

19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 998 333**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)**H01M 10/0525** (2010.01)**H01M 10/42** (2006.01)**H01M 4/525** (2010.01)**H01M 10/0569** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.09.2021** **PCT/KR2021/012236**87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2022** **WO22055258**96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2021** **E 21867123 (8)**97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2024** **EP 4080636**54 Título: **Electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio y batería secundaria de litio que incluye el mismo**

30 Prioridad:

09.09.2020 KR 2020011505445 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.02.2025

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KIM, HA EUN;
KIM, HYUN SEUNG;
LEE, CHUL HAENG y
OH, JEONG WOO

74 Agente/Representante:

QUIRÓS MARÍN, María

ES 2 998 333 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 una batería secundaria de litio y batería secundaria de litio que incluye el mismo

5 **Campo técnico**

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.

10 **Antecedentes de la técnica**

Una batería secundaria de litio se prepara generalmente mediante un método en el que, después de formar un conjunto de electrodos interponiendo un separador entre un electrodo positivo, que incluye un material activo de electrodo positivo formado de 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, e insertar el conjunto de electrodos en una carcasa de batería, se inyecta en la misma un electrolito no acuoso que se convierte en un medio para transferir los iones de litio y luego se sella la carcasa de batería.

La batería secundaria de litio puede miniaturizarse y tener alta densidad de energía y tensión de funcionamiento y, por tanto, se ha aplicado a diversos campos tales como dispositivos móviles, productos electrónicos, y vehículos eléctricos. A medida que los campos de aplicación de la batería secundaria de litio se van diversificando, la batería secundaria de litio está requiriendo gradualmente altas propiedades físicas, y particularmente existe una necesidad de desarrollar una batería secundaria de litio que pueda accionarse de manera estable incluso en condiciones de alta temperatura.

Mientras tanto, cuando la batería secundaria de litio se hace funcionar en condiciones de alta temperatura, pueden pirolizarse aniones PF_6^- a partir de una sal de litio tal como LiPF_6 contenida en un electrolito para generar un ácido de Lewis tal como PF_5 , que reacciona con la humedad para generar HF. Los productos descompuestos tales como PF_5 y HF no sólo pueden destruir las películas formadas sobre las superficies de los electrodos, sino también provocar una reacción de descomposición de un disolvente orgánico. Además, los productos descompuestos pueden reaccionar con los productos descompuestos de un material activo de electrodo positivo para disolver los iones de metal de transición, y los iones de metal de transición disueltos pueden electrodepositarse sobre un electrodo negativo para destruir una película formada sobre la superficie del electrodo negativo.

Por tanto, cuando continúa una reacción de descomposición de electrolito sobre la película destruida, se reduce adicionalmente el rendimiento de la batería y, por tanto, existe una necesidad de desarrollar una batería secundaria que pueda mantener un rendimiento excelente incluso en condiciones de alta temperatura.

Los documentos WO2020/175907 A1, CN 111 244 546 A y KR 2020 0089623 A divulgan disoluciones de electrolito no acuoso para baterías secundarias de litio, que comprenden al menos una sal de litio disuelta en un disolvente a base de carbonato, al que se le añade un compuesto N-heterocíclico sustituido con alquinoxilcarbonilo, opcionalmente en una mezcla con difluorofosfato de litio (LiDFP).

Los documentos EP 2 144 321 A1, CN 110 021 785 A, KR 2012 0101414 A y JP 6 673225 B2 se refieren al uso de compuestos de carbonato lineal fluorado como codisolvente o coaditivo, opcionalmente en asociación con LiDFP, en la disolución electrolítica de una batería secundaria de litio.

El documento KR 2016 0142338 A describe un electrolito no acuoso para una batería de iones de litio, que comprende una sal de litio disuelta en un disolvente a base de carbonato, y una mezcla de aditivos que comprende tres compuestos específicos.

El documento US 2020/251769 A1 se refiere a un electrolito no acuoso para una batería de iones de litio, que comprende una sal de litio, un primer disolvente no acuoso, y una mezcla de aditivos que comprende LiDFP como primer aditivo operativo y cualquiera de carbonato de fluoroetileno o carbonato de vinileno como segundo aditivo operativo.

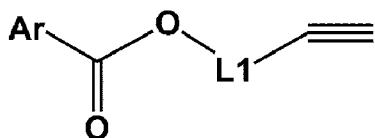
Divulgación de la invención**Problema técnico**

Un aspecto de la presente invención proporciona un electrolito no acuoso que ayuda en la formación de una película de electrodo positivo al incluir un aditivo en una combinación particular, 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: una sal de litio; un disolvente orgánico; un compuesto representado por la fórmula 1 a continuación como primer aditivo; difluorofosfato de litio como segundo aditivo; y un compuesto representado por la fórmula 2 a continuación como tercer aditivo.

[Fórmula 1]

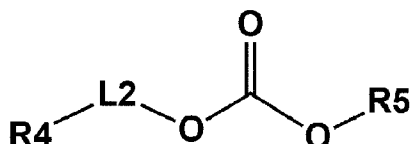


En la fórmula 1,

Ar es un anillo que contiene nitrógeno de 5 miembros o 6 miembros, y

L1 es un grupo alquileo C1-C3, y

[Fórmula 2]



En la fórmula 2,

L2 es un enlace directo, o un grupo alquileo C1-C3,

R4 es un grupo alquilo C1-C3 sustituido con al menos un flúor, y

R5 es un grupo alquilo C1-C3.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye: un electrodo positivo que contiene un material activo de electrodo positivo; un electrodo negativo que contiene un material activo de electrodo negativo; un separador interpuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo; y el electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio.

Efectos ventajosos

Para resolver las limitaciones descritas anteriormente, la presente invención puede proporcionar un electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que incluye una combinación de aditivos capaz de reducir la disolución de un electrodo positivo al formar una película rígida sobre la superficie del electrodo positivo.

