

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 492**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/131 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.06.2019 PCT/KR2019/006889**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2019 WO19235883**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.06.2019 E 19814254 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2024 EP 3699998**

54 Título: **Batería secundaria de litio que tiene características a baja temperatura y características a alta temperatura mejoradas**

30 Prioridad:

07.06.2018 KR 20180065518

05.06.2019 KR 20190066923

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

13.09.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KIM, GWANG YEON;
OH, JEONG WOO;
LEE, CHUL HAENG;
AHN, KYOUNG HO y
SHIN, WON KYUNG**

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 978 492 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

Batería secundaria de litio que tiene características a baja temperatura y características a alta temperatura mejoradas

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a una batería secundaria de litio que tiene características de resistencia a baja temperatura mejoradas y características de almacenamiento, características de vida útil y características de capacidad a alta temperatura mejoradas.

10

Antecedentes de la técnica

Existe la necesidad de desarrollar una tecnología para almacenar y utilizar eficientemente la energía eléctrica a medida que se desarrollan los dispositivos informáticos personales y las redes informáticas con el desarrollo de la sociedad de la información y aumenta la consiguiente dependencia de la energía eléctrica por parte de la sociedad en su conjunto.

15

Entre las tecnologías desarrolladas para este propósito, una tecnología basada en baterías secundarias es la tecnología más adecuada para diversas aplicaciones. Dado que una batería secundaria puede miniaturizarse para poder aplicarse a un dispositivo informático personal y puede aplicarse a un vehículo eléctrico y a un dispositivo de almacenamiento de energía, surge un interés en la batería secundaria. Entre estas tecnologías de baterías secundarias, las baterías de iones de litio, que son sistemas de baterías que tienen la densidad de energía teóricamente más alta, están en el centro de atención y actualmente están usándose en diversos dispositivos.

20

25

A diferencia de los primeros tiempos cuando el metal de litio se usaba directamente en un electrodo, la batería de iones de litio se ha realizado como un sistema en el que como material de electrodo positivo se usa un material de óxido de metal de transición que contiene litio y como material de electrodo negativo se usan un material a base de carbono, tal como grafito, y un material a base de aleación, tal como silicio.

30

La batería de iones de litio está compuesta sustancialmente por cuatro materiales, tales como un electrodo positivo formado por un óxido de metal de transición que contiene litio, un electrodo negativo capaz de almacenar litio, una disolución de electrolito como medio para transferir iones de litio y un separador.

35

En línea con la reciente demanda de baterías secundarias con alta capacidad/alta densidad de energía, existe la necesidad de desarrollar una batería secundaria en la que se mejoren las características de vida útil y las características de capacidad mejorando el aumento en la resistencia y la disminución en la capacidad durante el almacenamiento o la carga y descarga a alta temperatura e impidiendo la descomposición electroquímica en una interfase de electrodo mientras se maximiza la capacidad de almacenamiento de energía.

40

El documento WO 2017/146555 A1 describe una batería secundaria de litio que comprende un conjunto de electrodos que incluye un cátodo, un ánodo y una membrana de separación interpuesta entre los mismos; un electrolito que contiene sal de litio y un disolvente orgánico; y una carcasa de batería para almacenar el conjunto de electrodos y el electrolito, en la que la carga sobre el cátodo es de 3,5 mAh/cm² o superior, la permeabilidad de la membrana de separación es de 60-300 s/100 ml y la conductividad de iones de litio del electrolito es de 11-20 mS/cm.

45

El documento KR 10-2018-0026358 se refiere a un polímero de matriz y a un electrolito impregnado sobre el polímero de matriz, en el que el polímero de matriz se forma polimerizando un oligómero para formar una estructura de red tridimensional.

50

El documento JP 2005-319459 se refiere a un medio de grabación óptica que tiene un sustrato de soporte, una capa de transmisión de luz que es más blanda que el sustrato de soporte y una capa de información formada entre el sustrato de soporte y la capa de transmisión de luz.

55

El documento JP 2012-241060A describe un compuesto de (met)acrilato que tiene un sitio de éter fluorado y un grupo (met)acrililoiloilo, un (met)acrilato de uretano y una composición de resina curable que contiene un fotoiniciador.

60

El documento KR 2019-0017477 A se refiere a una disolución no acuosa de electrolito que contiene una sal de litio de 2 M o más y un tensioactivo.

Documentos de la técnica anterior

65 Publicación de solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2005-276844

Publicación de solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2003-197264

Divulgación de la invención

5 Problema técnico

Un aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio en la que se mejoran las características de resistencia a baja temperatura y puede impedirse la degradación de las características de carga y descarga a alta temperatura y las características de vida útil y las características de capacidad incluso después del almacenamiento a alta temperatura al incluir un electrodo positivo que contiene una capa de mezcla de material de electrodo positivo altamente cargada y una disolución no acuosa de electrolito que contiene una alta concentración de sal de litio.

Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye:

un electrodo positivo que incluye una capa de mezcla de material de electrodo positivo formada sobre un colector de electrodo positivo;

un electrodo negativo que incluye una capa de mezcla de material de electrodo negativo formada sobre un colector de electrodo negativo;

un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y

una disolución no acuosa de electrolito que incluye una sal de litio, un disolvente orgánico y un compuesto representado por la fórmula 1 como primer aditivo,

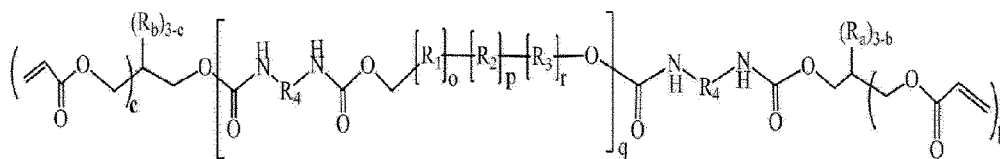
en la que la capa de mezcla de material de electrodo positivo tiene una capacidad de carga de 3,7 mAh/cm² a 10 mAh/cm²,

la sal de litio tiene una concentración de 1,5 M a 3 M,

el disolvente orgánico es un disolvente mixto que incluye un disolvente orgánico a base de carbonato cíclico y un disolvente orgánico a base de carbonato lineal, y

el compuesto representado por la fórmula 1 se incluye en una cantidad del 0,1 % en peso al 5 % en peso basada en el peso total de la disolución no acuosa de electrolito:

[Fórmula 1]



en la que, en la fórmula 1,

R₁ es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor, o -R₁'-O-, en la que R₁' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor,

R₂ es un grupo alquileo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor, o -R₂'-O-, en la que R₂' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor,

R₃ es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor,

R₄ es un grupo hidrocarbonado alifático o un grupo hidrocarbonado aromático,

R_a y R_b son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono,

o, p, q y r son los números de unidades de repetición,

o es un número entero de 1 a 5,

p es un número entero de 1 a 10,

5 r es un número entero de 1 a 5,

q es un número entero de 1 a 15, y

b y c son cada uno independientemente un número entero de 1 a 3.

10 En la batería secundaria de litio de la presente invención, la capa de mezcla de material de electrodo positivo puede tener una capacidad de carga de 4 mAh/cm² a 8 mAh/cm², por ejemplo, de 4 mAh/cm² a 6 mAh/cm².

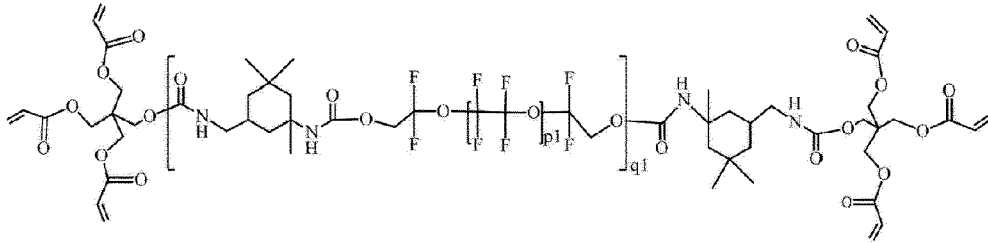
15 Además, en la batería secundaria de litio de la presente invención, la disolución no acuosa de electrolito puede incluir una sal de litio que tiene una concentración de 2 M a 2,5 M.

20 El disolvente orgánico en la disolución no acuosa de electrolito es un disolvente mixto que incluye un disolvente orgánico a base de carbonato cíclico y un disolvente orgánico a base de carbonato lineal, en el que el disolvente orgánico a base de carbonato cíclico y el disolvente orgánico a base de carbonato lineal pueden incluirse en una razón en volumen de 0,5:9,5 a 2:8.

25 Además, en el compuesto representado por la fórmula 1 como primer aditivo incluido en la disolución no acuosa de electrolito, R₁ puede ser -R₁'-O-, en la que R₁' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está sustituido con flúor, R₂ puede ser -R₂'-O-, en la que R₂' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que está sustituido con flúor, y R₃ puede ser un grupo alquileo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor.

30 Específicamente, el compuesto representado por la fórmula 1, como primer aditivo, puede ser un compuesto representado por la fórmula 1a a continuación.

[Fórmula 1a]



35 En la fórmula 1a,

p1 y q1 son los números de unidades de repetición,

p1 es un número entero de 1 a 10, y

40 q1 es un número entero de 1 a 5.

45 El primer aditivo puede incluirse en una cantidad del 0,1 % en peso al 3 % en peso, por ejemplo, del 0,1 % en peso al 1 % en peso, basada en el peso total de la disolución no acuosa de electrolito.

50 La batería secundaria de litio puede tener una retención de capacidad del 82 % o más después de que la batería secundaria de litio se cargue a una tasa de 0,33 C hasta 4,25 V bajo una condición de corriente constante-tensión constante (CC-CV), se almacene a 60 °C durante 6 semanas y se descargue a una tasa de 0,33 C hasta 2,5 V bajo una condición de CC.

55 Además, la batería secundaria de litio puede tener una retención de capacidad del 83 % o más que se mide después de que se realicen 150 ciclos en los que la carga a una tasa de 0,33 C hasta 4,25 V bajo una condición de CC-CV a una alta temperatura (45 °C) y la descarga a una tasa de 0,1 C hasta 2,5 V bajo una condición de CC se establecen como un ciclo.

