

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 974 182**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.08.2020** **PCT/KR2020/011367**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.03.2021** **WO21040392**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2020** **E 20856040 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2024** **EP 3958368**

54 Título: **Electrolito para batería secundaria de litio, y batería secundaria de litio que incluye el mismo**

30 Prioridad:

30.08.2019 KR 20190107364

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

26.06.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

PARK, SOL JI;
AHN, KYOUNG HO;
HAN, JUN HYEOK y
LEE, CHUL HAENG

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 974 182 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Electrolito para batería secundaria de litio, y batería secundaria de litio que incluye el mismo

5 Campo técnico

Esta solicitud reivindica prioridad sobre la solicitud de patente coreana n.º 10-2019-0107364, presentada el 30 de agosto de 2019.

10 Campo técnico

La presente invención se refiere a un electrolito para una batería secundaria de litio y a una batería secundaria de litio que incluye el mismo, y más particularmente, a un electrolito para una batería secundaria de litio que tiene excelentes características de vida útil a alta temperatura y estabilidad térmica, y a una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

Antecedentes de la técnica

Una batería secundaria de litio se prepara generalmente mediante un método en el que, después de formarse un conjunto de electrodos disponiendo un separador entre un electrodo positivo, que incluye un material activo de electrodo positivo formado por un óxido de metal de transición que contiene litio, y un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo capaz de almacenar iones de litio y se introduce el conjunto de electrodos en una carcasa de batería, se inyecta en la misma un electrolito no acuoso que se convierte en un medio para transferir los iones de litio y luego se sella la carcasa de batería.

El electrolito no acuoso se compone generalmente de una sal de litio y un disolvente orgánico capaz de disolver la sal de litio, en el que se usa principalmente LiPF_6 como sal de litio. Sin embargo, dado que un anión PF_6^- es muy vulnerable al calor, el anión PF_6^- se descompone térmicamente para generar un ácido de Lewis, tal como PF_5 , cuando la batería se expone a altas temperaturas. El ácido de Lewis, tal como PF_5 , no sólo provoca la descomposición del disolvente orgánico tal como carbonato de etileno, sino que también destruye la interfase de electrolito sólido (SEI), que se forma mediante una reacción de reducción sobre la superficie del material activo que tiene una tensión de funcionamiento fuera de un margen de estabilización electroquímica de una disolución de electrolito, aumentando la resistencia y degradando el rendimiento de la batería. Además, puede provocarse un fenómeno de generación de calor o ignición en la batería debido a un aumento en la resistencia interfacial de la batería.

Por tanto, existe la necesidad de desarrollar un electrolito para una batería secundaria de litio en el que la degradación del rendimiento de la batería a altas temperaturas sea pequeña y la estabilidad térmica sea excelente.

El documento US 2019/0074545 A1 se refiere a un electrolito no acuoso y a una batería secundaria de litio que incluye el electrolito no acuoso.

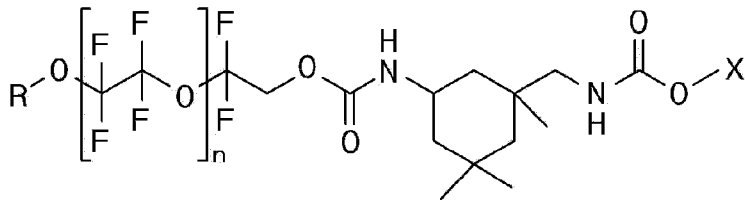
Divulgación de la invención**45 Problema técnico**

Un aspecto de la presente invención proporciona un electrolito para una batería secundaria de litio tal como se define en las reivindicaciones, que puede lograr excelentes características de vida útil a alta temperatura y estabilidad térmica al incluir un disolvente orgánico a base de flúor y un compuesto a base de flúor que tiene una estructura específica, y una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

Solución técnica

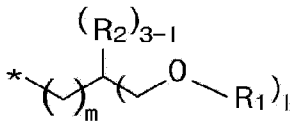
Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un electrolito para una batería secundaria de litio que incluye una sal de litio; un disolvente no acuoso que contiene un disolvente orgánico a base de flúor; y un compuesto a base de flúor representado por la [Fórmula 1].

[Fórmula 1]



En la fórmula 1, n es un número entero de 1 a 300, R es hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alquilo sustituido con halógeno que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y X es un grupo funcional representado por la siguiente fórmula 2.