Además, la presente invención puede proporcionar una batería secundaria de litio que tiene características de almacenamiento a alta temperatura y características de vida útil mejoradas al incluir el electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

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

En general, los aniones de LiPF_6 , que es una sal de litio ampliamente usada en una batería secundaria de litio, forman productos descompuestos tales como fluoruro de hidrógeno (HF) y PF_5 mediante pirólisis, humedad, o similares. Estos productos descompuestos tienen las propiedades de un ácido, y degradan una película o la superficie de un electrodo en una batería.

Por ejemplo, los productos descompuestos disuelven fácilmente los metales de transición que constituyen un electrodo positivo en un electrolito, los metales de transición disueltos se mueven hacia un electrodo negativo a través del electrolito, y luego se electrodepositan sobre una interfase sólido-electrolito (SEI) formada sobre el electrodo negativo para provocar una reacción de descomposición de electrolito adicional.

Dado que una serie de reacciones de este tipo reduce la cantidad de iones de litio disponibles en la batería, no sólo

se degrada la capacidad de la batería, sino que también se lleva a cabo una reacción de descomposición de electrolito adicional, conduciendo de ese modo a un aumento de la resistencia.

La presente invención proporciona un electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio y una batería secundaria de litio que incluye el mismo, incluyendo el electrolito no acuoso una combinación de aditivos capaz de suprimir la disolución de los metales de transición al formar una película rígida sobre la superficie del electrodo positivo.

Los presentes inventores usaron un compuesto representado por la fórmula 1 a continuación, difluorofosfato de litio y un compuesto representado por la fórmula 2 a continuación como aditivos primero a tercero del electrolito, respectivamente, y, por consiguiente, confirmaron que estos aditivos tienen un efecto de formar de manera eficiente películas sobre el electrodo negativo y el electrodo positivo.

Específicamente, el primer aditivo es una sustancia para ayudar a mejorar la durabilidad del electrodo negativo, y se descompone reductivamente en primer lugar a un potencial relativamente alto del electrodo negativo para formar una película estable. La película se polimeriza y, por tanto, la durabilidad de la batería es excelente.

Específicamente, dado que el compuesto representado por la fórmula 1 incluye un grupo funcional propargilo, se forma una SEI que tiene alta capacidad de pasivación sobre la superficie del electrodo negativo mientras que se descompone reductivamente el grupo funcional y, por tanto, no sólo puede mejorarse la durabilidad a alta temperatura del propio electrodo negativo, sino que también puede impedirse la electrodeposición de metales de transición sobre la superficie del electrodo negativo. Además, el compuesto representado por la fórmula 1 puede funcionar dificultando la disolución de impurezas mediante su adsorción sobre la superficie de las impurezas metálicas incluidas en el electrodo positivo debido al grupo propargilo y, por consiguiente, puede suprimirse un cortocircuito interno, que puede producirse por la precipitación de los iones metálicos disueltos sobre el electrodo negativo. Además, dado que el grupo propargilo se reduce fácilmente sobre la superficie del electrodo negativo, puede formar una película estable sobre la superficie del electrodo negativo y, por tanto, puede impedirse una reacción de autodescarga del electrodo negativo a base de silicio y a base de grafito debido a una reacción de descomposición por reducción adicional del electrolito provocada por la inestabilidad de la SEI.

El segundo aditivo es una sustancia que no tiene un alto potencial de reacción, pero contribuye en gran medida a mejorar la durabilidad al formar una película eficaz tanto para el electrodo positivo como para el electrodo negativo. Los componentes de iones de litio generados por la descomposición durante una carga inicial pueden formar una SEI estable sobre la superficie del electrodo negativo, y la formación de SEI no sólo puede mejorar la movilidad del Li hacia el electrodo negativo, sino también reducir una resistencia interfacial. En particular, los aniones de difluorofosfato generados por la descomposición durante una carga inicial están presentes sobre la superficie del electrodo positivo y, por tanto, pueden estabilizar el oxígeno de red de un material activo de electrodo positivo presente sobre la superficie del electrodo positivo e impedir un colapso estructural adicional.

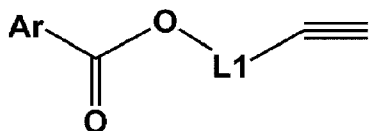
El tercer aditivo es un disolvente de carbonato que contiene flúor, y no sólo refuerza la película de electrodo negativo, sino que también forma, sobre el electrodo positivo, una interfase cátodo-electrolito (CEI) estable que está representada por un fluoruro de metal.

Cuando la adición del primer aditivo forma en primer lugar la película de electrodo negativo rígida, puede reducirse la reacción de descomposición adicional sobre la superficie del electrodo negativo y, por tanto, puede reducirse el consumo de aditivos formadores de película de electrodo positivo tales como los aditivos segundo y tercero. Los aditivos que tienen una cantidad restante aumentada pueden actuar mucho sobre el electrodo positivo que requiere más tiempo para formar una película que el electrodo negativo y, por consiguiente, pueden reforzar el electrodo positivo de manera más eficiente (véase J. Phys. Chem. C 2014, 118, 10631-10639, que se refiere a un mecanismo protector de los electrodos positivo y negativo mediante carbonato de metil-2,2,2-trifluoroetilo).

Electrolito no acuoso

Un electrolito no acuoso de la presente invención incluye una sal de litio, un disolvente orgánico, un compuesto representado por la fórmula 1 a continuación como primer aditivo, difluorofosfato de litio como segundo aditivo, un compuesto representado por la fórmula 2 a continuación como tercer aditivo.

