

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 977 695**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 4/48 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.02.2018** **PCT/KR2018/001413**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.11.2018** **WO18212429**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2018** **E 18802453 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2024** **EP 3490050**

54 Título: **Disolución electrolítica no acuosa para batería secundaria de litio, y batería secundaria de litio que incluye la misma**

30 Prioridad:

17.05.2017 KR 20170061201

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.08.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

YU, SUNG HOON y
KANG, YOO SUN

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 977 695 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

Disolución electrolítica no acuosa para batería secundaria de litio, y batería secundaria de litio que incluye la misma

Campo técnico

La presente invención se refiere a un aditivo de disolución de electrolito no acuoso, y a una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio y a una batería secundaria de litio que incluye la misma, y en particular, a una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio y a una batería secundaria de litio que incluye un aditivo capaz de formar una película estable sobre la superficie de un electrodo.

Antecedentes de la técnica

En línea con las tendencias de miniaturización, peso ligero, perfil delgado y portátiles en dispositivos electrónicos según el desarrollo de la industria de la información y las telecomunicaciones, ha aumentado la necesidad de baterías de alta densidad de energía usadas como fuentes de energía de tales dispositivos electrónicos.

Las baterías secundarias de litio, como baterías que mejor pueden satisfacer la necesidad, se han adoptado como fuentes de energía de muchos dispositivos portátiles debido a la alta densidad de energía y la facilidad de diseño.

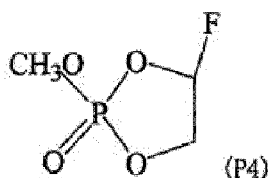
Recientemente, se requiere una batería secundaria de litio, que pueda mantener un rendimiento excelente no sólo a temperatura ambiente sino también en un entorno exterior más duro, tal como un entorno de alta temperatura o baja temperatura, ya que se ha ampliado la variedad de las baterías secundarias de litio usadas desde los pequeños dispositivos electrónicos convencionales hasta los grandes dispositivos electrónicos, coches o redes inteligentes.

Una batería secundaria de litio se compone de un electrodo negativo de material de carbono capaz de intercalar y desintercalar iones de litio, un electrodo positivo formado por un óxido de metal de transición que contiene litio, y una disolución de electrolito no acuoso, en la que la carga y la descarga pueden ser posibles porque los iones de litio, que se descargan de un material activo de electrodo positivo mediante una primera carga, pueden desempeñar un papel en la transferencia de energía mientras se mueven entre ambos electrodos, por ejemplo, los iones de litio se intercalan en un material activo de electrodo negativo, por ejemplo, partículas de carbono, y se desintercalan durante la descarga.

Sin embargo, se produce degradación del rendimiento del electrodo positivo mientras el material activo de electrodo positivo se colapsa estructuralmente a medida que se produce la carga y la descarga. Además, los iones metálicos eluidos de la superficie del electrodo positivo durante el colapso de la estructura del electrodo positivo pueden degradar el electrodo negativo mientras que los iones metálicos se electrodepositan en el electrodo negativo. Tal fenómeno de degradación del rendimiento de la batería tiende a acelerarse más cuando se aumenta el potencial del electrodo positivo o la batería se expone a alta temperatura.

Por tanto, existe la necesidad de desarrollar una batería secundaria de litio que tenga una nueva configuración que pueda hacer frente a las limitaciones anteriores.

Disoluciones de electrolito no acuoso y aditivos para las mismas se describen en varios documentos de la técnica anterior. Como ejemplo, el documento CN 105280954 A describe el siguiente compuesto (P4) como aditivos de ejemplo que van a usarse en este documento:



Otros documentos que divulgan aditivos similares incluyen los documentos JP 2013 157280 A, US 2012/244445 A1, JP 2015 099660 A, JP H11 67232 A, US 2014/272607 A1, US 2014/011081 A1, EP 1 037 293 A1, JP 2001 338679 A, JP H11 283669 A y WO 2006/016733 A1.

Documento de la técnica anterior

Documentos de patente

(Documento de patente 1) Patente japonesa n.º 4940625

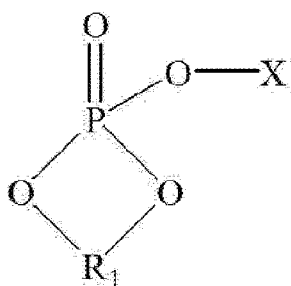
(Documento de patente 2) Publicación de solicitud de patente china abierta a consulta por el público n.º 103326068

Divulgación de la invención**Problema técnico**

- 5 Un aspecto de la presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que incluye un aditivo de disolución de electrolito no acuoso capaz de formar una película estable sobre la superficie de un electrodo.
- 10 Otro aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio en la que se mejora el rendimiento general, tal como las características de vida útil de ciclos, incluyendo la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio.

Solución técnica

- 15 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que incluye:
- 20 una sal de litio,
- un disolvente orgánico, y
- un aditivo de disolución de electrolito no acuoso representado por la fórmula 1.
- 25 [Fórmula 1]



- 30 En la fórmula 1,
- X es $-\text{SiR}_2\text{R}_3\text{R}_4$, en la que de R_2 a R_4 son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y
- 35 R_1 es un grupo alquileo que tiene de 2 a 3 átomos de carbono que está sustituido con al menos un átomo de flúor, o un grupo alquileo que tiene de 2 a 3 átomos de carbono que está sustituido con un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que incluye al menos un átomo de flúor.
- 40 En una realización, R_1 es un grupo alquileo que tiene 2 átomos de carbono que está sustituido con al menos un átomo de flúor, o un grupo alquileo que tiene 2 átomos de carbono que está sustituido con un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que incluye al menos un átomo de flúor.
- El aditivo de disolución de electrolito no acuoso puede incluirse en una cantidad del 0,1 % en peso al 10 % en peso, por ejemplo, de 0,5 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.
- 45 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye un electrodo negativo, un electrodo positivo, un separador dispuesto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, y la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención.
- 50 El electrodo negativo puede incluir un solo material seleccionado del grupo que consiste en un material activo a base de carbono, un material activo a base de silicio, un material activo a base de metal que puede alearse con litio, y un nitrato que contiene litio, o una mezcla de dos o más de los mismos.