[Fórmula 2]



En la fórmula 2, m es un número entero de 0 a 4, l es un número entero de 1 a 3, R₁ y R₂ son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alquilo sustituido con halógeno que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y, cuando están presentes dos o más de R₁ y R₂, cada uno de R₁ y R₂ pueden ser iguales o diferentes

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y el electrolito para una batería secundaria de litio de la presente invención.

Efectos ventajosos

Dado que un electrolito según la presente invención puede suprimir la generación de calor/ignición en una batería mediante el uso de un disolvente a base de flúor con excelente retardo de la llama, la estabilidad térmica es excelente.

Además, dado que el electrolito según la presente invención usa el disolvente a base de flúor y un compuesto a base de flúor que tienen una estructura específica juntos, la tensión superficial del electrolito se reduce y, como resultado, hay un efecto de mejorar la humectación del electrodo y la adhesión a un electrodo.

Una batería secundaria de litio, en la que se usa el electrolito de la presente invención tal como se describió anteriormente, tiene excelentes características de vida útil a alta temperatura y estabilidad.

Modo para llevar a cabo la invención

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

Electrolito

An electrolito según la presente invención incluye una sal de litio, un disolvente no acuoso que contiene un disolvente orgánico a base de flúor, y un compuesto a base de flúor.

(1) Sal de litio

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

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

La sal de litio puede cambiarse de manera apropiada en un intervalo utilizable normalmente, pero puede incluirse en una concentración de 0,4 M a 4,0 M, por ejemplo, de 1,0 M a 3,0 M en el electrolito para obtener un efecto óptimo de formación de una película para evitar la corrosión de una superficie de un electrodo. Si la concentración de la sal de litio es menor de 0,4 M, el efecto de mejorar la salida a baja temperatura y las características de ciclo durante el almacenamiento a alta temperatura de una batería secundaria de litio es insignificante y, si la concentración de la sal de litio es mayor de 4,0 M, puede reducirse la capacidad de impregnación de una disolución de electrolito debido al aumento en la viscosidad del electrolito.

(2) Disolvente no acuoso

El electrolito de la presente invención incluye un disolvente no acuoso, y el disolvente no acuoso contiene un disolvente orgánico a base de flúor.

Dado que el disolvente orgánico a base de flúor no se descompone fácilmente a alta temperatura y alta tensión y tiene retardo de la llama, puede suprimir la generación de gas debido a una reacción de descomposición de la disolución de electrolito y a un fenómeno de generación de calor/encendido debido a un aumento en la resistencia cuando se usa como disolvente del electrolito.

Como disolvente orgánico a base de flúor puede usarse, por ejemplo, carbonato de fluoroetileno (FEC), carbonato de difluoroetileno (DFEC), carbonato de fluorodimetilo (F-DMC), carbonato de fluoroetilmetilo (FEMC), 2,2-bis(trifluorometil)-1,3-dioxolano (TFDOL), carbonato de metil-2,2,2-trifluoroetilo (F3-EMC), fosfito de trifluoroetilo (TFEPi), fosfato de trifluoroetilo (TFEPa), 1,1,2,2-tetrafluoroetil-2,2,2-trifluoroetil éter, 1,1,2,2-tetrafluoroetil-2,2,3,3,-tetrafluoropropil éter, monofluorobenceno (FB), difluorobenceno, trifluorobenceno, tetrafluorobenceno, pentafluorobenceno, hexafluorobenceno, 1,1,2,2-tetrafluoro-3-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)propano, difluoroacetato de metilo, difluoroacetato de etilo, acetato de difluoroetilo, o una mezcla de los mismos.

Entre ellos, puede usarse particularmente carbonato de fluoroetileno (FEC), carbonato de metil-2,2,2-trifluoroetilo (F3-EMC), 1,1,2,2-tetrafluoroetil-2,2,2-trifluoroetil éter, 1,1,2,2-tetrafluoroetil-2,2,3,3,-tetrafluoropropil éter, o una mezcla de los mismos. En el caso de que se usen los compuestos anteriores, puede mantenerse la vida útil de la celda y puede mejorarse la durabilidad, tal como la seguridad a alta temperatura, formando una película más estable (LiF) sobre el electrodo negativo.

El disolvente orgánico a base de flúor puede incluirse en una cantidad de 5 partes en peso a 100 partes en peso, preferiblemente de 10 partes en peso a 95 partes en peso, y más preferiblemente de 20 partes en peso a 90 partes en peso basado en 100 partes en peso del disolvente no acuoso. En el caso de que la cantidad del disolvente orgánico a base de flúor satisfaga el intervalo anterior, puede mejorarse la seguridad a alta temperatura/alta tensión, y puede obtenerse el efecto de controlar las características de generación de calor sin perjudicar la capacidad de transferencia de iones.