[Fórmula 1]

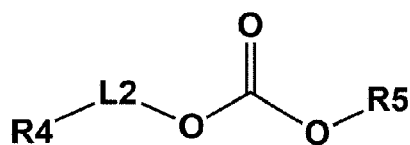


En la fórmula 1,

Ar es un anillo que contiene nitrógeno de 5 miembros o 6 miembros, y

L1 es un grupo alquileo C1-C3, y

[Fórmula 2]



en la fórmula 2,

L2 es un enlace directo, o un grupo alquileo C1-C3,

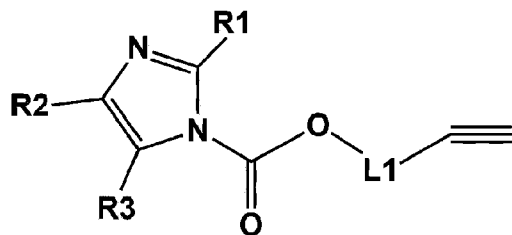
R4 es un grupo alquilo C1-C3 sustituido con al menos un flúor, y

R5 es un grupo alquilo C1-C3.

(1) Aditivo

En una realización de la presente invención, Ar en la fórmula 1 incluye al menos dos átomos de nitrógeno, y más específicamente, el compuesto representado por la fórmula 1 puede estar representado por la fórmula 1A a continuación.

[Fórmula 1A]



En la fórmula 1A,

L1 es un grupo alquileo C1-C3, y

R1 a R3 son, cada uno independientemente, hidrógeno, o un grupo alquilo C1-C3.

L1 en la fórmula 1 puede ser un grupo metileno o un grupo etileno, y más específicamente, un grupo metileno.

R1 a R3 en la fórmula 1 pueden ser, cada uno independientemente, hidrógeno o un grupo metilo, y más específicamente, cada uno de R1 a R3 puede ser hidrógeno.

En una realización de la presente invención, el compuesto representado por la fórmula 1 puede ser 1H-imidazol-1-carboxilato de propargilo.

En una realización de la presente invención, L2 en la fórmula 2 puede ser un enlace directo o un grupo metileno, y más específicamente, un grupo metileno.

R4 en la fórmula 2 puede ser un grupo alquilo C1 o C2 sustituido con al menos un flúor, y más específicamente, un grupo trifluorometilo.

R5 en la fórmula 2 puede ser un grupo metilo o un grupo etilo, y más específicamente, un grupo metilo.

En una realización de la presente invención, el compuesto representado por la fórmula 2 puede ser carbonato de metil-2,2,2-trifluoroetilo.

En una realización de la presente invención, el contenido del primer aditivo puede ser del 0,1 % en peso al 1 % en peso, preferiblemente, del 0,1 % en peso al 0,5 % en peso basándose en el peso total del electrolito no acuoso.

Cuando el contenido del primer aditivo está en el intervalo anterior, el primer aditivo puede reaccionar en el electrodo negativo con alto potencial para formar de manera más rápida y estable una película polimérica rígida sobre el electrodo negativo y, por consiguiente, hay un efecto de mejorar la vida útil y la durabilidad a alta temperatura de la batería.

Específicamente, si el contenido del primer aditivo es menor del 0,1 % en peso, el efecto de la adición del primer aditivo puede ser ligero, y si el contenido del primer aditivo es mayor del 1 % en peso, aumenta la resistencia de la película de electrodo negativo y, por tanto, también aumenta en gran medida la resistencia de la batería, de modo que pueden producirse los problemas de reducir la salida y aumentar el calor que se genera en el funcionamiento.

En una realización de la presente invención, el contenido del segundo aditivo puede ser del 0,1 % en peso al 1,5 % en peso, preferiblemente, del 0,5 % en peso al 1,5 % en peso basándose en el peso total del electrolito no acuoso. Cuando el contenido del segundo aditivo está en el intervalo anterior, el segundo aditivo puede formar, sobre la superficie del electrodo negativo, una película que contiene P y O, que son eficaces para mejorar la durabilidad, y puede estabilizar, sobre el electrodo positivo, el oxígeno que constituye el material activo de electrodo positivo y formar eficazmente la CEI y, por tanto, en última instancia puede mejorar la durabilidad de la batería.

Si el contenido del segundo aditivo es menor del 0,1 % en peso, el efecto de la adición del segundo aditivo puede ser ligero, y si el contenido del segundo aditivo es mayor del 1,5 % en peso, resulta difícil disolver el segundo aditivo en el presente sistema de disolventes de electrolito y, por tanto, puede provocar un aumento de la viscosidad del electrolito y una disminución de la conductividad iónica y, por consiguiente, pueden producirse los problemas de reducir la salida de la batería y reducir la humectación en los electrodos.

En una realización de la presente invención, el contenido del tercer aditivo puede ser del 1 % en peso al 5 % en peso, preferiblemente, del 2 % en peso al 4 % en peso basándose en el peso total del electrolito no acuoso. Cuando el contenido del tercer aditivo está en el intervalo anterior, el tercer aditivo puede formar una película de fluoruro de metal que es eficaz para mejorar la durabilidad sobre los electrodos positivo y negativo.

Específicamente, si el contenido del tercer aditivo es menor del 1 % en peso, el efecto de la adición del tercer aditivo puede ser ligero, y si el contenido del tercer aditivo es mayor del 5 % en peso, debido a la baja permitividad del tercer aditivo, se reduce la conductividad iónica del electrolito, y el tercer aditivo descompuesto en exceso puede ser una causa que aumenta la resistencia de la batería.

En una realización de la presente invención, el electrolito no acuoso puede incluir además prop-1-eno-1,3-sultona como cuarto aditivo. La prop-1-eno-1,3-sultona tiene un excelente efecto de formar una película sobre los electrodos positivo y negativo, y puede mostrar un efecto adicional de mejorar la durabilidad a alta temperatura cuando se usa junto con los aditivos primero a tercero. El cuarto aditivo tiene una tensión de descomposición relativamente baja del electrodo negativo en comparación con el primer aditivo, pero se descompone rápidamente en comparación con el disolvente.