Efectos ventajosos

Una batería secundaria de litio de la presente invención puede garantizar una alta capacidad al incluir un electrodo

positivo que contiene una capa de mezcla de material de electrodo positivo altamente cargada con una capacidad de carga de 3,7 mAh/cm² o más. Además, la batería secundaria de litio de la presente invención puede mejorar el efecto del movimiento de los iones de litio y la humectación del electrodo con una disolución no acuosa de electrolito al incluir la disolución no acuosa de electrolito que contiene una alta concentración de sal de litio y un compuesto a base de acrilato que tiene una estructura específica como aditivo, y, dado que pueden impedirse la descomposición de un disolvente a alta temperatura y la reacción secundaria resultante al reducir la cantidad de disolvente libre debido a los enlaces de coordinación entre el disolvente orgánico y el Li⁺ en la batería, pueden mejorarse las características de almacenamiento, las características de vida útil y las características de capacidad después del almacenamiento o la carga y descarga a alta temperatura, así como las características de resistencia a baja temperatura.

Breve descripción de los dibujos

Los siguientes dibujos adjuntos a la memoria descriptiva ilustran ejemplos preferidos de la presente invención a modo de ejemplo, y sirven para permitir que se entiendan mejor los conceptos técnicos de la presente invención junto con la descripción detallada de la invención proporcionada a continuación y, por tanto, la presente invención no debe interpretarse únicamente con el contenido en tales dibujos.

La figura 1 es un gráfico que ilustra los resultados de la evaluación de la capacidad de descarga a 2 C de las baterías secundarias de litio según el ejemplo experimental 2 de la presente invención.

Modo para llevar a cabo la invención

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

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

Por ejemplo, en esta memoria descriptiva, se entenderá además que los términos "incluir", "comprender" o "tener" especifican la presencia de las características, los números, las etapas, los 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.

Además, 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, -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂(CH₂)CH-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂- y -CH(CH₂)CH₂CH₂-.

Además, en esta memoria descriptiva, la expresión "grupo alquileo" indica un grupo hidrocarbonado alifático ramificado o no ramificado o un grupo funcional en una forma en la que un átomo de hidrógeno se elimina de un átomo de carbono ubicado en ambos extremos del grupo hidrocarbonado alifático. En una realización, el grupo alquileo puede estar sustituido o no sustituido. 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, pero el grupo alquileo no se limita a los mismos, y cada uno de ellos puede estar opcionalmente sustituido en otras realizaciones.

Además, a menos que se defina lo contrario en la memoria descriptiva, la expresión "sustitución" indica que al menos un hidrógeno unido a un carbono está sustituido por otro elemento tal como flúor.

Además, la unidad de la "capacidad de carga" en esta memoria descriptiva es mAh/cm².

Es decir, la capacidad de carga indica una capacidad de descarga por unidad de área que se mide usando una semicelda que incluye un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo. Específicamente, después de preparar una semicelda usando un material activo de electrodo positivo tal como Li(Ni_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2})O₂ o Li(Ni_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1})O₂, puede calcularse la capacidad de carga sustituyendo la capacidad de descarga, que se obtiene cargando la semicelda a una tasa de 0,1 C hasta 4,25 V a 25 °C bajo una condición de corriente constante-tensión constante (CC-CV) y descargando la semicelda a una tasa de 0,1 C hasta 2,5 V bajo una condición de CC, en la siguiente ecuación.

[Ecuación]

Capacidad de carga (mAh/cm²) = [capacidad de descarga × densidad real del material activo de electrodo positivo]

× grosor de la capa de material activo de electrodo positivo

Como resultado de una gran cantidad de investigación llevada a cabo para mejorar el rendimiento global después del almacenamiento a alta temperatura de una batería secundaria de litio, los presentes inventores han hallado que, en un caso en el que se incluyen un electrodo positivo que contiene una capa de mezcla de material de electrodo positivo altamente cargada y una disolución no acuosa de electrolito que contiene una alta concentración de sal de litio y un aditivo específico, puede garantizarse una alta capacidad, puede mejorarse el efecto del movimiento de los iones de litio, puede mejorarse simultáneamente la humectación del electrodo con la disolución no acuosa de electrolito y puede mejorarse la degradación del rendimiento provocada por la descomposición de un disolvente a alta temperatura y la reacción secundaria resultante al reducir la cantidad de disolvente libre debido a los enlaces de coordinación entre el disolvente y Li^+ en la batería, conduciendo de ese modo a la completitud de la presente invención.

Batería secundaria de litio

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

La batería secundaria de litio según una realización de la presente invención incluye:

un electrodo positivo que incluye una capa de mezcla de material de electrodo positivo formada sobre un colector de electrodo positivo;

un electrodo negativo que incluye una capa de mezcla de material de electrodo negativo formada sobre un colector de electrodo negativo;

un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y

una disolución no acuosa de electrolito que incluye una sal de litio, un disolvente orgánico y un compuesto representado por la siguiente fórmula 1 como primer aditivo,

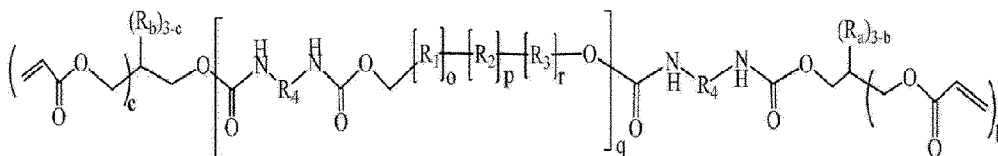
en la que la capa de mezcla de material de electrodo positivo tiene una capacidad de carga de 3,7 mAh/cm² a 10 mAh/cm²,

la sal de litio tiene una concentración de 1,5 M a 3 M,

el disolvente orgánico es un disolvente mixto que incluye un disolvente orgánico a base de carbonato cíclico y un disolvente orgánico a base de carbonato lineal, y

el compuesto representado por la fórmula 1 puede incluirse en una cantidad del 0,1 % en peso al 5 % en peso basada en el peso total de la disolución no acuosa de electrolito.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1,

R_1 es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor, o $-\text{R}_1'-\text{O}-$, en la que R_1' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor,

R_2 es un grupo alquileo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor, o $-\text{R}_2'-\text{O}-$, en la que R_2' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor,

R_3 es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor,

R_4 es un grupo hidrocarbonado alifático o un grupo hidrocarbonado aromático,

R_a y R_b son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono,

o, p, q y r son los números de unidades de repetición,

o es un número entero de 1 a 5,

p es un número entero de 1 a 10,

r es un número entero de 1 a 5,

q es un número entero de 1 a 15, y

b y c son cada uno independientemente un número entero de 1 a 3.

En este caso, la batería secundaria de litio según la presente invención puede ser una batería secundaria de litio de alta tensión que se hace funcionar a una alta tensión de 4,2 V o más.

Es decir, la batería secundaria de litio que incluye el electrodo positivo y la disolución no acuosa de electrolito de la presente invención muestra una excelente estabilidad térmica cuando se almacena a temperatura ambiente y a alta temperatura después de cargarse a una alta tensión de 4,2 V o más. Específicamente, la batería secundaria de litio puede tener una retención de capacidad del 80 % o más y una tasa de aumento de resistencia del 16 % o menos incluso después de cargarse a una tensión de 4,2 V o más y luego almacenarse a 60 °C durante 6 semanas o más, y puede tener una retención de capacidad del 85 % o más incluso después de cargarse a una tensión de 2,5 V a 4,2 V o más y luego someterse a 150 ciclos.

(1) Electrodo positivo

En primer lugar, en la batería secundaria de litio según la realización de la presente invención, el electrodo positivo puede prepararse mediante un método convencional y usarse.

Es decir, el electrodo positivo incluye un colector de electrodo positivo y una capa de mezcla de material de electrodo positivo formada sobre el colector de electrodo positivo, y, en este caso, la capa de mezcla de material de electrodo positivo puede prepararse recubriendo el colector de electrodo positivo con una suspensión de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo así como selectivamente un aglutinante, un agente conductor y un disolvente, y luego secando y laminando el colector de electrodo positivo recubierto.

En este caso, es deseable que la capa de mezcla de material de electrodo positivo formada sobre el colector de electrodo positivo se forme para tener una capacidad de carga de 3,7 mAh/cm² o más con el fin de preparar un electrodo positivo en el que se garantice una alta capacidad por unidad de área. Específicamente, la capacidad de carga de la capa de mezcla de material de electrodo positivo puede estar en un intervalo de 3,7 mAh/cm² a 10 mAh/cm², particularmente de 4 mAh/cm² a 8 mAh/cm² y más particularmente de 4 mAh/cm² a 6 mAh/cm².

En este caso, si la capacidad de carga es menor de 3,7 mAh/cm², es difícil garantizar una alta capacidad, y si la capacidad de carga es mayor de 10 mAh/cm², pueden degradarse las características de ciclo mientras se intensifica una reacción no uniforme en una superficie del electrodo debido a un aumento en el grosor del electrodo.

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 que se trata en su superficie con uno de carbono, níquel, titanio, plata, o similares.

El material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de intercalar y desintercalar reversiblemente litio, en el que el material activo de electrodo positivo puede incluir específicamente un óxido compuesto de litio-metal que incluye litio y al menos un metal tal como cobalto, manganeso, níquel o aluminio. Específicamente, el óxido compuesto de litio-metal puede incluir óxido a base de litio-manganeso (por ejemplo, LiMnO₂, LiMn₂O₄, etc.), óxido a base de litio-cobalto (por ejemplo, LiCoO₂, etc.), óxido a base de litio-níquel (por ejemplo, LiNiO₂, etc.), óxido a base de litio-níquel-manganeso (por ejemplo, LiNi_{1-y}Mn_yO₂ (donde 0<y<1), LiMn_{2-z}Ni_zO₄ (donde 0<z<2), etc.), óxido a base de litio-níquel-cobalto (por ejemplo, LiNi_{1-y1}Co_{y1}O₂ (donde 0<y1<1), óxido a base de litio-manganeso-cobalto (por ejemplo, LiCo_{1-y2}Mn_{y2}O₂ (donde 0<y2<1), LiMn_{2-z1}Co_{z1}O₄ (donde 0<z1<2), etc.), óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, Li(Ni_pCo_qMn_{r1})O₂ (donde 0<p<1, 0<q<1, 0<r1<1 y p+q+r1=1) o Li(Ni_{p1}Co_{q1}Mn_{r2})O₄ (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, Li(Ni_{p2}Co_{q2}Mn_{r3}M_{s2})O₂ (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 uno de los elementos independientes, donde 0<p2<1, 0<q2<1, 0<r3<1, 0<s2<1 y p2+q2+r3+s2=1), etc.), y puede incluirse uno cualquiera de los mismos o un compuesto de dos o más de los mismos.

Entre estos materiales, en cuanto a la mejora de las características de capacidad y la estabilidad de la batería, el

óxido compuesto de litio-metal puede incluir LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,7}\text{Mn}_{0,15}\text{Co}_{0,15})\text{O}_2$ y $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$) u óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio (por ejemplo, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, etc.).