El disolvente no acuoso puede incluir además un disolvente orgánico que no es a base de flúor además del disolvente orgánico a base de flúor cuando es necesario para mejorar las propiedades físicas.

El disolvente orgánico que no es a base de flúor significa un disolvente orgánico que no contiene un átomo de flúor, en el que pueden usarse sin limitación diversos disolventes orgánicos usados normalmente en un electrolito para una batería secundaria de litio. Por ejemplo, el disolvente orgánico que no es a base de flúor puede incluir un disolvente orgánico a base de carbonato cíclico, un disolvente orgánico a base de carbonato lineal, un disolvente orgánico a base de éster lineal, un disolvente orgánico a base de éster cíclico, o una mezcla de los mismos.

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

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

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

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

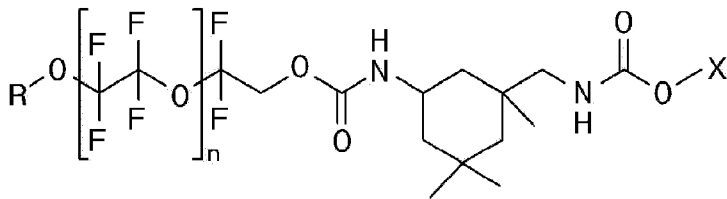
5 El disolvente orgánico que no es a base de flúor puede incluirse en una cantidad de 95 partes en peso o menos, preferiblemente de 5 partes en peso a 95 partes en peso, y más preferiblemente de 10 partes en peso a 80 partes en peso basado en 100 partes en peso del disolvente no acuoso. En el caso de que se añada adicionalmente el disolvente orgánico que no es a base de flúor, puede obtenerse un efecto de mejora del grado de disociación de la sal de litio, de la permitividad de la disolución de electrolito, y de las propiedades de viscosidad.

10

(3) Compuesto a base de flúor

El electrolito de la presente invención incluye un compuesto a base de flúor representado por la siguiente fórmula 1.

15 [Fórmula 1]



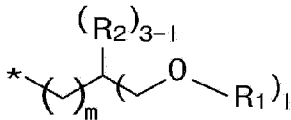
En la fórmula 1, n es un número entero de 1 a 300, y es preferiblemente un número entero de 10 a 100.

20

R es hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alquilo sustituido con halógeno que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo sustituido con flúor que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y más preferiblemente hidrógeno o $-\text{CF}_2\text{CF}_3$.

25 X es un grupo funcional representado por la siguiente fórmula 2.

[Fórmula 2]



30

En la fórmula 2, m es un número entero de 0 a 4, es preferiblemente un número entero de 0 a 3, y es más preferiblemente 1 ó 2.

l es un número entero de 1 a 3, y es preferiblemente 1 ó 3.

35

R_1 y R_2 son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alquilo sustituido con halógeno que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo sustituido con flúor que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y más preferiblemente hidrógeno o $-\text{CF}_2\text{CF}_3$. Cuando están presentes dos o más de R_1 y R_2 , cada uno de R_1 y R_2 pueden ser iguales o diferentes.

40

El compuesto a base de flúor representado por la [Fórmula 1] es un componente para mejorar la humectación del electrolito y la adhesión del electrodo. En el caso de que se use el disolvente orgánico a base de flúor como en la presente invención, puede obtenerse un efecto de mejorar las características a alta temperatura y la estabilidad térmica, pero dado que el disolvente orgánico a base de flúor tiene una viscosidad mayor que un disolvente orgánico que no es a base de flúor que generalmente se usa como disolvente de electrolito, existe el problema de que la humectación del electrodo es deficiente. Como resultado de una cantidad significativa de investigación realizada, los presentes inventores reconocieron que el problema descrito anteriormente puede resolverse usando el compuesto de [Fórmula 1] y el disolvente orgánico a base de flúor juntos.