El contenido del cuarto aditivo puede ser del 0,1 % en peso al 1 % en peso, preferiblemente, del 0,1 % en peso al 0,5 % en peso basándose en el peso total del electrolito no acuoso. Cuando el contenido del cuarto aditivo está en el intervalo anterior, el cuarto aditivo forma eficazmente una película sobre los electrodos positivo y negativo y, por tanto, la capacidad de protección de superficie del mismo es excelente.

Específicamente, si el contenido del cuarto aditivo es menor del 0,1 % en peso, el efecto de la adición del cuarto aditivo puede ser ligero, y si el contenido del cuarto aditivo es mayor del 1 % en peso, aumenta la resistencia de la película de electrodo negativo y, por tanto, aumenta en gran medida la resistencia de la batería, de modo que pueden producirse los problemas de reducir la salida y aumentar el calor que se genera en el funcionamiento.

En una realización de la presente invención, el electrolito no acuoso puede incluir, como quinto aditivo, al menos uno seleccionado de entre carbonato de vinileno (VC) y 1,3-propanosultona (PS), preferiblemente, tanto carbonato de vinileno (VC) como 1,3-propanosultona (PS).

El contenido del quinto aditivo puede ser del 0,1 % en peso al 4 % en peso, preferiblemente, del 0,2 % en peso al 2 % en peso basándose en el peso total del electrolito no acuoso. Cuando el contenido del quinto aditivo está en el intervalo anterior, el quinto aditivo puede ayudar a reforzar las películas de electrodos positivo y negativo para mejorar la durabilidad.

Específicamente, si el contenido del quinto aditivo es menor del 0,1 % en peso, el efecto de la adición del quinto aditivo puede ser ligero, y si el contenido del quinto aditivo es mayor del 4 % en peso, aumenta la resistencia de las películas y, por tanto, aumenta la resistencia de la batería, de modo que pueden producirse los problemas de reducir la salida de la batería y aumentar la generación de calor.

(2) Disolvente orgánico

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

El disolvente a base de carbonato cíclico es un disolvente orgánico altamente viscoso que puede disociar bien la sal de litio en el electrolito debido a la alta permitividad, y puede ser 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, y carbonato de vinileno, y específicamente, puede incluir carbonato de etileno (EC).

Además, el disolvente a base de carbonato lineal es un disolvente orgánico que tiene baja viscosidad y baja permitividad, y puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo, carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de metilpropilo, y carbonato de etilpropilo, y específicamente, puede incluir carbonato de etilmetilo (EMC).

Con el fin de preparar un electrolito que tenga alta conductividad iónica, es deseable usar una mezcla del disolvente a base de carbonato cíclico y el disolvente a base de carbonato lineal como disolvente orgánico.

Además, el disolvente orgánico puede incluir además un disolvente a base de éster lineal y/o un disolvente a base de éster cíclico además del disolvente a base de carbonato cíclico y/o el disolvente a base de carbonato lineal.

Los ejemplos específicos del disolvente a base de éster lineal pueden incluir 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, los ejemplos específicos del disolvente a base de éster cíclico pueden incluir al menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, σ -valerolactona, y ϵ -caprolactona.

El disolvente orgánico puede usarse sin limitación mediante la adición de un disolvente orgánico normalmente usado en un 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 a base de éter, un disolvente a base de amida, y un disolvente a base de nitrilo.

Los demás componentes, excepto el disolvente orgánico, entre el peso total del electrolito no acuoso, por ejemplo, el aditivo, la sal de litio y el resto, excepto el contenido del aditivo, pueden ser un disolvente orgánico a menos que se indique lo contrario.

(3) Sal de litio

Como sal de litio puede usarse sin limitación cualquier sal de litio normalmente usada 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^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$, AlCl_4^- , AlO_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , CH_3CO_2^- , CF_3CO_2^- , AsF_6^- , SbF_6^- , CH_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BC_4O_8^- , $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{CHF}^-$, $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$, $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$, PO_2F_2^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ y SCN^- como anión.

Específicamente, la sal de litio puede incluir uno o una mezcla de dos o más seleccionados del grupo que consiste en LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiFSI , LiTFSI , bis(pentafluoroetanatosulfonil)imiduro de litio (LiBETI), LiSO_3CF_3 , LiPO_2F_2 , bis(oxalato)borato de litio (LiBOB), difluoro(oxalato)borato de litio (LiFOB), difluoro(bisoxalato)fosfato de litio (LiDFBP), tetrafluoro(oxalato)fosfato de litio (LiTFOP) y fluoromalonato(difluoro)borato de litio (LiFMDFB), y preferiblemente, al menos uno seleccionado de entre LiPF_6 y $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2(\text{LiFSI})$.

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 el electrolito para obtener un efecto óptimo de formar una película para impedir la corrosión de la superficie del electrodo.

Si la concentración de la sal de litio es menor de 0,8 M, los efectos de mejorar la salida a baja temperatura de la batería secundaria de litio y mejorar las características de ciclo son ligeros, y si la concentración de la sal de litio es mayor de 4,0 M, puede reducirse la humectación del electrolito debido a un aumento de la viscosidad de la disolución de electrolito no acuoso.

Batería secundaria de litio

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

La batería secundaria de litio según la presente invención incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador interpuesto 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, a continuación, se describirán los demás componentes.

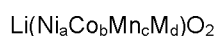
(1) Electrodo positivo

El electrodo positivo según la presente invención puede incluir un material activo de electrodo positivo y prepararse recubriendo un colector de electrodo positivo con una suspensión de electrodo positivo que contiene el material activo de electrodo positivo, un aglutinante, un agente conductor, un disolvente, etc., y luego secando y laminando el colector de electrodo positivo recubierto.

