	2		2	87,5	35,4	5,8	
Ejemplo comparativo 2	3	-	3:0	-	-		3	87,7	24,5	-	
Ejemplo comparativo 3	-	5	0:5	-	-		5	88,0	18,0	5,6	
Ejemplo comparativo 4	5	-	3:0	VC	2		7	89,0	19,3	5,6	
Ejemplo comparativo 5		5	0:5	VC	2		7	88,9	18,4	6,0	

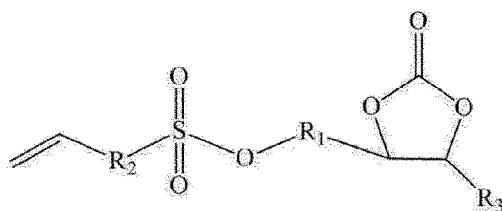
REIVINDICACIONES

1. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, comprendiendo la disolución de electrolito no acuoso: una sal de litio; un disolvente orgánico; un primer aditivo; y un segundo aditivo,

en donde el primer aditivo es un compuesto representado por la fórmula 1, y

el segundo aditivo es un compuesto representado por la fórmula 2:

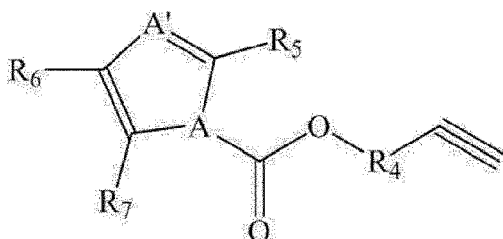
[Fórmula 1]



en donde, en la fórmula 1,

R₁ y R₂ son cada uno independientemente un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, que no está sustituido o está sustituido con al menos un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y R₃ es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con al menos un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono,

[Fórmula 2]



en donde, en la fórmula 2,

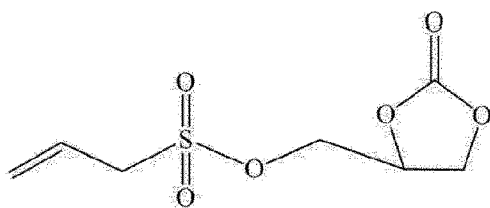
A y A' son nitrógeno (N),

R₄ es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, que no está sustituido o está sustituido con al menos un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y

R₅ a R₇ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

2. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde, en la fórmula 1, R₁ y R₂ son cada uno independientemente un grupo alquileo no sustituido que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y R₃ es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.
3. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde, en la fórmula 1, R₁ y R₂ son cada uno independientemente un grupo alquileo no sustituido que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y R₃ es hidrógeno.
4. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde el compuesto representado por la fórmula 1 comprende un compuesto representado por la fórmula 1a:

[Fórmula 1a]



5. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde la cantidad del compuesto representado por la fórmula 1 está en un intervalo del 0,01 % en peso al 5 % en peso basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

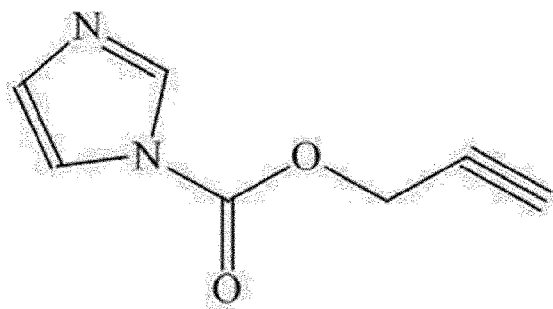
6. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde, en la fórmula 2,

R₄ es un grupo alquileo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, que no está sustituido o está sustituido con al menos un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y

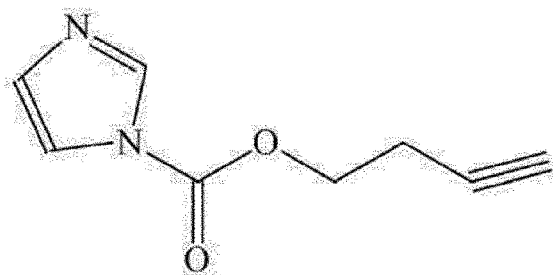
R₅ a R₇ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.

7. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde el compuesto representado por la fórmula 2 comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en los compuestos representados por las fórmulas 2a y 2b:

[Fórmula 2a]



[Fórmula 2b]



8. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en donde la razón en peso del primer aditivo con respecto al segundo aditivo está en un intervalo de 1:0,01 a 1:10.

9. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, que comprende además al menos un aditivo para formar una interfase sólido-electrolito (SEI) que se selecciona del grupo que consiste en un compuesto a base de carbonato cíclico no sustituido o sustituido con halógeno, un compuesto a base de nitrilo, un compuesto a base de fosfato, un compuesto a base de borato, un compuesto a base de sulfato, un compuesto a base de sulfona, y un compuesto a base de sal de litio.

10. Batería secundaria de litio que comprende la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1.