45

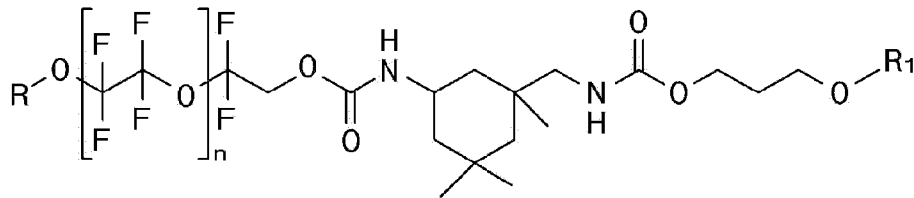
50 Con respecto al compuesto de [Fórmula 1], dado que coexisten una parte polar y una parte no polar en una estructura polimérica, la tensión superficial del electrolito se reduce cuando se añade el compuesto. Por tanto, en el caso de que el disolvente a base de flúor y el compuesto a base de flúor representado por la [Fórmula 1] se usen juntos, pueden mejorarse las características a alta temperatura y la estabilidad térmica mientras que la tensión superficial del electrolito se reduce para minimizar una disminución en la humectación del electrodo y la adhesión del electrodo.

55

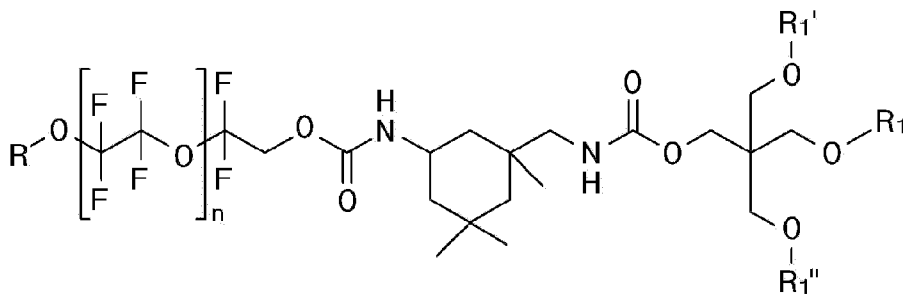
Específicamente, el compuesto a base de flúor representado por la [Fórmula 1] puede ser un compuesto representado por la [Fórmula 1-1] o un compuesto representado por la [Fórmula 1-2] a continuación.

[Fórmula 1-1]

5



[Fórmula 1-2]



10

En la [Fórmula 1-1] y la [Fórmula 1-2], n es un número entero de 1 a 300, y es preferiblemente un número entero de 10 a 100.

15 R es hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alquilo sustituido con halógeno que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo sustituido con flúor que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y más preferiblemente hidrógeno o -CF₂CF₃.

20 R₁, R₁' y R₁'' son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alquilo sustituido con halógeno que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo sustituido con flúor que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y más preferiblemente hidrógeno o -CF₂CF₃.

25 El compuesto a base de flúor representado por la [Fórmula 1] puede tener un peso molecular promedio en peso de 60.000 g/mol o menos, preferiblemente de 4.000 g/mol a 40.000 g/mol, y más preferiblemente de 4.000 g/mol a 30.000 g/mol. El motivo para esto es que la solubilidad en el disolvente a base de flúor puede disminuir cuando el peso molecular promedio en peso del compuesto a base de flúor es mayor de 60.000 g/mol.

30 El compuesto a base de flúor representado por la [Fórmula 1] puede incluirse en una cantidad del 0,001 % en peso al 30 % en peso, preferiblemente del 0,01 % en peso al 10 % en peso, y más preferiblemente del 0,01 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total del electrolito. Cuando la cantidad del compuesto a base de flúor satisface el intervalo anterior, el efecto de mejorar la humectación y la estabilidad de la batería es excelente.

(4) Otros

35 El electrolito según la presente invención puede incluir además un líquido iónico o aditivo, si es necesario.

El líquido iónico sirve para mejorar la estabilidad de la batería, siendo un compuesto que contiene un catión orgánico y un anión orgánico o inorgánico. Los tipos de catión y anión contenidos en el líquido iónico no están limitados particularmente.

40

Por ejemplo, el catión contenido en el líquido iónico puede incluir un catión piridinio, un catión piperidinio, un catión pirrolidinio, un catión que tiene un esqueleto de pirrolina, un catión que tiene un esqueleto de pirrol, un catión imidazolio, un catión tetrahidropirimidinio, un catión dihidropirimidinio, un catión pirazolio, un catión pirazolinio, un catión tetraalquilamonio, un catión trialquilsulfonio o un catión tetraalquilfosfonio.