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 sinterizado; o aluminio o acero inoxidable cuya superficie se trata con carbono, níquel, titanio, plata, o similares.

El material activo de electrodo positivo incluye un óxido de metal de transición compuesto de litio que contiene níquel (Ni), cobalto (Co) y manganeso (Mn), y el óxido de metal de transición compuesto de litio puede estar representado por la fórmula 3 a continuación:

[Fórmula 3]



En la fórmula 3,

M es W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, o Mo,

a, b, c, y d son fracciones atómicas de cada elemento independiente, que satisfacen $0,5 \leq a < 1$, $0 < b \leq 0,3$, $0 < c \leq 0,3$, $0 \leq d \leq 0,05$, y $a+b+c+d=1$.

Específicamente, a, b, c, y d en la fórmula 3 pueden ser $0,70 \leq a \leq 0,95$, $0,025 \leq b \leq 0,20$, $0,025 \leq c \leq 0,20$, y $0 \leq d \leq 0,03$, respectivamente.

Más específicamente, a, b, c, y d en la fórmula 3 pueden ser $0,80 \leq a \leq 0,95$, $0,025 \leq b \leq 0,15$, $0,025 \leq c \leq 0,15$, y $0 \leq d \leq 0,03$, respectivamente.

Además, a, b, c, y d en la fórmula 3 pueden ser $0,83 \leq a \leq 0,90$, $0,05 \leq b \leq 0,1$, $0,05 \leq c \leq 0,1$, y $0 \leq d \leq 0,03$, respectivamente.

Preferiblemente, M en la fórmula 3 puede ser Al.

En el caso de un material activo de electrodo positivo de NCM que contiene níquel (Ni), cobalto (Co) y manganeso (Mn), cuanto mayor es el contenido de Ni, mayor es la densidad de energía que puede lograrse, pero hay un fallo de deterioro de la estabilidad y reactividad superficial del electrodo positivo, y la introducción de aluminio (Al) como M puede compensar el fallo.

El material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso, por ejemplo, del 90 % en peso al 99 % en peso, basándose en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo. Cuando la cantidad del material activo de electrodo positivo es del 80 % en peso o menos, dado que se disminuye la densidad de energía, puede reducirse la capacidad.

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, y puede añadirse 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. Los ejemplos del aglutinante pueden incluir poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un termonómero de etileno-propileno-dieno, un caucho de estireno-butadieno, un caucho fluorado, diversos copolímeros de los mismos, o similares.

Además, el agente conductor es un material que proporciona conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y puede añadirse en una cantidad del 0,5 % en peso al 20 % en peso basándose en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo.

Los ejemplos del agente conductor pueden incluir un material conductor, tal como: negro de carbono tal como 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, nanotubos de carbono, o grafito; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras de metal; polvo conductor 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 o fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno.

Además, el disolvente para la suspensión de electrodo positivo 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, el aglutinante, el agente conductor, y similares. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad de manera que la concentración del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo que contiene el material activo de electrodo positivo, el aglutinante y el agente conductor está en un intervalo del 5 % en peso al 90 % en peso, preferiblemente, del 5 % en peso al 80 % en peso.

(2) Electrodo negativo

El electrodo negativo según la presente invención puede incluir un material activo de electrodo negativo y prepararse recubriendo un colector de electrodo negativo con una suspensión de electrodo negativo que contiene el material activo de electrodo negativo, un aglutinante, un agente conductor, un disolvente, etc., y luego secando y laminando el colector de electrodo negativo recubierto.

El colector de electrodo negativo generalmente tiene 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 sinterizado; cobre o acero inoxidable cuya superficie se trata con carbono, níquel, titanio, plata, o similares; o una aleación de aluminio-cadmio. Además, al igual que el colector de corriente de electrodo positivo, el colector de corriente de electrodo negativo puede tener una superficie finamente irregular para aumentar la fuerza de unión con el material activo de electrodo negativo, y puede usarse en diversas formas tales como una película, una lámina, una hoja, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, y un cuerpo de material textil no tejido.

Además, el material activo de electrodo negativo puede incluir al menos uno seleccionado de entre: un material de carbono capaz de intercalar/desintercalar reversiblemente iones de litio; un 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; un metal de litio; y un óxido de metal de transición.

Como material de carbono capaz de intercalar/desintercalar reversiblemente iones de litio, 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 de los mismos. Los ejemplos del carbono cristalino pueden incluir grafito tal como grafito artificial o grafito natural irregular, plano, escamoso, esférico o fibroso, y los ejemplos del carbono amorfo pueden incluir carbono blando (carbono sinterizado a baja temperatura) o carbono duro, carburo de brea de mesofase, coques sinterizados, y similares.

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 al menos 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 $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (donde: Me es Mn, Fe, Pb, o Ge; Me' es Al, B, P, Si, elementos de los grupos I, II y III de la tabla periódica, o halógeno; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; y $1 \leq z \leq 8$).

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 metal alcalino, metal alcalinotérreo, un elemento del grupo 13, un elemento del grupo 14, 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 metal alcalino, metal alcalinotérreo, un elemento del grupo 13, un elemento del grupo 14, 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, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, y una combinación de los mismos.

Los ejemplos del óxido de metal de transición pueden incluir óxido compuesto de titanio que contiene litio (LTO), óxido de vanadio, óxido de litio-vanadio, y similares.

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 material activo 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, y puede añadirse 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. Los ejemplos del aglutinante pueden incluir poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un monómero de etileno-propileno-dieno, un caucho de estireno-butadieno, un caucho fluorado, diversos copolímeros de los mismos, o similares.

El agente conductor es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad del material activo de electrodo negativo, y puede añadirse en una cantidad del 0,5 % 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, pueden usarse un material conductor, tal como: negro de carbono tal como 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, nanotubos de carbono, o grafito; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras de metal; polvo conductor tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio, o polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc o fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno.