5 El material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99,5 % en peso, por ejemplo, del 85 % en peso al 95 % en peso, basada en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo. En un caso en el que la cantidad del material activo de electrodo positivo sea del 80 % en peso o menos, dado que se disminuye la densidad de energía, puede reducirse la capacidad.

10 Además, 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 el que el aglutinante se añade habitualmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basada en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo. Si la cantidad del aglutinante es menor del 1 % en peso, la adhesión entre el material activo de electrodo y el colector de corriente puede ser insuficiente, y si la cantidad del aglutinante es mayor del 30 % en peso, puede mejorarse la
15 adhesión, pero se reduce la cantidad del material activo de electrodo positivo hasta tal punto que puede reducirse la capacidad de la batería.

Ejemplos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un terpolímero de etileno-propileno-dieno, un caucho de estireno-butadieno, un caucho fluorado, diversos copolímeros, y similares.

20 Además, el agente conductor puede añadirse en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso basada en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo. Cuando la cantidad del agente conductor es excesivamente pequeña de menos del 1 % en peso, es difícil esperar un efecto de mejora de la conductividad eléctrica o pueden degradarse las propiedades electroquímicas de la batería, y, cuando la cantidad del agente conductor es excesivamente grande de más del 20 % en peso, se reduce relativamente la cantidad del material activo de electrodo positivo de modo que pueden reducirse la capacidad y la densidad de energía.

30 El agente conductor no está particularmente limitado 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 (o negro de Denka), 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
35 metal tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno.

40 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 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 positivo que incluye el material activo de electrodo positivo así como selectivamente el aglutinante y el agente conductor esté en un intervalo del 10 % en peso al 60 % en peso, por ejemplo, del 20 % en peso al 60 % en peso.

45 (2) Electrodo negativo

Además, en la batería secundaria de litio según la realización de la presente invención, el electrodo negativo puede prepararse mediante un método convencional y usarse.

50 Específicamente, el electrodo negativo incluye un colector de electrodo negativo y una capa de mezcla de material de electrodo negativo formada sobre el colector de electrodo negativo, y, en este caso, la capa de mezcla de material de electrodo negativo puede prepararse recubriendo el colector de electrodo negativo con una suspensión de electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo así como selectivamente un aglutinante,
55 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
60 acero inoxidable que se trata en su superficie 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 hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de material textil no tejido, y similares.

65 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 reversiblemente iones de litio, metal o una aleación de litio y el metal, un óxido compuesto metálico, un material que puede estar dopado y no dopado con litio, y un óxido de metal de transición.

5 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. 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.

10 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.

15 Como óxido compuesto metálico 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 , $Li_{x3}Fe_2O_3$ ($0 \leq x \leq 1$), $Li_{x4}WO_2$ ($0 \leq x \leq 1$) y $Sn_{x5}Me_{1-x5}Me'_{y3}O_{z3}$ (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; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$).

20 El material, que puede estar dopado y no dopado con litio, puede incluir Si, SiO_{x6} ($0 < x \leq 2$), 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, 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 metal alcalino, 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, tungsteno (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.

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

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

35 El aglutinante es un componente que ayuda en la unión entre el agente conductor, el material activo y el colector de corriente, en el que el aglutinante se añade habitualmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basada 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, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un polímero de etileno-propileno-dieno, un caucho de estireno-butadieno, un caucho fluorado y diversos copolímeros de los mismos.

40 El agente conductor es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad del material activo de electrodo negativo, en el que el agente conductor puede añadirse en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso basada 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: 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 cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno.

45 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 80 % en peso.

(3) Separador

Además, en la batería secundaria de litio según la realización de la presente invención, el separador bloquea un cortocircuito interno separando el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporciona una trayectoria de movimiento de los iones de litio, en la que puede usarse sin particular limitación cualquier separador siempre que se use normalmente como separador en una batería secundaria de litio, y particularmente puede usarse un separador que tiene alta capacidad de retención de humedad para una disolución de electrolito así como baja resistencia a la transferencia de iones de electrolito.

Después de mezclar una resina polimérica, una carga y un disolvente para preparar una composición de separador, el electrodo se recubre directamente con la composición de separador y se seca para formar una película de separador, o, después de que la composición de separador se cuele en un soporte y se seque, puede prepararse el separador laminando una película de separador desprendida del soporte sobre el electrodo.

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

En este caso, el separador poroso puede tener generalmente un diámetro de poro de 0,01 μm a 50 μm y una porosidad del 5 % al 95 %. Además, el separador poroso puede tener generalmente un grosor de 5 μm a 300 μm .

La batería secundaria de litio de la presente invención puede garantizar una alta capacidad mediante el uso del electrodo positivo altamente cargado que tiene una capacidad de carga de 3,7 mAh/cm², por ejemplo, de 4 mAh/cm² o más, pero dado que el movimiento de los iones de litio en la dirección de grosor no es uniforme a medida que se aumenta el grosor del electrodo, la reacción puede producirse de manera no uniforme.

Por tanto, la batería secundaria de litio de la presente invención puede mejorar estas desventajas al incluir la disolución no acuosa de electrolito que contiene una alta concentración de sal de litio así como el electrodo positivo altamente cargado.

(4) Disolución no acuosa de electrolito

A continuación en el presente documento, se describirá una disolución no acuosa de electrolito según la presente invención.

(4-1) Sal de litio

En primer lugar, la disolución no acuosa de electrolito incluida en la batería secundaria de litio de la presente invención puede incluir una alta concentración de sal de litio que tiene una concentración de 1,5 M a 3 M, por ejemplo, de 2 M a 2,5 M.

Tal como se describió anteriormente, dado que la disolución no acuosa de electrolito de la presente invención puede aumentar la concentración de iones de litio en la batería al incluir la alta concentración de sal de litio, no sólo puede mejorarse la no uniformidad de la reacción provocada cuando se usa el electrodo positivo altamente cargado, sino que también pueden mejorarse la densidad de movimiento de los iones de litio y la estabilidad frente a la oxidación. Además, puede formarse una película más estable sobre la superficie del electrodo mediante un derivado aniónico de sal de litio.

En un caso en el que la concentración de la sal de litio sea menor de 1,5 M, dado que es difícil mejorar la disminución en la movilidad de los iones de litio provocada por el electrodo positivo altamente cargado, pueden degradarse las características de capacidad de descarga a alta tasa, y en un caso en el que la concentración de la sal de litio sea mayor de 3 M, puede aumentarse excesivamente la viscosidad de la disolución no acuosa de electrolito para reducir significativamente la humectabilidad con el electrolito.

La sal de litio puede incluir Li⁺ como catión y puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, AlO₄⁻, AlCl₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, AsF₆⁻, B₁₀Cl₁₀⁻, BF₂C₂O₄⁻, BC₄O₈⁻, PF₄C₂O₄⁻, PF₂C₄O₈⁻, (CF₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, (CF₃)₆P⁻, CF₃SO₃⁻, C₄F₉SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, CH₃SO₃⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, SCN⁻ y (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻ como anión. Específicamente, la sal de litio puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCH₃CO₂, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, LiAlO₄, LiCH₃SO₃,

$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ y $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, y puede incluir más específicamente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ y $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$.

(4-2) Disolvente orgánico

La disolución no acuosa de electrolito incluida en la batería secundaria de litio de la presente invención puede incluir un disolvente orgánico así como la sal de litio.

Es deseable que se mezclen un disolvente orgánico a base de carbonato cíclico que tiene alta conductividad iónica y alta constante dieléctrica y un disolvente orgánico a base de carbonato lineal que tiene baja viscosidad y baja constante dieléctrica y se usen como disolvente orgánico incluido en la disolución no acuosa de electrolito para minimizar la descomposición debido a una reacción de oxidación durante la carga y descarga de la batería secundaria y mostrar las características deseadas con un aditivo.

El disolvente orgánico a base de carbonato cíclico puede incluir específicamente al menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno, carbonato de vinileno y carbonato de fluoroetileno (FEC), y, entre ellos, el disolvente orgánico a base de carbonato cíclico puede incluir carbonato de etileno capaz de mantener la capacidad de pasivación de una interfase sólido-electrolito (SEI) estable.

El disolvente orgánico a base de carbonato lineal puede incluir al menos un disolvente orgánico 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, entre ellos, el disolvente orgánico a base de carbonato lineal puede incluir carbonato de dimetilo (DMC) que tiene características de baja viscosidad al tiempo que tiene un tamaño molecular pequeño entre los disolventes orgánicos a base de carbonato lineal.

Específicamente, con el fin de minimizar el aumento en la viscosidad de la disolución no acuosa de electrolito de la presente invención debido a la alta concentración de sal de litio, puede prepararse una disolución de electrolito con mejor rendimiento cuando se mezclan el disolvente orgánico a base de carbonato cíclico y el disolvente orgánico a base de carbonato lineal en una razón en volumen de aproximadamente 0,5:9,5 a aproximadamente 2:8, particularmente de 0,5:9,5 a 1:9 y más particularmente de 0,7:9,3 a 1:9 y se usan.

Es decir, en un caso en el que se usa una alta concentración de sal de litio que tiene una concentración de 1,5 M o más, puede mantenerse la capacidad de pasivación de la SEI estable cuando la razón de mezclado del disolvente orgánico a base de carbonato cíclico es de 0,5 o más, y cuando la razón de mezclado del disolvente orgánico a base de carbonato cíclico es de 2 o menos, por ejemplo, de 1 o menos, dado que puede mejorarse la humectación con la disolución de electrolito impidiendo el aumento en la viscosidad de la disolución de electrolito, puede aumentarse la estabilidad a alta tensión.

Además, el disolvente orgánico puede incluir además al menos uno seleccionado del grupo que consiste en al menos un disolvente orgánico a base de éster, que se selecciona del grupo que consiste en un disolvente orgánico a base de éster lineal y un disolvente orgánico a base de éster cíclico, un disolvente a base de éter y un disolvente a base de nitrilo.

El disolvente orgánico a base de éster lineal puede 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.

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

Como disolvente 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.

El disolvente a base de nitrilo puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, valerionitrilo, caprilonitrilo, heptanonitrilo, ciclopentanocarbonitrilo, ciclohexanocarbonitrilo, 2-fluorobenzonitrilo, 4-fluorobenzonitrilo, difluorobenzonitrilo, trifluorobenzonitrilo, fenilacetoneitrilo, 2-fluorofenilacetoneitrilo y 4-fluorofenilacetoneitrilo.