45

El anión contenido en el líquido iónico puede incluir F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, (CN)₂N⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, RSO₃⁻ (donde, R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 9 átomos de carbono o un grupo fenilo), RCOO⁻ (donde, R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 9 átomos de carbono o un grupo fenilo), PF₆⁻, (CF₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, (CF₃)₆P⁻,

$(CF_3SO_3^-)_2$, $(CF_2CF_2SO_3^-)_2$, $(C_2F_5SO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_3)_2N^-$, $(CF_3SO_2)(CF_3CO)N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, CF_3COO^- , $C_3F_7COO^-$, $CF_3SO_3^-$ o $C_4F_9SO_3^-$.

5 Específicamente, el líquido iónico puede incluir bis(fluorosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM FSI), bis(trifluorosulfonil)imida de 1-metil-1-propilpirrolidinio (PYR13 TFSI), o una combinación de las mismas, pero el líquido iónico no se limita a las mismas.

10 El líquido iónico puede incluirse en una cantidad del 30 % en peso o menos, preferiblemente del 1 % en peso al 10 % en peso, y más preferiblemente del 1 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total del electrolito para una batería secundaria de litio. En el caso de que la cantidad del líquido iónico satisfaga el intervalo anterior, puede obtenerse el efecto de reducir la generación de calor de la batería o mejorar la seguridad de la batería sin afectar adversamente a la conductividad iónica y la viscosidad.

15 Además, para impedir que una disolución de electrolito se descomponga y provoque el colapso de un electrodo negativo en un entorno de alto rendimiento, o para mejorar adicionalmente las características de descarga a alta tasa a baja temperatura, la estabilidad a alta temperatura, la protección contra sobrecarga y el efecto de supresión de hinchamiento de la batería a altas temperaturas, el electrolito según la presente invención puede incluir además aditivos.

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

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

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

35 El compuesto a base de sultona, por ejemplo, puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,3-propano-sultona (PS), 1,4-butano-sultona, etano-sultona, 1,3-propeno-sultona (PRS), 1,4-butenosultona y 1-metil-1,3-propeno-sultona.

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

40 El compuesto a base de fosfato, por ejemplo, puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en difluoro(bisoxalato)fosfato de litio, difluorofosfato de litio, fosfato de tetrametil-trimetilsililo, fosfito de trimetilsililo, fosfato de tris(2,2,2-trifluoroetilo) y fosfito de tris(trifluoroetilo).

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

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

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

55 El compuesto a base de sal de litio es un compuesto diferente de la sal de litio incluida en la disolución de electrolito no acuoso, en el que el compuesto a base de sal de litio puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en $LiPO_2F_2$, LiODFB, LiBOB (bis(oxalato)borato de litio ($LiB(C_2O_4)_2$)) y $LiBF_4$.

60 Los aditivos pueden usarse como una mezcla de dos o más de los mismos, y pueden incluirse en una cantidad del 0,01 % en peso al 50 % en peso, en particular del 0,01 % en peso al 10 % en peso, y preferiblemente del 0,05 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total del electrolito. Si la cantidad del aditivo es menor del 0,01 % en peso, el efecto de mejorar las propiedades físicas es insignificante, y, si la cantidad del aditivo es mayor del 50 % en peso, existe la posibilidad de que se produzca una reacción secundaria de manera excesiva durante la carga y descarga de la batería debido a la cantidad excesiva del aditivo.

Batería secundaria de litio

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

La batería secundaria de litio según la presente invención incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y un electrolito, y, en este caso, el electrolito es el electrolito según la presente invención. Dado que el electrolito se ha descrito anteriormente, se omitirá una descripción del mismo y a continuación se describirán otros componentes.

(1) Electrodo positivo

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

El material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de intercalar y desintercalar litio de manera reversible, en el que el material activo de electrodo positivo puede incluir específicamente un óxido metálico compuesto de litio que incluye litio y al menos un metal de transición tal como cobalto, manganeso, níquel o aluminio. Específicamente, el óxido metálico compuesto de litio puede incluir un óxido a base de litio-manganeso (por ejemplo, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , etc.), un óxido a base de litio-cobalto (por ejemplo, LiCoO_2 , etc.), un óxido a base de litio-níquel (por ejemplo, LiNiO_2 , etc.), un óxido a base de litio-níquel-manganeso (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (donde $0 < y < 1$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ (donde $0 < z < 2$), un óxido a base de litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-y_1}\text{Co}_{y_1}\text{O}_2$ (donde $0 < y_1 < 1$), un óxido a base de 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 $0 < z_1 < 2$)), un óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r)\text{O}_2$ (donde $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r < 1$ y $p+q+r=1$) 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 $p_1+q_1+r_2=2$)), o un 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, donde $0 < p_2 < 1$, $0 < q_2 < 1$, $0 < r_3 < 1$, $0 < s_2 < 1$ y $p_2+q_2+r_3+s_2=1$), y puede incluirse uno cualquiera de los mismos o un compuesto de dos o más de los mismos.