El disolvente para la suspensión de electrodo negativo 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, el aglutinante, el agente conductor, y similares. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad de manera que la concentración del contenido de sólidos en la suspensión que contiene el material activo de electrodo negativo, el aglutinante y el agente conductor está en un intervalo del 30 % en peso al 80 % en peso, preferiblemente, del 40 % en peso al 70 % en peso.

(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, y como separador puede usarse sin particular limitación cualquier separador siempre que se use normalmente en una batería secundaria de litio, y particularmente, es preferible un separador que tiene excelente humectabilidad del electrolito y excelente estabilidad, 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 de fibras de vidrio de alto punto de fusión, fibras de poli(tereftalato de etileno), o similares. 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 en una estructura monocapa o multicapa.

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

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 entre una herramienta eléctrica, un coche eléctrico incluyendo un vehículo eléctrico (EV), un vehículo híbrido eléctrico (HEV) y un vehículo híbrido eléctrico enchufable (PHEV), y un sistema para almacenar energía.

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

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 preferiblemente 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 con referencia a los ejemplos específicos.

Modo de llevar a cabo la invención

<Ejemplos>

Ejemplo 1.

(Preparación de electrolito no acuoso)

Se preparó una disolución orgánica no acuosa mezclando carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilmetilo (EMC) en una razón en volumen de 30:70 y luego disolviendo LiPF_6 en la mezcla para que fuera 1,0 M. Se añadieron 1H-imidazol-1-carboxilato de propargilo (HSO2, 0,3 % en peso), difluorofosfato de litio (DFP, 1 % en peso), carbonato de metil-2,2,2-trifluoroetilo (FEMC, 3 % en peso) y prop-1-eno-1,3-sultona (PRS, 0,3 % en peso) a la disolución orgánica no acuosa (95,4 % en peso) para preparar un electrolito no acuoso (100 % en peso).

(Preparación de batería secundaria de litio)

Se añadieron un material activo de electrodo positivo ($\text{LiNi}_{0,85}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,08}\text{Al}_{0,02}\text{O}_2$), un agente conductor (negro de carbono) y un aglutinante (poli(fluoruro de vinilideno)) a N-metil-2-pirrolidona (NMP) en una razón en peso de 98:0,7:1,3 para preparar una suspensión de electrodo positivo (contenido de sólidos: 7 % en peso). Se recubrió una película delgada de aluminio (Al) de 12 μm de grosor, que es un colector de corriente de electrodo positivo, con la suspensión de electrodo positivo, se secó, y luego se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo.

Se añadieron un material activo de electrodo negativo (razón en peso grafito:SiO=94,5:5,5), un aglutinante (SBR-CMC) y un agente conductor (negro de carbono) en una razón en peso de 96,7:2,3:1 a agua, que es un disolvente, para preparar una suspensión de electrodo negativo (contenido de sólidos: 50 % en peso). Se recubrió una película delgada de cobre (Cu) de 8 μm de grosor, que es un colector de corriente de electrodo negativo, con la suspensión de electrodo negativo, se secó, y luego se prensó con rodillo para preparar un electrodo negativo.

Se preparó un conjunto de electrodos apilando secuencialmente el electrodo positivo, un separador poroso a base de poliolefina recubierto con partículas inorgánicas (Al_2O_3), y el electrodo negativo.

Se alojó el conjunto de electrodos en una carcasa de batería de tipo bolsa, y se inyectó en la misma el electrolito no acuoso preparado para preparar una batería secundaria de litio.

Ejemplo 2.

Se preparó un electrolito no acuoso de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se añadió la prop-1-eno-1,3-sultona y el contenido de la disolución orgánica no acuosa se cambió al 95,7 % en peso.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se inyectó el electrolito no acuoso preparado.

Ejemplo 3.

Se preparó un electrolito no acuoso de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se añadió la prop-1-eno-1,3-sultona, se añadió carbonato de vinileno (VC) en una cantidad del 0,5 % en peso, y el contenido de la disolución orgánica no acuosa se cambió al 95,2 % en peso.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se inyectó el electrolito no acuoso preparado.

Ejemplo 4.

Se preparó un electrolito no acuoso de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se añadió la prop-1-eno-1,3-sultona, se añadió 1,3-propanosultona (PS) en una cantidad del 0,5 % en peso, y el contenido de la disolución orgánica no acuosa se cambió al 95,2 % en peso.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se inyectó el electrolito no acuoso preparado.

Ejemplo 5.

Se preparó un electrolito no acuoso de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se añadió la prop-1-eno-1,3-sultona, el contenido de 1H-imidazol-1-carboxilato se cambió al 0,1 % en peso, y el contenido de la disolución orgánica no acuosa se cambió al 95,9 % en peso.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se inyectó el electrolito no acuoso preparado.

Ejemplo comparativo 1.

Se preparó un electrolito no acuoso de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se añadió el difluorofosfato de litio y el contenido de la disolución orgánica no acuosa se cambió al 96,4 % en peso.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se inyectó el electrolito no acuoso preparado.

Ejemplo comparativo 2.

Se preparó un electrolito no acuoso de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se añadió el 1H-imidazol-1-carboxilato de propargilo y el contenido de la disolución orgánica no acuosa se cambió al 95,7 % en peso.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se inyectó el electrolito no acuoso preparado.

Ejemplo comparativo 3.

Se preparó un electrolito no acuoso de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se añadió el carbonato de metil-2,2,2-trifluoroetilo y el contenido de la disolución orgánica no acuosa se cambió al 98,4 % en peso.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se inyectó el electrolito no acuoso preparado.

Ejemplo comparativo 4.