(4-3) Aditivo

Además, la disolución no acuosa de electrolito puede incluir el compuesto representado por la fórmula 1, como primer aditivo, para reducir la tensión superficial de la disolución de electrolito en la que se deteriora la humectación por el aumento en la viscosidad de la disolución no acuosa de electrolito debido a la aplicación de la alta concentración de sal de litio.

En este caso, en el compuesto representado por la fórmula 1, R_1 puede ser $-R_1'-O-$, en la que R_1' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está sustituido con flúor, R_2 puede ser $-R_2'-O-$, en la que R_2' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que está sustituido con flúor, y R_3 puede ser un grupo alquileo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor.

En el compuesto representado por la fórmula 1, el grupo hidrocarbonado alifático puede incluir un grupo hidrocarbonado alicíclico o un grupo hidrocarbonado lineal.

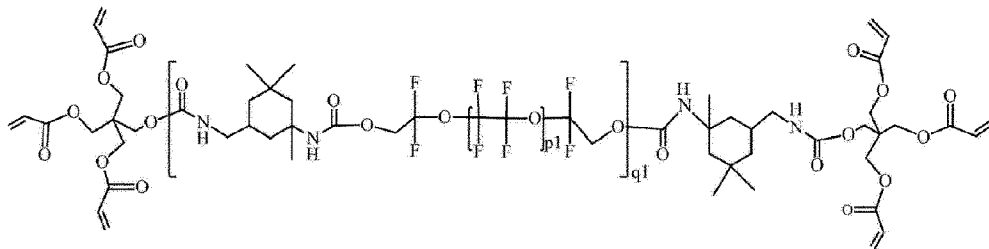
El grupo hidrocarbonado alicíclico puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo cicloalquileo sustituido o no sustituido que tiene de 4 a 20 átomos de carbono; un grupo cicloalquileo sustituido o no sustituido que tiene de 4 a 20 átomos de carbono que contiene un grupo isocianato (NCO); un grupo cicloalquilenilo sustituido o no sustituido que tiene de 4 a 20 átomos de carbono; y un grupo heterocicloalquileo sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono.

El grupo hidrocarbonado lineal puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que contiene un grupo isocianato (NCO); un grupo alcoxileno sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un grupo alquilenilo sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono; y un grupo alquinileno sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono.

Además, el grupo hidrocarbonado aromático puede incluir un grupo arileno sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono; o un grupo heteroarileno sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono.

Específicamente, el compuesto representado por la fórmula 1 puede ser un compuesto representado por la fórmula 1a a continuación.

[Fórmula 1a]



En la fórmula 1a,

p_1 y q_1 son los números de unidades de repetición,

p_1 es un número entero de 1 a 10, y

q_1 es un número entero de 1 a 5.

El compuesto representado por la fórmula 1 puede incluirse en una cantidad del 0,1 % en peso al 5 % en peso, particularmente del 0,1 % en peso al 3 % en peso y más particularmente del 0,1 % en peso al 1 % en peso basada en el peso total de la disolución no acuosa de electrolito.

En este caso, dado que el compuesto representado por la fórmula 1 se incluye a la concentración anterior en la disolución no acuosa de electrolito, puede mejorarse la humectación en la batería debido a la alta viscosidad. Si la cantidad del primer aditivo es menor del 0,1 % en peso, el efecto de la humectación de la disolución de electrolito en la batería puede ser insignificante, y si la cantidad del primer aditivo es mayor del 5 % en peso, pueden producirse un aumento en la resistencia y la restricción del movimiento de los iones de litio, por ejemplo, una disminución en la conductividad iónica debido a la cantidad excesiva del aditivo.

En este caso, el peso molecular promedio en peso (M_w) del compuesto representado por la fórmula 1 puede controlarse mediante el número de unidades de repetición, y puede estar en un intervalo de aproximadamente 1.000 g/mol a aproximadamente 100.000 g/mol, particularmente de 1.000 g/mol a 50.000 g/mol y más particularmente de 1.000 g/mol a 10.000 g/mol.

En un caso en el que el peso molecular promedio en peso del compuesto representado por la fórmula 1 esté dentro

del intervalo anterior, dado que la afinidad con el disolvente de electrolito es alta, puede prepararse una disolución de electrolito uniforme.

El peso molecular promedio en peso puede indicar un valor de equivalente de poliestireno patrón medido mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) y, a menos que se especifique lo contrario, un peso molecular puede indicar el peso molecular promedio en peso. Por ejemplo, en la presente invención, las condiciones de CPG son las siguientes: el peso molecular promedio en peso se mide usando la serie 1200 de Agilent Technologies, en este caso puede usarse una columna PL mixed B de Agilent Technologies, y puede usarse tetrahidrofurano (THF) como disolvente.

En general, en un caso en el que se incluye un electrodo positivo que contiene una capa de mezcla de material de electrodo positivo altamente cargada durante la preparación de una batería secundaria, puede reducirse el rendimiento de descarga a alta tasa debido a un aumento en la trayectoria de movimiento de litio en la batería. Por tanto, dado que la disolución no acuosa de electrolito que contiene la alta concentración de sal de litio se incluye en la presente invención, pueden mejorarse la densidad de movimiento de los iones de litio y la estabilidad frente a la oxidación y puede formarse una película estable a partir del derivado aniónico de sal de litio sobre la superficie del electrodo.

Sin embargo, la disolución no acuosa de electrolito que contiene la alta concentración de sal de litio es desventajosa porque se deteriora la humectación con la disolución de electrolito debido al aumento en la viscosidad. Por tanto, dado que la disolución no acuosa de electrolito de la presente invención puede reducir la tensión superficial en el electrodo para mejorar la resistencia interfacial al incluir adicionalmente el compuesto representado por la fórmula 1, puede obtenerse un efecto de mejora de la humectación del electrodo y el separador.

Es decir, dado que el compuesto representado por la fórmula 1 contiene un grupo uretano (-NH-C(O)O-) y un grupo tetrafluoroetileno, como par hidrófobo, en su cadena principal así como un grupo funcional acrilato como grupo hidrófilo capaz de formar una reticulación en ambos extremos de la cadena principal por sí mismo, el compuesto representado por la fórmula 1 puede mostrar una afinidad equilibrada por un electrodo positivo o separador (capa de SRS), como parte hidrófila, y un electrodo negativo o material textil de separador, como parte hidrófoba, para actuar como tensioactivo. Además, dado que el compuesto representado por la fórmula 1 es electroquímicamente estable, no sólo tiene una alta estabilidad frente a la reducción, sino que también presenta la capacidad de disociar la sal de litio y, por tanto, el compuesto representado por la fórmula 1 puede minimizar la reacción de reducción sobre una superficie del electrodo negativo y puede mejorar adicionalmente la movilidad de los iones de litio.

Por tanto, puede prepararse una batería secundaria de litio que tiene características de almacenamiento, características de vida útil y características de capacidad mejoradas después del almacenamiento a alta temperatura al mejorar las limitaciones debidas a la precipitación de litio y una reacción secundaria de la batería provocada por una reducción en la humectación con electrolito de la batería secundaria de litio que incluye el electrodo positivo que contiene la capa de mezcla de material de electrodo positivo altamente cargada y la disolución no acuosa de electrolito altamente viscosa que contiene la alta concentración de sal de litio.

Además, en general, un disolvente orgánico es desventajoso porque degrada el rendimiento de una batería secundaria mientras se descompone durante el almacenamiento a alta temperatura para provocar una reacción secundaria. Sin embargo, con respecto a la disolución no acuosa de electrolito incluida en la batería secundaria de litio de la presente invención, dado que la concentración de los iones de litio en la disolución no acuosa de electrolito es alta, pueden impedirse la descomposición del disolvente a alta temperatura y la reacción secundaria resultante al reducir la cantidad de disolvente libre debido a los enlaces de coordinación entre el disolvente orgánico y el Li⁺ en la batería y, por tanto, puede mejorarse la degradación del rendimiento de la batería secundaria.

Además del compuesto representado por la fórmula 1, la disolución no acuosa de electrolito incluida en la batería secundaria de litio de la presente invención puede incluir además al menos un segundo aditivo seleccionado del grupo que consiste en carbonato de vinileno (VC), carbonato de viniletileno, 1,3-propanosultona (PS), 1,3-propenosultona (PRS), succinonitrilo (SN), adiponitrilo (Adn), sulfato de etileno (Esa), sulfato de trimetileno (TMS), sulfato de metiltrimetileno (MTMS), carbonato de fluoroetileno (FEC), LiPO₂F₂, LiBOB (bis(oxalato)borato de litio (LiB(C₂O₄)₂)), LiBF₄, fosfato de tetrametiltrimetilsililo, fosfito de trimetilsililo, fosfato de tris(2,2,2-trifluoroetilo) y fosfito de tris(trifluoroetilo).

Entre estos segundos aditivos, se sabe que particularmente el carbonato de vinileno, la 1,3-propanosultona, el succinonitrilo y el sulfato de etileno pueden formar una SEI más estable sobre la superficie del electrodo negativo junto con difluorofosfato de litio durante un proceso de activación inicial de la batería secundaria.

El segundo aditivo puede incluirse en una cantidad del 10 % en peso o menos, por ejemplo, del 0,5 % en peso al 7 % en peso, basada en el peso total de la disolución no acuosa de electrolito.

Si la cantidad del segundo aditivo es mayor del 10 % en peso, existe la posibilidad de que la reacción secundaria en la disolución de electrolito no sólo puede producirse excesivamente durante la carga y descarga de la batería, sino

que también, dado que el segundo aditivo no puede descomponerse suficientemente a alta temperatura, el segundo aditivo puede estar presente en forma de un material sin reaccionar o precipita en la disolución de electrolito a temperatura ambiente y, por consiguiente, pueden degradarse las características de vida útil o de resistencia de la batería secundaria.

Tal como se describió anteriormente, dado que la batería secundaria de litio de la presente invención incluye el electrodo positivo que contiene la capa de mezcla de material de electrodo positivo altamente cargada y la disolución no acuosa de electrolito que contiene la alta concentración de sal de litio y el compuesto representado por la fórmula 1 como aditivo, puede garantizarse la uniformidad de la reacción al facilitar el movimiento de los iones de litio incluso si se usa el electrodo positivo altamente cargado y puede mejorarse la humectación del electrodo con la disolución no acuosa de electrolito incluso si se usa la disolución no acuosa de electrolito que contiene la alta concentración de sal de litio. Además, dado que puede mejorarse la degradación del rendimiento provocada por la descomposición del disolvente a alta temperatura y la reacción secundaria resultante al reducir la cantidad de disolvente libre debido a los enlaces de coordinación entre el disolvente y Li^+ en la batería, puede prepararse una batería secundaria de litio que tiene características de almacenamiento, características de vida útil y características de capacidad más mejoradas, así como una alta capacidad, incluso después del almacenamiento o la carga y descarga a alta temperatura.