Específicamente, el óxido metálico compuesto de litio puede ser un óxido a base de litio-níquel-cobalto-manganeso representado por la fórmula 3 a continuación.

[Fórmula 3]



En la [Fórmula 3], M^1 es un elemento dopante sustituido por sitios de metales de transición y puede incluir al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en tungsteno (W), cobre (Cu), hierro (Fe), vanadio (V), cromo (Cr), titanio (Ti), zirconio (Zr), zinc (Zn), aluminio (Al), indio (In), tántalo (Ta), itrio (Y), lantano (La), estroncio (Sr), galio (Ga), escandio (Sc), gadolinio (Gd), samario (Sm), calcio (Ca), cerio (Ce), niobio (Nb), magnesio (Mg), boro (B) y molibdeno (Mo).

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

x representa una razón atómica de litio con respecto a metales de transición totales en el óxido a base de litio-níquel-cobalto-manganeso, en el que x puede estar en un intervalo de 0,8 a 1,2, por ejemplo, de 1 a 1,2.

y representa una razón atómica de níquel entre los metales de transición en el óxido a base de litio-níquel-cobalto-manganeso, en el que y está en un intervalo de 0,3 o más a menos de 1, preferiblemente de 0,5 a menos de 1, y más preferiblemente de 0,6 a 0,98.

z representa una razón atómica de cobalto entre los metales de transición en el óxido a base de litio-níquel-cobalto-manganeso, en el que z está en un intervalo de más de 0 a menos de 0,7, preferiblemente de 0,01 o más a menos de 0,5, y más preferiblemente de 0,01 o más a menos de 0,4.

w representa una razón atómica de manganeso entre los metales de transición en el óxido a base de litio-níquel-cobalto-manganeso, en el que w está en un intervalo de más de 0 a menos de 0,7, preferiblemente de 0,01 o más a menos de 0,5, y más preferiblemente de 0,01 o más a menos de 0,4.

v representa una razón atómica del elemento dopante M^1 dopado en los sitios de metales de transición en el óxido a base de litio-níquel-cobalto-manganeso, en el que v puede estar en un intervalo de 0 a 0,2, por ejemplo, de 0 a 0,1. En el caso de que se añada el elemento dopante M^1 , existe el efecto de mejorar la estabilidad estructural del óxido a base de litio-níquel-cobalto-manganeso, pero dado que puede reducirse la capacidad cuando se aumenta la cantidad del elemento dopante, es deseable que el elemento dopante se incluya en una razón atómica de 0,2 o menos.

p representa una razón atómica del elemento A sustituido por los sitios de oxígeno, en el que p puede estar en un intervalo de 0 a 0,2, por ejemplo, de 0 a 0,1.

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

10 El material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 98 % en peso, por ejemplo, del 85 % en peso al 98 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo. Cuando el material activo de electrodo positivo se incluye en una cantidad dentro del intervalo anterior, pueden presentarse características de capacidad excelentes.

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

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

25 El agente conductor puede incluirse en una cantidad del 0,1 % en peso al 10 % en peso, por ejemplo, del 0,1 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.

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

30 Ejemplos específicos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVDF-co-HFP), poli(alcohol vinílico), poli(acrilonitrilo), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno (SBR), un caucho fluorado, o diversos copolímeros de los mismos, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos. El aglutinante puede incluirse en una cantidad del 0,1 % en peso al 15 % en peso, por ejemplo, del 0,1 % en peso al 10 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo.

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

50 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 se trata en superficie con uno de carbono, níquel, titanio, plata, o similares. Además, el colector de electrodo positivo puede tener normalmente un grosor de 3 μm a 500 μm , y pueden formarse irregularidades microscópicas sobre la superficie del colector para mejorar la adhesión del material de electrodo positivo. El colector de electrodo positivo, por ejemplo, puede usarse en diversas formas tales como la de una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de material textil no tejido, y similares.

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

(2) Electrodo negativo

65 A continuación, se describirá un electrodo negativo.

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

5 Como material activo de electrodo negativo, pueden usarse diversos materiales activos de electrodo negativo usados en la técnica, por ejemplo, un material activo de electrodo negativo a base de carbono, un material activo de electrodo negativo a base de silicio o metal de litio.