Se preparó un electrolito no acuoso de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se añadieron el difluorofosfato de litio ni la prop-1-eno-1,3-sultona y el contenido de la disolución orgánica no acuosa se cambió al 96,7 % en peso.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se inyectó el electrolito no acuoso preparado.

Ejemplo comparativo 5.

Se preparó un electrolito no acuoso de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se añadieron el 1H-imidazol-1-carboxilato de propargilo ni la prop-1-eno-1,3-sultona y el contenido de la disolución orgánica no acuosa se cambió al 96 % en peso.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se inyectó el electrolito no acuoso preparado.

Ejemplo comparativo 6.

Se preparó un electrolito no acuoso de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se añadieron el carbonato de metil-2,2,2-trifluoroetilo ni la prop-1-eno-1,3-sultona y el contenido de la disolución orgánica no acuosa se cambió al 98,7 % en peso.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se inyectó el electrolito no acuoso preparado.

<Ejemplo experimental>

Se midieron la tasa de cambio de volumen y la tasa de aumento de resistencia después del almacenamiento a alta temperatura de la batería secundaria de litio preparada en los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 6 de la siguiente manera.

[Tasa de cambio de volumen (%) en comparación con el ejemplo 1]

5 Se cargó completamente cada batería secundaria de litio preparada en los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 6 a 0,33 C/4,2 V en una condición de corriente constante-tensión constante a 25 °C y se descargó completamente a 0,33 C/2,5 V a corriente constante para realizar la carga y descarga iniciales, y se descargó cada batería secundaria de litio a 2,5 C durante 10 segundos a un SOC del 50 % para identificar una resistencia inicial.

10 Se cargó cada batería secundaria de litio sometida a la carga y descarga iniciales a 4,2 V y se almacenó a 60 °C durante 4 semanas (un SOC del 100 %), y luego se midió el volumen después de almacenar la batería secundaria de litio a altas temperaturas colocando la batería secundaria de litio aislada en el interior de un cuenco lleno con agua destilada a temperatura ambiente por medio del equipo TWD-150DM fabricado por Two-pls, Co.

15 La tabla 1 a continuación muestra cuánto aumentó el volumen de cada uno de los ejemplos 2 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 6 en comparación con el ejemplo 1, basándose en el volumen después del almacenamiento a alta temperatura de la batería preparada en el ejemplo 1.

[Tasa de aumento de resistencia (%) en comparación con el ejemplo 1]

20 Se cargó completamente cada batería secundaria de litio preparada en los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 6 a 0,33 C/4,2 V en una condición de corriente constante-tensión constante a 25 °C y se descargó completamente a 0,33 C/2,5 V a corriente constante y, por tanto, se realizaron la carga y descarga iniciales, y se descargó cada batería secundaria de litio a 2,5 C durante 10 segundos a un SOC del 50 % para identificar una resistencia inicial. Se calculó un valor de resistencia dividiendo la tensión disminuida durante la descarga entre la corriente. En este caso, se midió la tensión usando el equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

30 Se almacenó cada batería secundaria de litio sometida a la carga y descarga iniciales a 60 °C durante 4 semanas (un SOC del 100 %), y luego se confirmó la capacidad realizando la misma manera que la carga y descarga iniciales, y de manera similar, se calculó la tasa de aumento de resistencia midiendo la resistencia de la misma manera que antes.

35 La tabla 1 a continuación muestra cuánto aumentó el valor de resistencia de cada uno de los ejemplos 2 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 6 en comparación con el ejemplo 1, basándose en el valor de resistencia después del almacenamiento a alta temperatura de la batería preparada en el ejemplo 1.

[Tabla 1]

	Contenido de aditivo (% en peso)					Comparación con el ejemplo 1 después del almacenamiento a alta temperatura	
	Primero (HS02)	Segundo (DFP)	Tercero (FEMC)	Cuarto (PRS)	Quinto	Tasa de cambio de volumen	Tasa de aumento de resistencia
Ejemplo 1	0,3	1	3	0,3	-	-	-
Ejemplo 2	0,3	1	3	-	-	3,20 %	2,40 %
Ejemplo 3	0,3	1	3	-	VC 0,5	3,0 %	1,3 %
Ejemplo 4	0,3	1	3	-	PS 0,5	2,5 %	1,7 %
Ejemplo 5	0,1	1	3	-	-	3,10 %	2,60 %
Ejemplo comparativo 1	0,3	-	3	0,3	-	6,40 %	13,20 %
Ejemplo comparativo 2	-	1	3	0,3	-	4,90 %	7,60 %
Ejemplo comparativo 3	0,3	1	-	0,3	-	5,50 %	4,90 %
Ejemplo comparativo 4	0,3	-	3	-	-	9,2 %	17,3 %
Ejemplo comparativo 5	-	1	3	-	-	7,3 %	11,5 %

Ejemplo comparativo 6	0,3	1	-	-	-	8,0 %	7,7 %
-----------------------	-----	---	---	---	---	-------	-------

A través de los resultados de la tabla 1, puede confirmarse que las baterías preparadas en los ejemplos 1 a 5, las baterías que incluyen la totalidad de los aditivos primero a tercero, tienen todavía menos cambios en volumen y resistencia después del almacenamiento a alta temperatura que las de los ejemplos comparativos 1 a 6. En particular, puede confirmarse que el ejemplo 1 que usa la totalidad de los aditivos primero a cuarto tiene los menores cambios en volumen y resistencia.

Además, puede confirmarse que, en el ejemplo 3, se incluyó además VC como quinto aditivo y, por tanto, se mejoró la tasa de aumento de resistencia debido a un efecto de reforzar el electrodo negativo, y puede confirmarse que, en el ejemplo 4, PS usada como quinto aditivo tiene un excelente efecto de reducir la cantidad de generación de gases y, por tanto, se mejoró la tasa de cambio de volumen.