La forma de la batería secundaria de litio de la presente invención no está particularmente limitada, pero la batería secundaria de litio puede usarse en diversas formas, tales como un tipo cilíndrica, un tipo prismática, un tipo bolsa o un tipo botón, dependiendo del propósito. La batería secundaria de litio según la realización de la presente invención puede ser una batería secundaria de tipo bolsa.

A continuación en el presente documento, se describirá en más detalle la presente invención según los ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1.

(Preparación de electrodo positivo)

Se añadieron $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ (NCM) como material activo de electrodo positivo, negro de carbono como agente conductor y poli(fluoruro de vinilideno) como aglutinante en una razón en peso de 94:3:3 a N-metil-2-pirrolidona (NMP) para preparar una suspensión de electrodo positivo (contenido de sólidos del 50 % en peso). Se recubrió una película delgada de aluminio (Al) de aproximadamente 20 μm de grosor, como colector de electrodo positivo, con la suspensión de mezcla de electrodo positivo (capacidad de carga: 4 mAh/cm^2), se secó y se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo (véase la tabla 1 a continuación).

(Preparación de electrodo negativo)

Se añadieron grafito artificial como material activo de electrodo negativo, PVDF como aglutinante y negro de carbono como agente conductor en una razón en peso de 96:3:1 a NMP para preparar una suspensión de electrodo negativo (contenido de sólidos del 80 % en peso). Se recubrió una película delgada de cobre (Cu) de 10 μm de grosor, como colector de electrodo negativo, con la suspensión de mezcla de electrodo negativo, se secó y se prensó con rodillo para preparar un electrodo negativo.

(Preparación de disolución no acuosa de electrolito)

Se preparó una disolución no acuosa de electrolito mediante la adición de 0,1 g del compuesto representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso (Mw): 5.000, $p_1=5$ y $q_1=3$) a 99,9 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de dimetilo = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvió LiPF_6 2 M.

(Preparación de batería secundaria)

Se preparó un conjunto de electrodos disponiendo un separador a base de poliolefina (estructura tricapa de polipropileno/polietileno/polipropileno (PP/PE/PP), grosor: 20 μm) entre el electrodo positivo y el electrodo negativo preparados anteriormente, se alojó el conjunto de electrodos en una carcasa de batería de tipo bolsa y se inyectó la disolución no acuosa de electrolito preparada anteriormente para preparar una batería secundaria de clase 4,2 V (celda completa) (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo 2.

(Preparación de electrodo positivo)

Se añadieron $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ (NCM) como material activo de electrodo positivo, negro de carbono como agente conductor y poli(fluoruro de vinilideno) como aglutinante en una razón en peso de 94:3:3 a N-metil-2-pirrolidona

(NMP) para preparar una suspensión de electrodo positivo (contenido de sólidos del 50 % en peso). Se recubrió una película delgada de aluminio (Al) de aproximadamente 20 μm de grosor, como colector de electrodo positivo, con la suspensión de mezcla de electrodo positivo (capacidad de carga: 5 mAh/cm²), se secó y se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo (véase la tabla 1 a continuación).

5 (Preparación de disolución no acuosa de electrolito)

Se preparó una disolución no acuosa de electrolito mediante la adición de 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso (Mw): 5.000, p1=5 y q1=3) a 99,5 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de dimetilo = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvió LiPF₆ 2 M.

(Preparación de batería secundaria)

15 Se preparó una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usaron el electrodo positivo y la disolución no acuosa de electrolito preparados anteriormente (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo 3.

20 (Preparación de disolución no acuosa de electrolito)

Se preparó una disolución no acuosa de electrolito mediante la adición de 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso (Mw): 5.000, p1=5 y q1=3) a 99,5 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de dimetilo = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvieron LiPF₆ 1 M y LiFSI 1 M.

25 (Preparación de batería secundaria)

30 Se preparó una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto porque se usó la disolución no acuosa de electrolito preparada anteriormente (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo 4.

(Preparación de disolución no acuosa de electrolito)

35 Se preparó una disolución no acuosa de electrolito mediante la adición de 1,0 g del compuesto representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso (Mw): 5.000, p1=5 y q1=3) a 99 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de dimetilo = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvió LiPF₆ 2 M.

40 (Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto porque se usó la disolución no acuosa de electrolito preparada anteriormente (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo 5.

45 (Preparación de disolución no acuosa de electrolito)

Se preparó una disolución no acuosa de electrolito mediante la adición de 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso (Mw): 5.000, p1=5 y q1=3) a 99,5 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de dimetilo = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvió LiPF₆ 2,5 M.

(Preparación de batería secundaria)

55 Se preparó una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto porque se usó la disolución no acuosa de electrolito preparada anteriormente (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo 6.

60 (Preparación de disolución no acuosa de electrolito)

Se preparó una disolución no acuosa de electrolito mediante la adición de 3,0 g del compuesto representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso (Mw): 5.000, p1=5 y q1=3) a 97 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de dimetilo = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvió LiPF₆ 2,5 M.

65 (Preparación de batería secundaria)

ES 2 978 492 T3

Se preparó una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto porque se usó la disolución no acuosa de electrolito preparada anteriormente (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo 7.

5

(Preparación de disolución no acuosa de electrolito)

Se preparó una disolución no acuosa de electrolito mediante la adición de 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso (Mw): 5.000, $p_1=5$ y $q_1=3$) a 99,5 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de dimetilo = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvió LiPF_6 3 M.

10

(Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto porque se usó la disolución no acuosa de electrolito preparada anteriormente (véase la tabla 1 a continuación).

15

Ejemplo 8.

(Preparación de electrodo positivo)

20

Se añadieron $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ (NCM) como material activo de electrodo positivo, negro de carbono como agente conductor y poli(fluoruro de vinilideno) como aglutinante en una razón en peso de 94:3:3 a N-metil-2-pirrolidona (NMP) para preparar una suspensión de electrodo positivo (contenido de sólidos del 50 % en peso). Se recubrió una película delgada de aluminio (Al) de aproximadamente 20 μm de grosor, como colector de electrodo positivo, con la suspensión de mezcla de electrodo positivo (capacidad de carga: 6 mAh/cm^2), se secó y se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo (véase la tabla 1 a continuación).

25

(Preparación de disolución no acuosa de electrolito)

Se preparó una disolución no acuosa de electrolito mediante la adición de 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso (Mw): 5.000, $p_1=5$ y $q_1=3$) a 99,5 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de dimetilo = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvió LiPF_6 2 M.

30

(Preparación de batería secundaria)

35

Se preparó una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usaron el electrodo positivo y la disolución no acuosa de electrolito preparados anteriormente (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo 9.

40

(Preparación de disolución no acuosa de electrolito)

Se preparó una disolución no acuosa de electrolito mediante la adición de 5 g del compuesto representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso (Mw): 5.000, $p_1=5$ y $q_1=3$) a 95 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de dimetilo = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvió LiPF_6 2 M.

45

(Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto porque se usó la disolución no acuosa de electrolito preparada anteriormente (véase la tabla 1 a continuación).

50

Ejemplo 10.

(Preparación de disolución no acuosa de electrolito)

55

Se preparó una disolución no acuosa de electrolito mediante la adición de 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso (Mw): 5.000, $p_1=5$ y $q_1=3$) a 99,5 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de dimetilo = razón en volumen de 2:8) en el que se disolvió LiPF_6 3 M.

60

(Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto porque se usó la disolución no acuosa de electrolito preparada anteriormente (véase la tabla 1 a continuación).

65

Ejemplo comparativo 1.

(Preparación de electrodo positivo)

5 Se añadieron $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ (NCM) como material activo de electrodo positivo, negro de carbono como agente conductor y poli(fluoruro de vinilideno) como aglutinante en una razón en peso de 94:3:3 a N-metil-2-pirrolidona (NMP) para preparar una suspensión de electrodo positivo (contenido de sólidos del 50 % en peso). Se recubrió una película delgada de aluminio (Al) de aproximadamente 20 μm de grosor, como colector de electrodo positivo, con la suspensión de mezcla de electrodo positivo (capacidad de carga: 3 mAh/cm^2), se secó y se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo (véase la tabla 1 a continuación).

10 (Preparación de electrodo negativo)

15 Se añadieron grafito artificial como material activo de electrodo negativo, PVDF como aglutinante y negro de carbono como agente conductor en una razón en peso de 96:3:1 a NMP para preparar una suspensión de electrodo negativo (contenido de sólidos del 80 % en peso). Se recubrió una película delgada de cobre (Cu) de 10 μm de grosor, como colector de electrodo negativo, con la suspensión de mezcla de electrodo negativo, se secó y se prensó con rodillo para preparar un electrodo negativo.

(Preparación de disolución no acuosa de electrolito)

20 Se preparó una disolución no acuosa de electrolito mediante la adición de 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso (Mw): 5.000, $p_1=5$ y $q_1=3$) a 99,5 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de dimetilo = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvió LiPF_6 2 M.

(Preparación de batería secundaria)

25 Se preparó un conjunto de electrodos disponiendo un separador a base de poliolefina (estructura tricapa de polipropileno/polietileno/polipropileno (PP/PE/PP), grosor: 20 μm) entre el electrodo positivo y el electrodo negativo preparados anteriormente, se alojó el conjunto de electrodos en una carcasa de batería de tipo bolsa y se inyectó la disolución no acuosa de electrolito preparada anteriormente para preparar una batería secundaria de clase 4,2 V (celda completa) (véase la tabla 1 a continuación).

30

Ejemplo comparativo 2.

(Preparación de disolución no acuosa de electrolito)

35 Se preparó una disolución no acuosa de electrolito disolviendo LiPF_6 0,7 M y LiFSI 0,5 M en un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de dimetilo = razón en volumen de 3:7).

(Preparación de batería secundaria)

40 Se preparó una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1, excepto porque se usó la disolución no acuosa de electrolito preparada anteriormente (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo comparativo 3.

45 (Preparación de electrodo positivo)

50 Se añadieron $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ (NCM) como material activo de electrodo positivo, negro de carbono como agente conductor y poli(fluoruro de vinilideno) como aglutinante en una razón en peso de 94:3:3 a N-metil-2-pirrolidona (NMP) para preparar una suspensión de electrodo positivo (contenido de sólidos del 50 % en peso). Se recubrió una película delgada de aluminio (Al) de aproximadamente 20 μm de grosor, como colector de electrodo positivo, con la suspensión de mezcla de electrodo positivo (capacidad de carga: 5 mAh/cm^2), se secó y se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo (véase la tabla 1 a continuación).