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

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

El material activo de electrodo negativo a base de silicio puede incluir diversos materiales activos de electrodo negativo a base de silicio usados en la técnica, por ejemplo, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en silicio metálico (Si), óxido de silicio (SiO_x , donde $0 < x < 2$), carburo de silicio (SiC) y una aleación de Si-Y (donde Y es un elemento seleccionado del grupo que consiste en metal alcalino, metal alcalinotérreo, un elemento del grupo 13, un elemento del grupo 14, metal de transición, un elemento de tierras raras y una combinación de los mismos, y no es Si). Como elemento Y puede usarse Mg, Ca, Sr, bario (Ba), radio (Ra), Sc, Y, Ti, Zr, hafnio (Hf), rutherfordio (Rf), V, Nb, Ta, dubidio (Db), Cr, Mo, W, seaborgio (Sg), tecnecio (Tc), renio (Re), bohrio (Bh), Fe, plomo (Pb), rutenio (Ru), osmio (Os), hasio (Hs), rodio (Rh), iridio (Ir), paladio (Pd), platino (Pt), Cu, plata (Ag), oro (Au), Zn, cadmio (Cd), B, Al, Ga, estaño (Sn), In, germanio (Ge), fósforo (P), arsénico (As), antimonio (Sb), bismuto (Bi), S, selenio (Se), telurio (Te), polonio (Po), o una combinación de los mismos.

En particular, en la presente invención, el electrodo negativo puede ser un electrodo negativo de metal de litio que usa metal de litio como material activo de electrodo negativo, o un electrodo negativo que incluye el material activo de electrodo negativo a base de silicio. Dado que el electrolito de la presente invención incluye el disolvente a base de flúor, puede formarse una interfase de electrolito sólido (SEI) estable sobre la superficie del electrodo negativo de metal de litio o el electrodo negativo usando el material activo de electrodo negativo a base de silicio en comparación con un electrolito que usa otros tipos de disolventes orgánicos, y, por consiguiente, es más efectivo para mejorar las características de vida útil y estabilidad de la batería.

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

A continuación, 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 10 % en peso o menos, por ejemplo, el 5 % en peso o menos basado en el peso total de la capa de material activo 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 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 zinc y fibras cortas de titanato de potasio; óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno.

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 0,1 % en peso al 10 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo negativo. Ejemplos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno, un caucho de nitrilo-butadieno, un caucho fluorado, y diversos copolímeros de los mismos.

El electrodo negativo puede prepararse mediante un método de preparación de un electrodo negativo que se conoce

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

10 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 se trata en superficie con uno de carbono, níquel, titanio, plata o similar, y una aleación de aluminio-cadmio. El colector de electrodo negativo normalmente puede tener un grosor de 3 μm a 500 μm y, de manera similar al colector de electrodo positivo, pueden formarse irregularidades microscópicas en la superficie del colector para mejorar la adhesión del material activo de electrodo negativo. El colector de electrodo negativo, por ejemplo, puede usarse en diversas formas tales como la de una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de material textil no tejido y similares.

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

25 (3) Separador

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

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

35 Específicamente, 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 tenga 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 vidrio de alto punto de fusión o fibras de poli(tereftalato de etileno). 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 única capa o de múltiples capas.

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

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

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

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

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

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

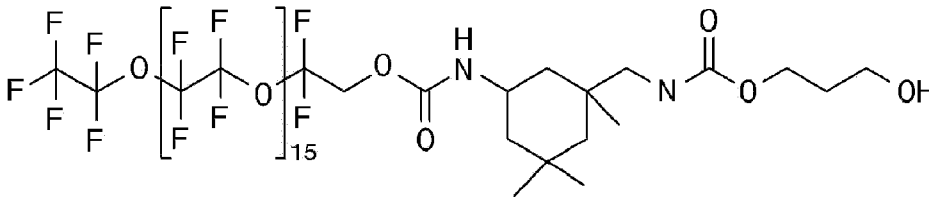
Ejemplos

Ejemplo 1

(Preparación del electrolito no acuoso)

5 Se disolvió LiFSI en un disolvente orgánico no acuoso, en el que se mezclaron carbonato de metil-2,2,2-trifluoroetilo (F3-EMC), 1,1,2,2-tetrafluoroetil-2,2,2-trifluoroetil éter y carbonato de fluoroetileno (FEC) en una razón en volumen de 6:2:2, de manera que la concentración de LiFSI fue 1,0 M, y se añadieron el 1 % en peso de carbonato de vinileno y el 5 % en peso de un compuesto a base de flúor representado por la siguiente fórmula 1-1-a para preparar un electrolito.