Efectos ventajosos

- 55 Según una realización de la presente invención, en un caso en el que se incluye un compuesto que contiene flúor en

una disolución de electrolito no acuoso, dado que un componente inorgánico, tal como LiF, aumenta en la disolución de electrolito no acuoso, puede formarse una película conductora iónica más estable sobre las superficies de un electrodo negativo y un electrodo positivo. Además, en un caso en el que se usa un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo a base de silicio, así como la disolución de electrolito no acuoso que incluye el compuesto que contiene flúor, puede prepararse una batería secundaria de litio que tiene un rendimiento general más mejorado, tal como las características de vida útil de ciclos.

Modo para llevar a cabo la invención

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

Se entenderá que las expresiones o términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones deben interpretarse con un significado que concuerde con su significado en el contexto de la técnica relevante y la idea técnica de la invención, basado en el principio de que un inventor puede definir adecuadamente el significado de las expresiones o términos para explicar de la mejor manera la invención.

En una batería secundaria de litio entre dispositivos electroquímicos, se forma un tipo de capa de pasivación en un electrodo positivo de la batería, en particular, en una posición donde existe unión de superficie o en una posición activada por una reacción de descomposición de oxidación electroquímica, en la que la capa de pasivación aumenta la impedancia cuando los iones de litio se intercalan conjuntamente en un material activo de electrodo positivo. Además, mientras se descarga una cantidad excesiva de iones de litio desde el electrodo positivo durante la sobrecarga o el almacenamiento a alta temperatura, se produce un colapso estructural del material activo de electrodo positivo o una reacción de disolución química mediante una disolución de electrolito de modo que los iones, tales como cobalto (Co), manganeso (Mn) y níquel (Ni), se eluyen del material activo de electrodo positivo. Estas reacciones no sólo conducen a la degradación del rendimiento del propio electrodo positivo, sino que también provocan el colapso de la estructura positiva, así como una reacción secundaria de la disolución de electrolito para degradar el rendimiento general de la batería secundaria.

La presente invención tiene como objetivo proporcionar una disolución de electrolito no acuoso que incluye un compuesto que contiene flúor como aditivo, y, además, tiene como objetivo proporcionar una batería secundaria de litio, en la que se mejora el rendimiento general, tal como las características de vida útil de ciclos, de la batería mediante la formación de una película estable sobre las superficies de electrodo positivo y electrodo negativo, incluyendo la disolución de electrolito no acuoso.

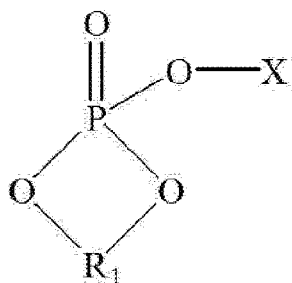
Específicamente, se proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que incluye:

una sal de litio,

un disolvente orgánico, y

un aditivo de disolución de electrolito no acuoso representado por la fórmula 1.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1,

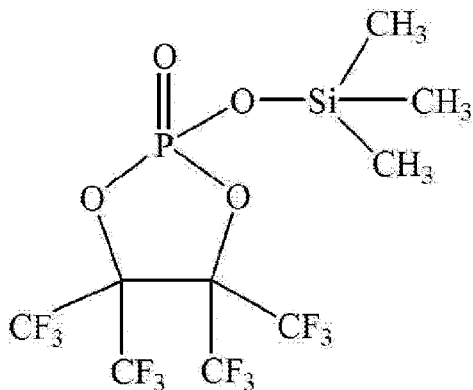
X es $-\text{SiR}_2\text{R}_3\text{R}_4$, en la que de R_2 a R_4 son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y R_1 es un grupo alquileo que tiene de 2 a 3 átomos de carbono que está sustituido con al menos un átomo de flúor, o un grupo alquileo que tiene de 2 a 3 átomos de carbono que está sustituido con un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que incluye al menos un átomo de flúor.

En una realización, R_1 es un grupo alquileo que tiene 2 átomos de carbono que está sustituido con al menos un

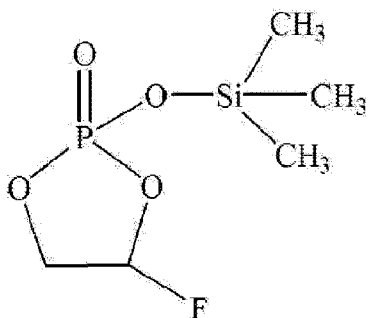
átomo de flúor, o un grupo alquileo que tiene 2 átomos de carbono que está sustituido con un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que incluye al menos un átomo de flúor.

Ejemplos específicos del compuesto representado por la fórmula 1 pueden ser al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en los compuestos representados por las fórmulas 1c, 1e y 1g a continuación.