55 (Preparación de disolución no acuosa de electrolito)

Se preparó una disolución no acuosa de electrolito disolviendo LiPF_6 0,7 M y LiFSI 0,5 M en un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de dimetilo = razón en volumen de 3:7).

60 (Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1, excepto porque se usaron el electrodo positivo y la disolución no acuosa de electrolito preparados anteriormente (véase la tabla 1 a continuación).

65

Ejemplo comparativo 4.

(Preparación de electrodo positivo)

Se añadieron $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ (NCM) como material activo de electrodo positivo, negro de carbono como agente conductor y poli(fluoruro de vinilideno) como aglutinante en una razón en peso de 94:3:3 a N-metil-2-pirrolidona (NMP) para preparar una suspensión de electrodo positivo (contenido de sólidos del 50 % en peso). Se recubrió una película delgada de aluminio (Al) de aproximadamente 20 μm de grosor, como colector de electrodo positivo, con la suspensión de mezcla de electrodo positivo (capacidad de carga: 6 mAh/cm^2), se secó y se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo (véase la tabla 1 a continuación).

(Preparación de disolución no acuosa de electrolito)

Se preparó una disolución no acuosa de electrolito disolviendo LiPF_6 0,7 M y LiFSI 0,5 M en un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de dimetilo = razón en volumen de 3:7).

(Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1, excepto porque se usaron el electrodo positivo y la disolución no acuosa de electrolito preparados anteriormente (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo comparativo 5.

(Preparación de electrodo positivo)

Se añadieron $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ (NCM) como material activo de electrodo positivo, negro de carbono como agente conductor y poli(fluoruro de vinilideno) como aglutinante en una razón en peso de 94:3:3 a N-metil-2-pirrolidona (NMP) para preparar una suspensión de electrodo positivo (contenido de sólidos del 50 % en peso). Se recubrió una película delgada de aluminio (Al) de aproximadamente 20 μm de grosor, como colector de electrodo positivo, con la suspensión de mezcla de electrodo positivo (capacidad de carga: 5 mAh/cm^2), se secó y se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo (véase la tabla 1 a continuación).

(Preparación de disolución no acuosa de electrolito)

Se preparó una disolución no acuosa de electrolito disolviendo LiPF_6 2 M en un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de dimetilo = razón en volumen de 3:7).

(Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1, excepto porque se usaron el electrodo positivo y la disolución no acuosa de electrolito preparados anteriormente (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo comparativo 6.

(Preparación de electrodo positivo)

Se añadieron $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ (NCM) como material activo de electrodo positivo, negro de carbono como agente conductor y poli(fluoruro de vinilideno) como aglutinante en una razón en peso de 94:3:3 a N-metil-2-pirrolidona (NMP) para preparar una suspensión de electrodo positivo (contenido de sólidos del 50 % en peso). Se recubrió una película delgada de aluminio (Al) de aproximadamente 20 μm de grosor, como colector de electrodo positivo, con la suspensión de mezcla de electrodo positivo (capacidad de carga: 5 mAh/cm^2), se secó y se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo (véase la tabla 1 a continuación).

(Preparación de disolución no acuosa de electrolito)

Se preparó una disolución no acuosa de electrolito mediante la adición de 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso (Mw): 5.000, $p_1=5$ y $q_1=3$) a 99,5 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de dimetilo = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvió LiPF_6 1 M.

(Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1, excepto porque se usó la disolución no acuosa de electrolito preparada anteriormente (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo comparativo 7.

(Preparación de electrodo positivo)

5 Se añadieron $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ (NCM) como material activo de electrodo positivo, negro de carbono como agente conductor y poli(fluoruro de vinilideno) como aglutinante en una razón en peso de 94:3:3 a N-metil-2-pirrolidona (NMP) para preparar una suspensión de electrodo positivo (contenido de sólidos del 50 % en peso). Se recubrió una película delgada de aluminio (Al) de aproximadamente 20 μm de grosor, como colector de electrodo positivo, con la suspensión de mezcla de electrodo positivo (capacidad de carga: 5 mAh/cm^2), se secó y se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo (véase la tabla 1 a continuación).

10 (Preparación de disolución no acuosa de electrolito)

Se preparó una disolución no acuosa de electrolito mediante la adición de 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso (Mw): 5.000, $p_1=5$ y $q_1=3$) a 99,5 g de un disolvente orgánico (carbonato de dimetilo) en el que se disolvió LiPF_6 2 M.

(Preparación de batería secundaria)

20 Se preparó una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1, excepto porque se usaron el electrodo positivo y la disolución no acuosa de electrolito preparados anteriormente (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo comparativo 8.

25 (Preparación de electrodo positivo)

30 Se añadieron $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ (NCM) como material activo de electrodo positivo, negro de carbono como agente conductor y poli(fluoruro de vinilideno) como aglutinante en una razón en peso de 94:3:3 a N-metil-2-pirrolidona (NMP) para preparar una suspensión de electrodo positivo (contenido de sólidos del 50 % en peso). Se recubrió una película delgada de aluminio (Al) de aproximadamente 20 μm de grosor, como colector de electrodo positivo, con la suspensión de mezcla de electrodo positivo (capacidad de carga: 11 mAh/cm^2), se secó y se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo (véase la tabla 1 a continuación).

35 (Preparación de disolución no acuosa de electrolito)

Se preparó una disolución no acuosa de electrolito mediante la adición de 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso (Mw): 5.000, $p_1=5$ y $q_1=3$) a 99,5 g de un disolvente orgánico (carbonato de dimetilo) en el que se disolvió LiPF_6 2 M.

40 (Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1, excepto porque se usaron el electrodo positivo y la disolución no acuosa de electrolito preparados anteriormente (véase la tabla 1 a continuación).

45 Ejemplo comparativo 9.

(Preparación de electrodo positivo)

50 Se añadieron $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ (NCM) como material activo de electrodo positivo, negro de carbono como agente conductor y poli(fluoruro de vinilideno) como aglutinante en una razón en peso de 94:3:3 a N-metil-2-pirrolidona (NMP) para preparar una suspensión de electrodo positivo (contenido de sólidos del 50 % en peso). Se recubrió una película delgada de aluminio (Al) de aproximadamente 20 μm de grosor, como colector de electrodo positivo, con la suspensión de mezcla de electrodo positivo (capacidad de carga: 5 mAh/cm^2), se secó y se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo (véase la tabla 1 a continuación).

55 (Preparación de disolución no acuosa de electrolito)

Se preparó una disolución no acuosa de electrolito mediante la adición de 6 g del compuesto representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso (Mw): 5.000, $p_1=5$ y $q_1=3$) a 94 g de un disolvente orgánico (carbonato de dimetilo) en el que se disolvió LiPF_6 2 M.

(Preparación de batería secundaria)

65 Se preparó una batería secundaria de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1, excepto porque se usaron el electrodo positivo y la disolución no acuosa de electrolito preparados anteriormente (véase la tabla 1 a

continuación).

Ejemplos experimentales

5 Ejemplo experimental 1. Prueba de evaluación de la resistencia interna en corriente continua a baja temperatura (-10 °C)

10 Después de someter cada una de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 1 a 6, 8 y 10 y los ejemplos comparativos 1 a 9 a un proceso de formación a una tasa de 0,1 C durante 3 horas a 25 °C, cada batería secundaria se cargó a una tasa de 0,33 C hasta 4,25 V bajo una condición de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 25 °C y se descargó a una tasa de 0,33 C hasta 2,5 V bajo una condición de corriente constante (CC). La carga y descarga anteriores se establecieron como un ciclo y se realizaron 3 ciclos de carga y descarga iniciales.

15 Posteriormente, a un estado de carga (SOC) del 50 %, se midió la resistencia interna en corriente continua (DCIR) a baja temperatura de cada batería secundaria usando una diferencia de tensión generada por la descarga de la batería a una tasa de 2,5 C durante 30 segundos a una baja temperatura (-10 °C). Los resultados de la misma se presentan en la tabla 1 a continuación.

20 Haciendo referencia a la tabla 1, la mayoría de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos comparativos 1 a 9 tenían una DCIR a baja temperatura de aproximadamente 412 mohm o más, pero puede confirmarse que las resistencias internas en corriente continua (DCIR) a baja temperatura de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 6, 8 y 10 se mejoraron hasta 400 mohm o menos.

25 Específicamente, dado que las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos comparativos 2 a 5, que no incluyen el primer aditivo, tenían una alta tensión superficial de la disolución de electrolito, puede entenderse que las DCIR a baja temperatura se aumentaron en comparación con las de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 6, 8 y 10.

30 Además, fue difícil para la batería secundaria de litio preparada en el ejemplo comparativo 1, en la que la capacidad de carga de la capa de mezcla de material de electrodo positivo era baja, garantizar una alta capacidad, puede entenderse que la DCIR a baja temperatura se aumentó en comparación con las de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 6, 8 y 10.

35 Además, con respecto a la batería secundaria de litio preparada en el ejemplo comparativo 6 en la que la concentración de la sal de litio era baja, dado que la resistencia a la difusión de los iones de Li se aumentó debido a una disminución en la concentración de los iones de Li en los poros del electrodo provocada por la baja concentración de sal de litio, puede entenderse que la DCIR a baja temperatura se aumentó en comparación con las de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 6, 8 y 10.

40 Además, con respecto a la batería secundaria de litio preparada en el ejemplo comparativo 7 que sólo incluía carbonato de dimetilo como disolvente de disolución de electrolito, dado que fue difícil formar una película de pasivación de SEI estable, la DCIR a baja temperatura fue de aproximadamente 411 mohm, en la que puede entenderse que la DCIR a baja temperatura se aumentó en comparación con las de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 6, 8 y 10.

45 Con respecto a la batería secundaria de litio preparada en el ejemplo comparativo 8 en la que la capacidad de carga de la capa de mezcla de material de electrodo positivo era alta, puede entenderse que la DCIR a baja temperatura se aumentó en comparación con las de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 6, 8 y 10 mientras que la reacción no uniforme del electrodo se intensificó a medida que se aumentaba el grosor del electrodo.

50 Particularmente, la DCIR a baja temperatura se deterioró a medida que se aumentaba la resistencia interfacial del electrodo negativo, en la que la batería secundaria de litio preparada en el ejemplo comparativo 9, en la que la cantidad del aditivo era grande, tenía una DCIR a baja temperatura de aproximadamente 429 mohm, pero puede entenderse que las DCIR a baja temperatura de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 6, 8 y 10, en las que la cantidad del aditivo era baja del 5 % en peso, se mejoraron.