Mientras tanto, puede confirmarse que, en la condición que incluye PRS igual al ejemplo 1, los ejemplos comparativos 1 a 3 que no incluyen ninguno entre los aditivos primero a tercero tienen todavía mayores tasas de cambio en volumen y resistencia que el ejemplo 1.

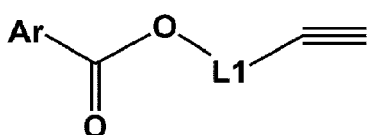
Además, puede confirmarse que, en la condición que excluye PRS igual al ejemplo 2, los ejemplos comparativos 4 a 6 que no incluyen ninguno entre los aditivos primero a tercero también tienen todavía mayores tasas de cambio en volumen y resistencia que el ejemplo 2. Cuando la batería secundaria de litio se almacena a altas temperaturas, se genera un gas oxidado tal como CO₂ sobre el electrodo positivo debido a las reacciones secundarias del disolvente, y a medida que se alarga el periodo de almacenamiento, aumenta más rápidamente la cantidad de generación. Si las burbujas generadas por la generación de gases están presentes sobre la superficie del electrodo, se reduce el área de reacción. Las burbujas generadas no son conductoras y, por tanto, sirven como resistencia, y fluye una mayor corriente en el área reducida para conducir a una gran caída de tensión, aumentando de ese modo la resistencia.

Es decir, puede observarse que la batería secundaria de litio que incluye el electrolito no acuoso según la presente invención tiene un efecto de mejorar la durabilidad al formar la película de electrodo positivo y, por consiguiente, se mejoran la tasa de cambio de volumen y la tasa de aumento de resistencia como los resultados experimentales.

REIVINDICACIONES

1. Electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, que comprende:
- una sal de litio;
- un disolvente orgánico;
- un compuesto representado por la fórmula 1 a continuación como primer aditivo;
- difluorofosfato de litio como segundo aditivo; y
- un compuesto representado por la fórmula 2 a continuación como tercer aditivo:

[Fórmula 1]

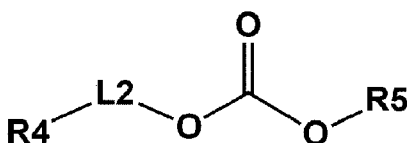


en el que, en la fórmula 1,

Ar es un anillo que contiene nitrógeno de 5 miembros o 6 miembros, y

L1 es un grupo alquileo C1-C3, y

[Fórmula 2]



en el que, en la fórmula 2,

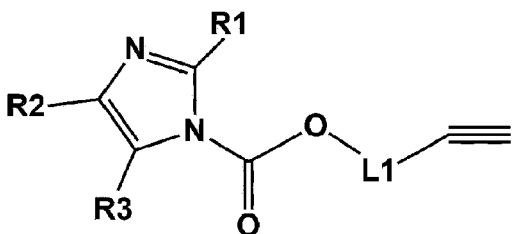
L2 es un enlace directo, o un grupo alquileo C1-C3,

R4 es un grupo alquilo C1-C3 sustituido con al menos un flúor, y

R5 es un grupo alquilo C1-C3.

2. Electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el compuesto representado por la fórmula 1 está representado por la fórmula 1A a continuación:

[Fórmula 1A]



en el que, en la fórmula 1A,

L1 es un grupo alquileo C1-C3, y

R1 a R3 son, cada uno independientemente, hidrógeno, o un grupo alquilo C1-C3.

3. Electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el compuesto

representado por la fórmula 1 es 1H-imidazol-1-carboxilato de propargilo.

4. Electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que L2 en la fórmula 2 es un enlace directo o un grupo metileno, R4 es un grupo alquilo C1 o C2 sustituido con al menos un flúor, y R5 es un grupo metilo o un grupo etilo.
5. Electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el compuesto representado por la fórmula 2 es carbonato de metil-2,2,2-trifluoroetilo.
6. Electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el contenido del primer aditivo es del 0,1 % en peso al 1 % en peso basándose en el peso total del electrolito no acuoso.
7. Electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el contenido del segundo aditivo es del 0,1 % en peso al 1,5 % en peso basándose en el peso total del electrolito no acuoso.
8. Electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el contenido del tercer aditivo es del 1 % en peso al 5 % en peso basándose en el peso total del electrolito no acuoso.
9. Electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, que comprende además prop-1-eno-1,3-sultona como cuarto aditivo.
10. Electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 9, en el que el contenido del cuarto aditivo es del 0,1 % en peso al 1 % en peso basándose en el peso total del electrolito no acuoso.
11. Electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, que comprende además, como quinto aditivo, al menos uno seleccionado de entre carbonato de vinileno (VC) y 1,3-propanosultona (PS).
12. Electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el disolvente orgánico comprende un disolvente a base de carbonato cíclico y un disolvente a base de carbonato lineal.
13. Batería secundaria de litio, que comprende:
un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo;
un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo;
un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y
el electrolito no acuoso según la reivindicación 1.
14. Batería secundaria de litio según la reivindicación 13, en la que el material activo de electrodo positivo comprende un óxido de metal de transición compuesto de litio representado por la fórmula 3 a continuación:
[Fórmula 3]
$$\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d)\text{O}_2$$

en el que, en la fórmula 3,
M es W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, o Mo, y
a, b, c, y d son fracciones atómicas de cada elemento independiente, que satisfacen $0,5 \leq a < 1$, $0 < b \leq 0,3$, $0 < c \leq 0,3$, $0 \leq d \leq 0,05$, y $a+b+c+d=1$.
15. Batería secundaria de litio según la reivindicación 14, en la que a, b, c, y d en la fórmula 3 son $0,70 \leq a \leq 0,95$, $0,025 \leq b \leq 0,20$, $0,025 \leq c \leq 0,20$, y $0 \leq d \leq 0,03$, respectivamente.