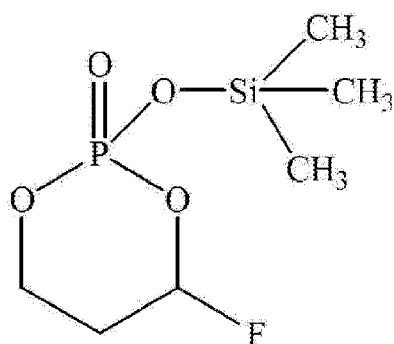
(Fórmula 1c)



(Fórmula 1e)



(Fórmula 1g)



En un caso en el que el compuesto que contiene al menos un átomo de flúor se incluye como el aditivo de disolución de electrolito no acuoso con el compuesto representado por la fórmula 1 en la estructura, se aumenta la cantidad de un componente inorgánico, tal como LiF, en la disolución de electrolito no acuoso. Como resultado, el flúor (F) mejora el efecto de unión, por ejemplo, la aglomeración de componentes orgánicos para formar una SEI entre sí o una buena unión de los componentes orgánicos para formar una SEI con una superficie de un material activo, mediante una reacción en la que el flúor se une por coordinación con iones de litio (Li) del componente orgánico de la SEI, y por tanto, puede formarse una película conductora iónica más estable en las superficies del electrodo negativo y el electrodo positivo.

En particular, los compuestos que tienen un enlace Si-O son ventajosos porque también pueden desempeñar un papel como eliminador de HF. Además, los materiales 5-cíclicos pueden lograr un rendimiento general ligeramente mejor que los materiales 6-cíclicos debido a la estabilidad estructural de un anillo.

Con respecto al carbonato de fluoroetileno (FEC) que se conoce normalmente como aditivo para mejorar la cantidad del componente LIF, se sabe que puede generarse una gran cantidad de gas porque el FEC se descompone en la disolución de electrolito durante el almacenamiento a alta temperatura. Por el contrario, con respecto al compuesto que tiene una estructura de fosfato de la presente invención, la generación de gas no sólo es baja, sino que también puede tener un efecto de estabilización de un anión de la sal de litio, por ejemplo, PF_6^- . Por tanto, el compuesto que tiene una estructura de fosfato de la presente invención puede mejorar aún más las características de vida útil y de almacenamiento a alta temperatura en comparación con un compuesto a base de carbonato tal como FEC.

En un caso en el que el aditivo de disolución de electrolito no acuoso se incluye en una cantidad de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso, por ejemplo, del 0,5 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso, puede prepararse una batería secundaria que tiene un rendimiento general más mejorado. Específicamente, en un caso en el que la cantidad del aditivo es del 0,1 % en peso o más, puede obtenerse un mejor efecto de formación de película, y, en un caso en el que la cantidad del aditivo es del 10 % en peso o menos, puede impedirse una disminución en la capacidad de la batería debido a una reacción secundaria del exceso del aditivo de disolución de electrolito no acuoso, un aumento en la viscosidad de la disolución de electrolito, el aumento resultante en la resistencia y un fenómeno de reducción de la conductividad iónica.

En una realización, puede usarse cualquier sal de litio usada normalmente en una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio como la sal de litio incluida en la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención sin limitación, y, por ejemplo, la sal de litio puede incluir Li^+ como catión, y puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , AlO_4^- , AlCl_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BC_4O_8^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- y $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ como anión. Como la sal de litio puede usarse uno o, si es necesario, una mezcla de dos o más de los mismos. La sal de litio puede cambiarse de manera apropiada en un intervalo utilizable normalmente, pero puede incluirse en una concentración de 0,8 M a 2,0 M en la disolución de electrolito con el fin de obtener un efecto de formación de película anticorrosión óptimo sobre la superficie del electrodo.

Además, puede usarse cualquier disolvente orgánico usado normalmente en una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio como el disolvente orgánico incluido en la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención sin limitación, y, por ejemplo, puede usarse un disolvente a base de éter, un disolvente a base de éster o un disolvente a base de amida, solo o como una mezcla de dos o más de los mismos.

Como disolvente a base de éter entre los disolventes orgánicos, puede usarse uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en dimetil éter, dietil éter, dipropil éter, metiletil éter, metilpropil éter y etilpropil éter, o una mezcla de dos o más de los mismos, pero la presente invención no se limita a los mismos.

Además, el disolvente a base de éster puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de carbonato cíclico, un compuesto de carbonato lineal, un compuesto de éster lineal y un compuesto de éster cíclico.

Entre estos compuestos, ejemplos específicos del compuesto de carbonato cíclico pueden ser uno cualquiera 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), o una mezcla de dos o más de los mismos.

Además, ejemplos específicos del compuesto de carbonato lineal pueden ser uno cualquiera 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, o una mezcla de dos o más de los mismos, pero la presente invención no se limita a los mismos.

Ejemplos específicos del compuesto de éster lineal pueden ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo y propionato de butilo, o una mezcla de dos o más de los mismos, pero la presente invención no se limita a los mismos.

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

En este caso, entre los disolventes a base de éster, dado que el compuesto a base de carbonato cíclico disocia bien la sal de litio en el electrolito debido a la alta permitividad como disolvente orgánico altamente viscoso, puede usarse preferiblemente el compuesto a base de carbonato cíclico. Dado que puede prepararse una disolución de electrolito que tiene alta conductividad eléctrica cuando el compuesto a base de carbonato cíclico anterior se mezcla con el

compuesto a base de carbonato lineal de baja viscosidad y baja permitividad, tal como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo, en una razón apropiada, puede usarse más preferiblemente el compuesto a base de carbonato cíclico.