Ejemplo experimental 2. Prueba de evaluación de la capacidad de descarga a 2 C

60 Después de someter cada una de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 1 a 8 y 10 y los ejemplos comparativos 1 a 9 a un proceso de formación a una tasa de 0,1 C durante 3 horas a 25 °C, cada batería secundaria se cargó a una tasa de 0,33 C hasta 4,25 V bajo una condición de CC-CV a 25 °C y se descargó a una tasa de 0,33 C hasta 2,5 V bajo una condición de CC. La carga y descarga anteriores se establecieron como un ciclo y se realizaron 3 ciclos de carga y descarga iniciales.

65 Posteriormente, la batería secundaria se cargó a una tasa de 0,33 C hasta 4,25 V bajo una condición de CC-CV y se descargó a una tasa de 0,1 C hasta 2,5 V bajo una condición de CC, y luego se midió la capacidad de descarga (1).

A continuación, la batería secundaria se cargó a una tasa de 0,33 C hasta 4,25 V bajo una condición de CC y se descargó a una tasa de 2 C hasta 2,5 V bajo una condición de CV, y se midió la capacidad de descarga (2).

5 La capacidad de descarga (2) después de la descarga a 2 C con respecto a la capacidad de descarga (1) se expresó como razón relativa basada en la capacidad de descarga (1) medida antes de la descarga a 2 C (100 %), y los resultados de la misma se presentan en la tabla 1 a continuación.

10 Haciendo referencia a la siguiente tabla 1, con respecto a las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 1 a 7, las capacidades de descarga después de la descarga a 2 C fueron del 80 % o más, en las que puede entenderse que las capacidades de descarga después de la descarga a 2 C se mejoraron en comparación con las de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos comparativos 1 a 9.

15 En este caso, con respecto a la batería secundaria preparada en el ejemplo 8 que incluía el electrodo positivo altamente cargado, dado que se produjo un fenómeno de escasez de Li temporal en la dirección de grosor durante la descarga a 2 C, puede entenderse que la capacidad de descarga a 2 C era relativamente menor que las de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 1 a 7.

20 Además, con respecto a la batería secundaria preparada en el ejemplo 10 en la que la razón de contenido del disolvente a base de carbonato cíclico era alta, dado que se disminuyó la humectabilidad al tiempo que se aumentó la viscosidad del electrolito, puede entenderse que la capacidad de descarga a alta tasa se degradó relativamente en comparación con las de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 1 a 7.

25 Con respecto a las baterías secundarias preparadas en los ejemplos comparativos 2 a 4, dado que la concentración de la sal de litio era baja en comparación con la alta capacidad de carga del electrodo, puede entenderse que las capacidades de descarga después de la descarga a 2 C se degradaron significativamente en comparación con las de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 1 a 7.

30 Además, con respecto a la batería secundaria de litio preparada en el ejemplo comparativo 7 que sólo incluía carbonato de dimetilo como disolvente de disolución de electrolito, dado que fue difícil formar una película de pasivación de SEI estable, puede entenderse que la capacidad de descarga a alta tasa se degradó significativamente en comparación con las de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 1 a 7.

35 En este caso, los resultados de evaluación de la capacidad de descarga a 2 C de las baterías secundarias de los ejemplos 2 a 7 y 10 y las baterías secundarias de los ejemplos comparativos 3, 5 y 6, que tenían la misma capacidad de carga del electrodo positivo de 5 mAh/cm², se ilustran en la figura 1. Haciendo referencia a la figura 1, puede entenderse que las capacidades de descarga después de la descarga a 2 C de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 2 a 7 y 10 se aumentaron significativamente en comparación con las de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos comparativos 3, 5 y 6.

40 Ejemplo experimental 3. Evaluación de la retención de capacidad después del almacenamiento a alta temperatura

45 Después de someter cada una de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 1 a 6, 8 y 9 y los ejemplos comparativos 1 a 9 a un proceso de formación a una tasa de 0,1 C durante 3 horas a 25 °C, cada batería secundaria se cargó a una tasa de 0,33 C hasta 4,25 V bajo una condición de CC-CV a 25 °C y se descargó a una tasa de 0,33 C hasta 2,5 V bajo una condición de CC. La carga y descarga anteriores se establecieron como un ciclo y se realizaron 3 ciclos de carga y descarga iniciales.

50 Posteriormente, después de que la batería secundaria se cargara a una tasa de 0,33 C hasta 4,25 V bajo una condición de CC-CV, se almacenara a 60 °C durante 6 semanas ((SOC; estado de carga) del 100 %) y luego se descargara a una tasa de 0,33 C hasta 2,5 V bajo una condición de CC, se midió la retención de capacidad.

La retención de capacidad después del almacenamiento a alta temperatura (60 °C) se evaluó usando la siguiente ecuación 1, y los resultados de la misma se presentan en la tabla 1 a continuación.

55 [Ecuación 1]

Retención de capacidad después del almacenamiento a alta temperatura = (capacidad de descarga después de 6 semanas/capacidad de descarga antes del almacenamiento a alta temperatura) × 100

60 Ejemplo experimental 4. Evaluación de la tasa de aumento de resistencia después del almacenamiento a alta temperatura

65 Después de someter cada una de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 1 a 6 y 8 a 10 y los ejemplos comparativos 1 a 9 a un proceso de formación a una tasa de 0,1 C durante 3 horas a 25 °C, cada batería secundaria se cargó a una tasa de 0,33 C hasta 4,25 V bajo una condición de CC-CV a 25 °C y se descargó a una tasa de 0,33 C hasta 2,5 V bajo una condición de CC. La carga y descarga anteriores se establecieron como un ciclo y se

realizaron 3 ciclos de carga y descarga iniciales. Se midió la tensión inicial usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A) y se calculó un valor de resistencia a partir de la misma.

Posteriormente, después de que la batería secundaria de litio inicialmente cargada y descarga se cargara a una tasa de 0,33 C hasta 4,25 V bajo una condición de CC-CV y se almacenara a 60 °C durante 6 semanas ((SOC; estado de carga) del 100 %), se midió la tensión después del almacenamiento a alta temperatura mientras se descargaba nuevamente a 2,5 C durante 10 segundos a un SOC del 50 %. Se midió la tensión usando el equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A). Se calculó un valor de resistencia a partir de la tensión después del almacenamiento a alta temperatura.

El valor de resistencia inicial y el valor de resistencia después del almacenamiento a alta temperatura medidos tal como se describió anteriormente se sustituyeron en la siguiente ecuación (2) para medir la tasa de aumento de resistencia, y los resultados de la misma se presentan en la tabla 1 a continuación.

[Ecuación 2]

Tasa de aumento de resistencia después del almacenamiento a alta temperatura (%) = [(valor de resistencia después de 6 semanas de almacenamiento a alta temperatura/valor de resistencia antes del almacenamiento a alta temperatura) × 100] - 100

Haciendo referencia a la siguiente tabla 1, las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 1 a 6, 8 y 9 tenían una retención de capacidad (%) del 81 % o más y una tasa de aumento de resistencia (%) del 15 % o menos después del almacenamiento a 60 °C durante 6 semanas, en las que puede entenderse que las retenciones de capacidad y las tasas de aumento de resistencia después del almacenamiento a 60 °C durante 6 semanas se mejoraron en comparación con las de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos comparativos 1 a 9.

En este caso, con respecto a la batería secundaria preparada en el ejemplo 10 en la que la razón de contenido del disolvente a base de carbonato cíclico era alta, dado que la humectabilidad con electrolito se disminuyó debido al aumento en la viscosidad del electrolito, puede entenderse que la tasa de aumento de resistencia después del almacenamiento se aumentó hasta el 18 % en comparación con las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 1 a 6 y 8.

Con respecto a la batería secundaria preparada en el ejemplo comparativo 7 que sólo incluía carbonato de dimetilo como disolvente de disolución de electrolito, dado que fue difícil formar una película de pasivación de SEI estable, puede entenderse que la retención de capacidad (%) después del almacenamiento a 60 °C durante 6 semanas era del 76 %, que se disminuyó en comparación con las de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 1 a 6, 8 y 9, y la tasa de aumento de resistencia (%) se aumentó hasta el 16 %.

Ejemplo experimental 5. Evaluación de las características de vida útil por ciclo a alta temperatura

Después de someter cada una de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 1 a 6 y 8 a 10 y los ejemplos comparativos 1 a 9 a un proceso de formación a una tasa de 0,1 C durante 3 horas a 25 °C, cada batería secundaria se cargó a una tasa de 0,33 C hasta 4,25 V bajo una condición de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 25 °C y se descargó a una tasa de 0,33 C hasta 2,5 V bajo una condición de CC. La carga y descarga anteriores se establecieron como un ciclo y se realizaron 3 ciclos de carga y descarga iniciales.

Posteriormente, cada una de las baterías secundarias de litio inicialmente cargadas y descargadas se cargó a una tasa de 0,33 C hasta 4,25 V bajo una condición de CC-CV a una alta temperatura (45 °C) y se descargó a una tasa de 0,1 C hasta 2,5 V bajo una condición de CC. La carga y descarga anteriores se establecieron como un ciclo y se realizaron 150 ciclos.

La capacidad después del primer ciclo y la capacidad después del 150° ciclo se sustituyeron en la siguiente ecuación 3 para calcular la retención de capacidad. Los resultados de la misma se presentan en la tabla 1 a continuación.

[Ecuación 3]

Retención de capacidad (%) = (capacidad de descarga después del 150° ciclo/capacidad de descarga después del primer ciclo) × 100

Haciendo referencia a la siguiente tabla 1, las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 1 a 6 y 8 a 10 tenían una retención de capacidad (%) después de 150 ciclos a una alta temperatura (45 °C) del 83 % o más, en las que puede entenderse que las retenciones de capacidad después de 150 ciclos a una alta temperatura (45 °C) se mejoraron en comparación con las de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos comparativos 1 a 9.

En este caso, con respecto a la batería secundaria preparada en el ejemplo 10, dado que la cantidad del disolvente de carbonato cíclico (EC) era mayor que la de la batería secundaria preparada en el ejemplo 9, el EC impidió una

reacción secundaria entre la disolución de electrolito y el electrodo al tiempo que volvía a formar la SEI perdida durante la carga y descarga y, por tanto, puede entenderse que la retención de capacidad (%) después de 150 ciclos a una alta temperatura (45 °C) se mejoró en comparación con la de la batería secundaria preparada en el ejemplo 9.