La disolución de electrolito no acuoso de la presente invención puede incluir además un aditivo para formar una interfase de electrolito sólido (SEI), si es necesario. Como aditivo para formar una SEI que puede usarse en la presente invención, puede mezclarse y usarse al menos uno de carbonato de vinileno, carbonato de fluoroetileno, carbonato de vinil-etileno, sulfito cíclico, sultona saturada, sultona insaturada, una sulfona no cíclica, un compuesto de alquilsililo y un aditivo inorgánico.

En un caso en el que se incluye el aditivo para formar una SEI, puede mejorarse adicionalmente el efecto de formación de película cuando el aditivo para formar una SEI se incluye en una cantidad de aproximadamente el 0,01 % en peso o más basado en la cantidad total de la disolución de electrolito no acuoso.

Entre los aditivos para formar una SEI, los ejemplos típicos del sulfito cíclico pueden ser sulfito de etileno, sulfito de metiletileno, sulfito de etiletileno, sulfito de 4,5-dimeteletileno, sulfito de 4,5-dietiletileno, sulfito de propileno, sulfito de 4,5-dimetilpropileno, sulfito de 4,5-dietilpropileno, sulfito de 4,6-dimetilpropileno, sulfito de 4,6-dietilpropileno o sulfito de 1,3-butilenglicol.

Entre los aditivos para formar una SEI, los ejemplos típicos de la sultona saturada pueden ser 1,3-propano-sultona y 1,4-butano-sultona, y la sultona insaturada puede incluir eteno-sultona, 1,3-propeno-sultona, 1,4-butenosultona o 1-metil-1,3-propeno-sultona.

Entre los aditivos para formar una SEI, los ejemplos típicos de la sulfona no cíclica pueden ser divinilsulfona, dimetilsulfona, dietilsulfona, metiletilsulfona o metilvinilsulfona.

Entre los aditivos para formar una SEI, los ejemplos típicos del compuesto de alquilsililo pueden ser fosfato de tris(trimetilsililo), fosfito de tris(trimetilsililo), fosfato de tris(trietilsililo), fosfito de tris(trietilsililo), borato de tris(trimetilsililo) o borato de tris(trietilsililo).

Entre los aditivos para formar una SEI, los ejemplos típicos del aditivo inorgánico pueden ser tetrafluoroborato de litio, difluoro(bisoxalato)fosfato de litio, difluorofosfato de litio, tetrafluorooxalato-fosfato de litio, bis(fluorosulfonil)imida de litio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de litio, oxalodifluoroborato de litio o bis(oxalato)borato de litio.

Además, en una realización de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y una disolución de electrolito no acuoso, en la que la disolución de electrolito no acuoso incluye la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención.

Específicamente, la batería secundaria de litio de la presente invención puede prepararse inyectando la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención en un conjunto de electrodos que se compone del electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. En este caso, puede usarse cualquier electrodo positivo, electrodo negativo y separador, que se haya usado normalmente en la preparación de una batería secundaria de litio, como electrodo positivo, electrodo negativo y separador que constituyen el conjunto de electrodos.

En este caso, el electrodo positivo puede prepararse formando una capa de mezcla de material de electrodo positivo sobre un colector de electrodo positivo.

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

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 recocido, o aluminio o acero inoxidable que está tratado en superficie con uno de carbono, níquel, titanio, plata o similares.

El material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de intercalar y desintercalar litio de manera reversible, en el que el material activo de electrodo positivo puede incluir específicamente un óxido de metal compuesto de litio que incluye litio y al menos un metal tal como cobalto, manganeso, níquel o aluminio. Específicamente, el óxido de metal compuesto de litio puede incluir óxido basado en litio-manganeso (por ejemplo, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , etc.), óxido basado en litio-cobalto (por ejemplo, LiCoO_2 , etc.), óxido basado en litio-níquel (por ejemplo, LiNiO_2 , etc.), óxido basado en litio-níquel-manganeso (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (donde $0 < Y < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ (donde $0 < Z < 2$), etc.), óxido basado en litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Co}_{Y1}\text{O}_2$ (donde $0 < Y1 < 1$), óxido

basado en litio-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{LiCo}_{1-Y_2}\text{Mn}_{Y_2}\text{O}_2$ (donde $0 < Y_2 < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z_1}\text{Co}_{Z_1}\text{O}_4$ (donde $0 < Z_1 < 2$), etc.), óxido basado en litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r_1})\text{O}_2$ (donde $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r_1 < 1$, y $p+q+r_1=1$) o $\text{Li}(\text{Ni}_{p_1}\text{Co}_{q_1}\text{Mn}_{r_2})\text{O}_4$ (donde $0 < p_1 < 2$, $0 < q_1 < 2$, $0 < r_2 < 2$, y $p_1+q_1+r_2=2$), etc.) u óxido de litio-níquel-cobalto-metal de transición (M) (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{p_2}\text{Co}_{q_2}\text{Mn}_{r_3}\text{M}_{s_2})\text{O}_2$ (donde M se selecciona del grupo que consiste en aluminio (Al), hierro (Fe), vanadio (V), cromo (Cr), titanio (Ti), tántalo (Ta), magnesio (Mg) y molibdeno (Mo), y p_2 , q_2 , r_3 y s_2 son fracciones atómicas de cada elemento independiente, en los que $0 < p_2 < 1$, $0 < q_2 < 1$, $0 < r_3 < 1$, $0 < s_2 < 1$, y $p_2+q_2+r_3+s_2=1$), 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 de metal compuesto de litio puede incluir LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ o $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$), u óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio (por ejemplo, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, etc.), y, teniendo en cuenta una mejora significativa debido al control del tipo y la razón en contenido de elementos que constituyen el óxido de metal compuesto de litio, el óxido de metal compuesto de litio puede incluir $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ o $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos.

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

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

Puede usarse cualquier agente conductor sin limitación particular siempre que tenga conductividad adecuada sin provocar cambios químicos adversos en la batería y, por ejemplo, puede usarse un material conductor, tal como: grafito; un material a base de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras de metal; polvo de metal tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; fibras cortas conductoras tales como fibras cortas de óxido de cinc y fibras cortas de titanato de potasio; óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno. Los ejemplos específicos de un agente conductor comercial pueden ser productos a base de negro de acetileno (Chevron Chemical Company, negro de Denka (Denka Singapore Private Limited), o Gulf Oil Company), negro de Ketjen, productos a base de carbonato de etileno (EC) (Armak Company), Vulcan XC-72 (Cabot Company), y Super P (Timcal Graphite & Carbon).

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 basado en el peso total del contenido en sólidos en la suspensión de electrodo positivo. Los 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 (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno, un caucho fluorado, diversos copolímeros y similares.

El disolvente puede incluir un disolvente orgánico, tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP), y puede usarse en una cantidad tal que se obtenga una viscosidad deseable cuando se incluye el material activo de electrodo positivo, así como selectivamente el aglutinante y el agente conductor. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad tal que la concentración del contenido en sólidos en la suspensión que incluye el material activo de electrodo positivo, así como selectivamente el aglutinante y el agente conductor esté en un intervalo del 50 % en peso al 95 % en peso, por ejemplo, del 70 % en peso al 90 % en peso.

Además, el electrodo negativo puede prepararse formando una capa de mezcla de material de electrodo negativo sobre un colector de electrodo negativo.

La capa de mezcla de material de electrodo negativo puede formarse recubriendo el colector de electrodo negativo con una suspensión que incluye un material activo de electrodo negativo, un aglutinante, un agente conductor y un disolvente, y luego secando y enrollando 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 una alta conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y, por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono recocido, cobre o acero inoxidable que está tratado en 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 una rugosidad de superficie fina para mejorar la resistencia 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.

Puede usarse un compuesto capaz de intercalar y desintercalar litio de manera reversible como material activo de electrodo negativo. Los ejemplos específicos del material activo de electrodo negativo pueden incluir un solo material

seleccionado del grupo que consiste en un material activo a base de carbono, un material activo a base de silicio, un material activo a base de metal que puede alearse con litio, y un nitrato que contiene litio, o una mezcla de dos o más de los mismos.

5 Los ejemplos típicos del material activo a base de carbono pueden incluir grafito natural, grafito artificial, grafito expandido, fibras de carbono, carbono no grafitizable, negro de carbono, nanotubos de carbono, fullereno o carbono activado, y el material activo a base de carbono puede usarse sin limitación siempre que se use convencionalmente en un material de carbono para una batería secundaria de litio.

10 Los ejemplos típicos del material activo a base de silicio pueden incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en silicio, una aleación con silicio, SiB_4 , SiB_6 , Mg_2Si , Ni_2Si , TiSi_2 , MoSi_2 , CoSi_2 , NiSi_2 , CaSi_2 , CrSi_2 , Cu_5Si , FeSi_2 , MnSi_2 , NbSi_2 , TaSi_2 , VSi_2 , WSi_2 , ZnSi_2 , SiC , Si_3N_4 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, SiO_v ($0,5 \leq v \leq 1,2$) y LiSiO .

15 Los ejemplos típicos del material activo a base de metal pueden incluir compuestos que contienen al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en Al, estaño (Sn), plata (Ag), bismuto (Bi), Mg, zinc (Zn), indio (In), germanio (Ge), plomo (Pb), paladio (Pd), platino (Pt), Ti, antimonio (Sb), galio (Ga), Mn, Fe, Co, Ni, cobre (Cu), estroncio (Sr) y bario (Ba). Los compuestos metálicos pueden usarse en cualquier forma, tal como una sustancia simple, una aleación, un óxido (TiO_2 , SnO_2 , etc.), un nitrato, un sulfuro, un boruro o una aleación con litio, pero la sustancia simple, la aleación, el óxido y la aleación con litio pueden tener una alta capacidad.

20 En un caso en el que se usa un electrodo negativo que incluye el material activo a base de silicio o tanto el material activo a base de silicio como el material activo a base de carbono, como material activo de electrodo negativo, puede prepararse una batería secundaria de litio que tiene un rendimiento general mejorado, tal como las características de vida útil de ciclos. Es decir, con respecto al material activo a base de silicio, dado que el cambio en el volumen es muy grande durante la carga y descarga, la estabilidad de la SEI se reduce significativamente. En cambio, en un caso en el que se usa la disolución de electrolito no acuoso que incluye el aditivo de la presente invención, dado que puede formarse una SEI suficiente capaz de compensar las deficiencias del material activo a base de silicio a medida que aumenta la cantidad de LiF en la disolución de electrolito no acuoso, el efecto de mejorar la vida útil de la batería secundaria que usa el material activo a base de silicio es más significativo.