- 5 Con respecto a la batería secundaria preparada en el ejemplo comparativo 7 que sólo incluía carbonato de dimetilo como disolvente de disolución de electrolito, dado que fue difícil formar una película de pasivación de SEI estable, puede entenderse que la retención de capacidad (%) después de 150 ciclos a una alta temperatura (45 °C) se degradó en comparación con las de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 1 a 6, 8 y 9.

10

[Tabla 1]

	Electrodo positivo	Composición de disolución no acuosa de electrolito						DCIR a -10 °C (mohm)	Capacidad de descarga a 2 C (%)	Carac. de alm. a alta temp. (6 sem.)		Carac. de vida útil a alta temp.
		Sal de litio		Disolvente orgánico		Aditivo				Retención de capacidad (%)	Tasa de aumento de resistencia (%)	
		LiPF ₆ (M)	LiFSI (M)	Tipo (razón en volumen)	Cantidad añadida (g)	Cantidad de fórmula añadida (g)	Cantidad de fórmula añadida (g)					
Ejemplo 1	4	2	-	EC:DMC=1:9	99.9	0.1	300	81	87	9	91	
Ejemplo 2	5	2	-	EC:DMC=1:9	99.5	0.5	320	81	88	10	90	
Ejemplo 3	5	1	1	EC:DMC=1:9	99.5	0.5	290	82	89	8	92	
Ejemplo 4	5	2	-	EC:DMC=1:9	99	1.0	367	80	84	11	85	
Ejemplo 5	5	2.5	-	EC:DMC=1:9	99.5	0.5	400	81	85	14	83	
Ejemplo 6	5	2.5	-	EC:DMC=1:9	97	3	408	80	81	14	86	
Ejemplo 7	5	3	-	EC:DMC=1:9	99.5	0.5	-	81	-	-	-	
Ejemplo 8	6	2	-	EC:DMC=1:9	99.5	0.5	380	79	90	7	92	
Ejemplo 9	5	2	-	EC:DMC=1:9	95	5	-	-	82	15	83	
Ejemplo 10	5	2	-	EC:DMC=2:3	99.5	0.5	330	79	-	18	84	
Ejemplo comparativo 1	3	2	-	EC:DMC=1:9	99.5	0.5	412	78	79	17	82	
Ejemplo comparativo 2	3	0.7	0.5	EC:EMC=3:7	100	-	420	87	77	15	81	
Ejemplo comparativo 3	5	0.7	0.5	EC:EMC=3:7	100	-	416	31	72	17	80	
Ejemplo comparativo 4	6	0.7	0.5	EC:EMC=3:7	100	-	413	18	68	25	76	
Ejemplo comparativo 5	5	2	-	EC:DMC=1:9	100	-	503	70	72	20	65	
Ejemplo comparativo 6	5	1	-	EC:DMC=1:9	99.5	0.5	415	37	69	21	79	
Ejemplo comparativo 7	5	2	-	DMC	99.5	0.5	411	68	76	16	77	
Ejemplo comparativo 8	11	2	-	EC:DMC=1:9	98.5	0.5	671	25	58	31	62	
Ejemplo comparativo 9	5	2	-	EC:DMC=1:9	94	6	429	73	78	20	77	

REIVINDICACIONES

1. Batería secundaria de litio que comprende:

5 un electrodo positivo que incluye una capa de mezcla de material de electrodo positivo formada sobre un colector de electrodo positivo;

10 un electrodo negativo que incluye una capa de mezcla de material de electrodo negativo formada sobre un colector de electrodo negativo;

15 un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y

20 una disolución no acuosa de electrolito que incluye una sal de litio, un disolvente orgánico y un compuesto representado por la fórmula 1 como primer aditivo,

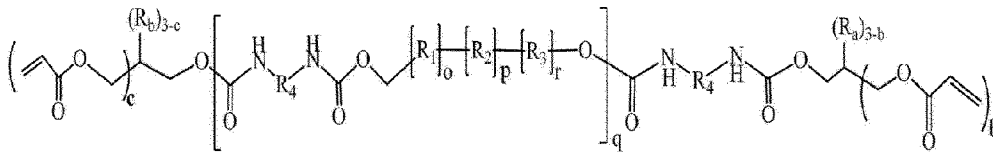
25 en la que la capa de mezcla de material de electrodo positivo tiene una capacidad de carga de 3,7 mAh/cm² a 10 mAh/cm²,

30 la concentración de sal de litio en la disolución no acuosa es de 1,5 M a 3 M,

35 en la que el disolvente orgánico es un disolvente mixto que incluye un disolvente orgánico a base de carbonato cíclico y un disolvente orgánico a base de carbonato lineal, y

40 en la que el compuesto representado por la fórmula 1 se incluye en una cantidad del 0,1 % en peso al 5 % en peso basada en el peso total de la disolución no acuosa de electrolito:

[Fórmula 1]



45 en la que, en la fórmula 1,

50 R_1 es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor, o $\text{-R}_1\text{'-O-}$, en la que $R_1\text{'}$ es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor,

55 R_2 es un grupo alquileo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor, o $\text{-R}_2\text{'-O-}$, en la que $R_2\text{'}$ es un grupo alquileo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor,

60 R_3 es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor,

65 R_4 es un grupo hidrocarbonado alifático o un grupo hidrocarbonado aromático,

70 R_a y R_b son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono,

75 o, p , q y r son los números de unidades de repetición,

80 o es un número entero de 1 a 5,

85 p es un número entero de 1 a 10,

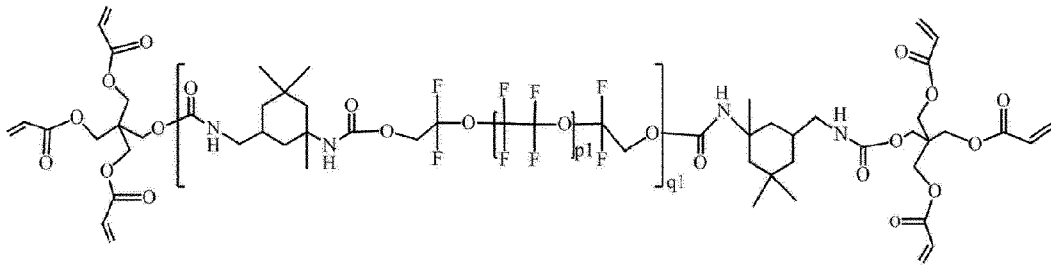
90 r es un número entero de 1 a 5,

95 q es un número entero de 1 a 15, y

100 b y c son cada uno independientemente un número entero de 1 a 3.

2. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que la capa de mezcla de material de electrodo positivo tiene una capacidad de carga de 4 mAh/cm² a 8 mAh/cm².
- 5 3. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que la capa de mezcla de material de electrodo positivo tiene una capacidad de carga de 4 mAh/cm² a 6 mAh/cm².
4. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que la concentración de sal de litio en la disolución no acuosa es de 2 M a 2,5 M.
- 10 5. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el disolvente orgánico a base de carbonato cíclico y el disolvente orgánico a base de carbonato lineal se incluyen en una razón en volumen de 0,5:9,5 a 2:8.
- 15 6. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que, en la fórmula 1, R₁ es -R₁'-O-, en la que R₁' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está sustituido con flúor, R₂ es -R₂'-O-, en la que R₂' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que está sustituido con flúor, y R₃ es un grupo alquileo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor.
- 20 7. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el compuesto representado por la fórmula 1 comprende un compuesto representado por la fórmula 1a:

[Fórmula 1a]



- 25 en la que, en la fórmula 1a,
- p1 y q1 son los números de unidades de repetición,
- 30 p1 es un número entero de 1 a 10, y
- q1 es un número entero de 1 a 5.
8. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el primer aditivo se incluye en una cantidad del 0,1 % en peso al 3 % en peso basada en el peso total de la disolución no acuosa de electrolito.
- 35 9. Batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el primer aditivo se incluye en una cantidad del 0,1 % en peso al 1 % en peso basada en el peso total de la disolución no acuosa de electrolito.

40

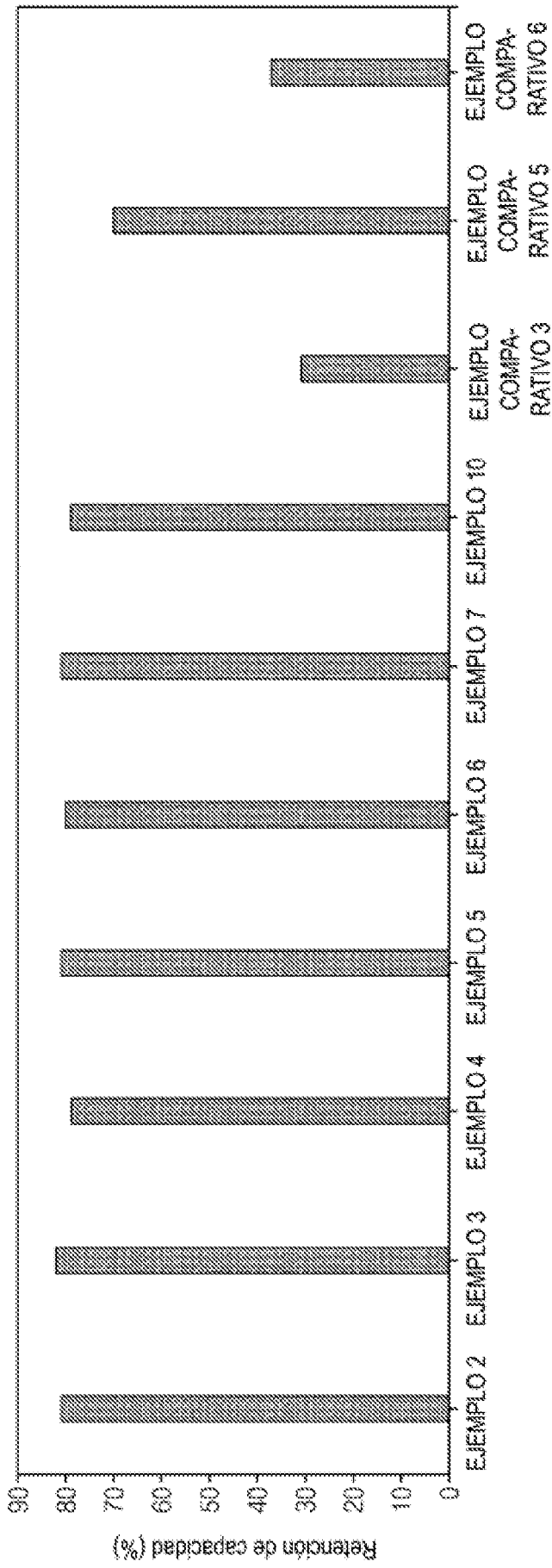


FIG.1