30 El material activo de electrodo negativo puede incluirse en una cantidad de 80 % en peso al 99 % en peso basado en el peso total del contenido en 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 basado en el peso total del contenido en 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 (EPDM), un EPDM sulfonado, 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 basado en el peso total del contenido en sólidos en la suspensión de electrodo negativo. Puede usarse cualquier agente conductor sin limitación particular siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería y, por ejemplo, puede usarse un material conductor, tal como: grafito tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; fibras conductoras tales como fibras de carbono y fibras de metal; polvo de metal tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; fibras cortas conductoras tales como fibras cortas de óxido de zinc y fibras cortas de titanato de potasio; óxido metálico 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 tal que se obtenga la 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 tal que la concentración del contenido en sólidos en la suspensión que incluye el material activo de electrodo negativo así como selectivamente el aglutinante y el agente conductor esté en el intervalo del 50 % en peso al 95 % en peso, por ejemplo, del 70 % en peso al 90 % en peso.

60 Además, puede usarse una película polimérica porosa típica usada convencionalmente como separador, 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, sola o en una laminación con la misma como separador. Además, puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado por fibras de vidrio de alto punto de fusión o fibras de poli(tereftalato de etileno), pero la presente invención no se limita a los mismos.

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

A continuación en el presente documento se describirá la presente invención en más detalle según ejemplos. Sin embargo, la invención puede implementarse de muchas formas diferentes y no debe interpretarse que está limitada a las realizaciones expuestas en el presente documento. En vez de eso, estos ejemplos de realización se proporcionan para que esta descripción sea exhaustiva y completa, y transmitirán completamente el alcance de la presente invención a los expertos en la técnica.

Ejemplos

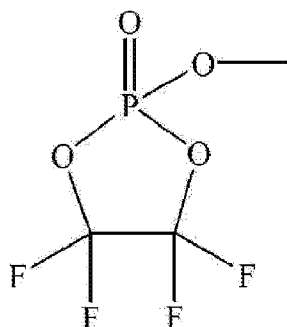
Ejemplo 1

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso)

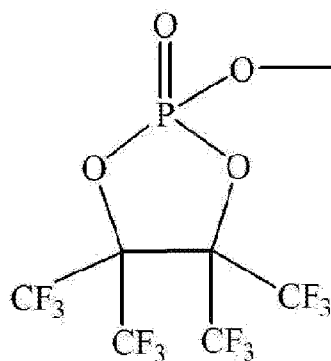
Después de mezclar carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilmetilo (EMC) en una razón de 30:70 (% en volumen), se preparó una disolución mixta orgánica disolviendo LiPF_6 hasta una concentración de 1 M.

La disolución mixta orgánica y el aditivo de la presente invención se añadieron tal como se enumera en la siguiente tabla 1 para preparar una disolución de electrolito no acuoso. En los siguientes ejemplos de referencia, se usaron los siguientes compuestos como aditivos:

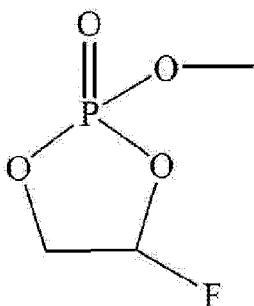
(Fórmula 1a)



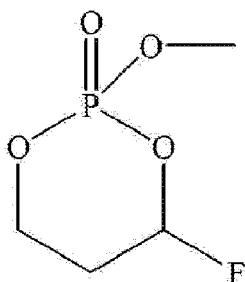
(Fórmula 1b)



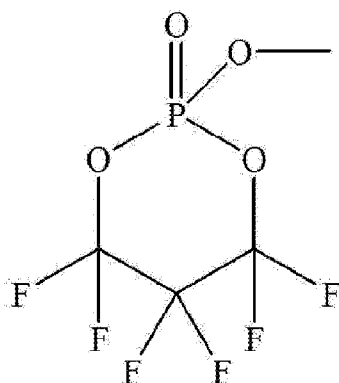
(Fórmula 1d)



(Fórmula 1f)



(Fórmula 1h)



(Preparación de electrodo positivo)

Se añadieron 40 partes en peso de un sólido, en el que se mezclaron un material activo ternario ($\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$), negro de carbono como agente conductor y poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) como aglutinante, en una razón de 90:5:5 (% en peso), a 100 partes en peso de N-metil-2-pirrolidona (NMP) para preparar una suspensión de material activo de electrodo positivo. Se recubrió un colector de electrodo positivo de $100\text{ }\mu\text{m}$ de grosor (película delgada de Al) con la suspensión de material activo de electrodo positivo, se secó y se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo.

(Preparación de electrodo negativo)

Se añadieron 100 partes en peso de un sólido, en el que se mezclaron grafito natural y SiO_x ($0 < x < 1$), como material activo de electrodo negativo, PVDF como aglutinante, y negro de carbono como agente conductor, en una razón de 90:5:2:3 (% en peso), a 100 partes en peso de NMP para preparar una suspensión de material activo de electrodo negativo. Se recubrió un colector de electrodo negativo de $90\text{ }\mu\text{m}$ de grosor (película delgada de Cu) con la suspensión de material activo de electrodo negativo, se secó y se prensó con rodillo para preparar un electrodo negativo.

(Preparación de batería secundaria)

Después de preparar un conjunto de electrodos apilando una película porosa de polietileno con el electrodo positivo y el electrodo negativo preparados mediante los métodos descritos anteriormente, se colocó el conjunto de electrodos en una carcasa de batería de tipo bolsa, se inyectó en la misma la disolución de electrolito no acuoso así

preparada, y se selló la carcasa de batería para preparar una batería secundaria de litio.

Ejemplos 2 a 13

- 5 Se prepararon respectivamente disoluciones de electrolito y baterías secundarias que incluían las mismas de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se incluyeron aditivos respectivamente en las cantidades enumeradas en la siguiente tabla 1 durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso en el ejemplo 1.

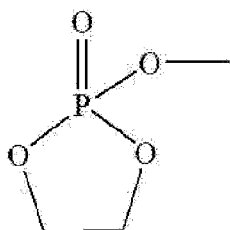
Ejemplo comparativo 1

- 10 Se preparó una disolución de electrolito no acuoso y una batería secundaria que incluía la misma de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que no se incluyó un aditivo durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso en el ejemplo 1.

15 Ejemplo comparativo 2

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso y una batería secundaria que incluía la misma de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se incluyeron 0,5 g de un compuesto de la siguiente fórmula 2, en lugar del compuesto de fórmula 1a, durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso en el ejemplo 1.

20 [Fórmula 2]



25 Ejemplo comparativo 3

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso y una batería secundaria que incluía la misma de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se incluyeron 3 g de carbonato de fluoroetileno, en lugar del compuesto de fórmula 1a, durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso en el ejemplo 1.

30 Ejemplos experimentales

Ejemplo experimental 1.

- 35 Se cargó cada una de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 1 a 3, los ejemplos de referencia 1 a 10 (que no forman parte del contenido reivindicado) y los ejemplos comparativos 1 a 3 a una tasa de 0,8 C hasta 4,35 V en una condición de corriente constante/tensión constante, hasta un punto de corte de 0,05 C, y se descargó a 0,5 C hasta una tensión de 3,0 V (capacidad de descarga inicial). Posteriormente, se cargó cada una de las baterías secundarias a una tasa de 0,8 C hasta 4,35 V en una condición de corriente constante/tensión constante, hasta un punto de corte de 0,05 C, y se almacenó a 60 °C durante 2 semanas, se confirmó una tasa de aumento del grosor midiendo el grosor de la batería de tipo bolsa. Después de eso, se descargó cada batería a 0,5 C hasta una tensión de 3,0 V a temperatura ambiente y se midió la capacidad de descarga (capacidad de descarga residual). De nuevo, se cargó cada batería a una tasa de 0,8 C hasta 4,35 V en una condición de corriente constante/tensión constante, hasta un punto de corte de 0,05 C, y se descargó a 0,5 C hasta una tensión de 3,0 V para medir la capacidad de descarga (capacidad de descarga de recuperación).

La tasa de aumento de grosor se expresó como porcentaje (%) en relación con un grosor inicial, la capacidad de descarga residual y la capacidad de descarga de recuperación se expresaron como porcentaje (%) en relación con la capacidad de descarga inicial, y los resultados las mismas se presentan en la siguiente tabla 1.

50 Ejemplo experimental 2.

- 55 Se cargó cada una de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 1 a 3, los ejemplos de referencia 1 a 10 (que no forman parte del contenido reivindicado) y los ejemplos comparativos 1 a 3 a una tasa de 0,8 C hasta 4,35 V en una condición de corriente constante/tensión constante, hasta un punto de corte de 0,05 C, y se descargó a 0,5 C hasta una tensión de 3,0 V. Posteriormente, la carga a una tasa de 0,8 C hasta 4,35 V en una condición de corriente constante/tensión constante, la carga hasta un punto de corte de 0,05 C, y la carga a 0,5 C hasta una tensión de 3,0 V a temperatura ambiente se establecieron como ciclo, y la retención de capacidad de ciclo después de 200

ciclos se expresó como porcentaje (%) en relación con la primera capacidad de ciclo y se enumeran en la tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

5

Ejemplos	Cantidad de disolución mixta orgánica (g)	Aditivo		Tasa de aumento de grosor (%)	Capacidad de descarga residual (%)	Capacidad de descarga de recuperación (%)	Retención de capacidad de ciclo (%)
		Fórmula	Cantidad (g)				
Ej. de ref. 1*	99,5	1a	0,5	105	91	97	83
Ej. de ref. 2*	99,5	1b	0,5	105	91	96	81
Ejemplo 1	99,5	1c	0,5	104	94	98	85
Ej. de ref. 3*	99,5	1d	0,5	107	92	97	84
Ejemplo 2	99,5	1e	0,5	105	95	98	87
Ej. de ref. 4*	99,5	1f	0,5	106	89	94	78
Ejemplo 3	99,5	1g	0,5	103	91	96	81
Ej. de ref. 5*	99,5	1h	0,5	104	89	95	84
Ej. de ref. 6*	97	1a	3	109	93	98	87
Ej. de ref. 7*	90	1a	10	112	94	96	80
Ej. de ref. 8*	99,95	1a	0,05	118	84	90	68
Ej. de ref. 9*	87	1a	13	125	88	92	47
Ej. de ref. 10*	99,0	1a/VC	0,5/0,5	108	93	99	87
Ejemplo comparativo 1	100	X	X	121	82	88	65
Ejemplo comparativo 2	99,5	2	0,5	110	86	90	73
Ejemplo comparativo 3	97	FEC	3	136	88	92	79

* no forman parte del contenido reivindicado

- 10 Tal como se ilustra en la tabla 1, con respecto a las baterías secundarias de los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos de referencia 1 a 8, puede entenderse que las tasas de aumento del grosor de la batería durante el almacenamiento a alta temperatura, las capacidades de descarga residual, las capacidades de descarga de recuperación y las retenciones de capacidad de ciclo fueron mejores que las de la batería secundaria del ejemplo comparativo 1 que incluía la disolución de electrolito no acuoso en la que no se usó el aditivo.
- 15 Además, con respecto a los compuestos que tienen un enlace Si-O entre los compuestos representados por las fórmulas 1a a 1h, resulta ventajoso que también puedan desempeñar un papel como un eliminador de HF. Por tanto, con respecto a las baterías secundarias de los ejemplos 1, 2 y 3 que incluyeron respectivamente las disoluciones de electrolito no acuoso que incluyen respectivamente los compuestos representados por las fórmulas 1c, 1e y 1g que
- 20 tenían el enlace Si-O, puede entenderse que las tasas de aumento del grosor de la batería durante el almacenamiento a alta temperatura, las capacidades de descarga residual, las capacidades de descarga de recuperación y las retenciones de capacidad de ciclo fueron mejores que las de las baterías secundarias de los ejemplos de referencia 2, 3 y 4 que incluyen respectivamente los compuestos representados por las fórmulas 1b, 1d y 1f que no tenían el enlace Si-O.
- 25 Además, con respecto a las baterías secundarias de los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos de referencia 1 a 8, dado que la generación de gas se redujo en comparación con la batería secundaria del ejemplo comparativo 3 que incluía la disolución de electrolito no acuoso usando FEC como aditivo, puede entenderse que las tasas de aumento del espesor de la batería durante el almacenamiento a alta temperatura se redujeron significativamente.
- 30 Además, puede entenderse que las baterías secundarias de los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos de referencia 1 a 8 tenían mejores tasas de aumento del grosor de la batería durante el almacenamiento a alta temperatura, capacidades de descarga residual, capacidades de descarga de recuperación y retenciones de capacidad de ciclo que la batería secundaria del ejemplo comparativo 2 que incluía la disolución de electrolito no acuoso usando el compuesto a base de fosfato de fórmula 2 sin flúor como aditivo.

35

REIVINDICACIONES

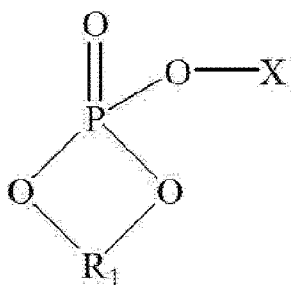
1. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, comprendiendo la disolución de electrolito no acuoso:

una sal de litio,

un disolvente orgánico, y

un aditivo de disolución de electrolito no acuoso representado por la fórmula 1:

[Fórmula 1]



en la que, en la fórmula 1,

X es $-\text{SiR}_2\text{R}_3\text{R}_4$, en la que de R_2 a R_4 son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y

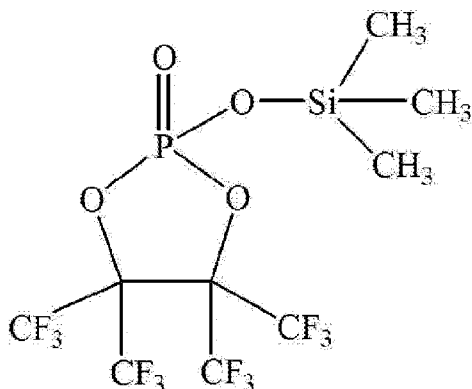
R_1 es un grupo alquileo que tiene de 2 a 3 átomos de carbono que está sustituido con al menos un átomo de flúor, o un grupo alquileo que tiene de 2 a 3 átomos de carbono que está sustituido con un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que incluye al menos un átomo de flúor.

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

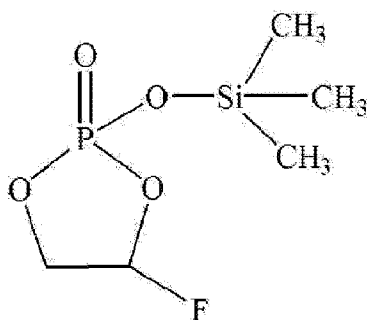
R_1 es un grupo alquileo que tiene 2 átomos de carbono que está sustituido con al menos un átomo de flúor, o un grupo alquileo que tiene 2 átomos de carbono que está sustituido con un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que incluye al menos un átomo de flúor.

3. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el aditivo de disolución de electrolito no acuoso comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en los compuestos representados por las fórmulas 1c, 1e y 1g:

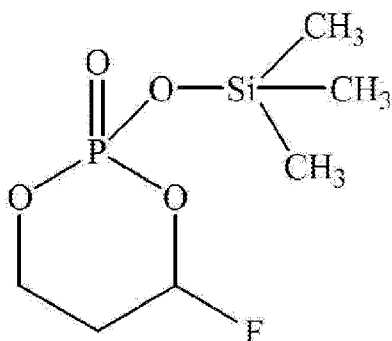
(Fórmula 1c)



(Fórmula 1e)



(Fórmula 1g)



5

4. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el aditivo de disolución de electrolito no acuoso se incluye en una cantidad del 0,1 % en peso al 10 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

10

5. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el aditivo de disolución de electrolito no acuoso se incluye en una cantidad del 0,5 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

15

6. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, comprendiendo la sal de litio Li^+ , como catión, y

20

al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , AlO_4^- , AlCl_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BC_4O_8^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- y $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ como anión.

25

7. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el disolvente orgánico comprende uno seleccionado del grupo que consiste en un disolvente a base de éter, un disolvente a base de éster y un disolvente a base de amida, o una mezcla de dos o más de los mismos.

30

8. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 7, en la que el disolvente a base de éster comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de carbonato cíclico, un compuesto de carbonato lineal, un compuesto de éster lineal y un compuesto de éster cíclico.

35

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

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

40

10. Batería secundaria de litio según la reivindicación 9, en la que el electrodo negativo comprende un solo material seleccionado del grupo que consiste en un material activo a base de carbono, un material activo a base de silicio, un material activo a base de metal y un nitrato que contiene litio, o una mezcla de dos o más de los mismos.