[Fórmula 1-1-a]



15 (Preparación del electrodo positivo)

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

25 (Preparación de la batería secundaria)

Después de preparar un conjunto de electrodos apilando secuencialmente el electrodo positivo preparado mediante el método descrito anteriormente, un separador de polietileno y un electrodo negativo de metal de litio, el conjunto de electrodos se colocó en una carcasa de batería secundaria de tipo bolsa, y se inyectaron electrolitos no acuosos preparados anteriormente en la misma para preparar una batería secundaria de litio.

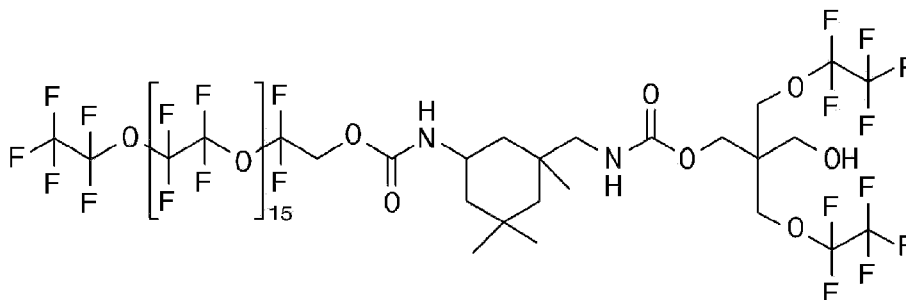
Ejemplo 2

35 Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que se usó un disolvente orgánico no acuoso, en el que se mezclaron carbonato de metil-2,2,2-trifluoroetilo (F3-EMC), 1,1,2,2-tetrafluoroetil 2,2,3,3-tetrafluoropropil éter y carbonato de fluoroetileno (FEC) en una razón en volumen de 6:2:2, durante la preparación de un electrolito.

Ejemplo 3

40 Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que se usó un compuesto de la siguiente fórmula 1-2-a en lugar del compuesto de fórmula 1-1-a durante la preparación de un electrolito.

45 [Fórmula 1-2-1]



Ejemplo 4

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 2 excepto en que se usó el compuesto de fórmula 1-2-a en lugar del compuesto de fórmula 1-1-a durante la preparación de un electrolito.

5 Ejemplo 5

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que se usó un disolvente orgánico no acuoso, en el que se mezclaron carbonato de fluoroetileno (FEC), carbonato de etileno y carbonato de etilo y metilo en una razón en volumen de 1:2:7, durante la preparación de un electrolito.

10

Ejemplo comparativo 1

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que se preparó un electrolito disolviendo LiPF_6 en un disolvente orgánico no acuoso, en el que se mezclaron carbonato de fluoroetileno (FEC), carbonato de etileno y carbonato de etilo y metilo en una razón en volumen de 0,4:2,6:7, de manera que la concentración de LiPF_6 fue de 1,0 M, y añadiendo el 1 % en peso de carbonato de vinileno.

15

Ejemplo comparativo 2

20 Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que no se añadió el compuesto de fórmula 1-1-a durante la preparación de un electrolito.

Ejemplo experimental 1: Evaluación de las características de vida útil a alta temperatura

25 Se cargó cada una de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 5 y en los ejemplos comparativos 1 y 2 a 0,7 C hasta 4,2 V en condiciones de corriente constante/tensión constante (CC/CV) a 45 °C y luego se descargó a CC de 0,5 C hasta 3 V, que se estableció como un ciclo, y se realizaron 800 ciclos de la carga y descarga para medir la retención de capacidad. La retención de capacidad se calculó según la siguiente ecuación (1), y los resultados de medición se enumeran en la [tabla 1] a continuación.

30

Ecuación (1): Retención de capacidad (%) = (capacidad de descarga después de 800 ciclos / capacidad de descarga después de un ciclo) x 100

[Tabla 1]

35

	Retención de capacidad (%)
Ejemplo 1	90
Ejemplo 2	86
Ejemplo 3	89
Ejemplo 4	84
Ejemplo 5	81
Ejemplo comparativo 1	79
Ejemplo comparativo 2	64

40 En referencia a la [Tabla 1], puede confirmarse que las baterías secundarias de los ejemplos 1 a 5 que usan el electrolito que incluye el disolvente orgánico a base de flúor y el compuesto a base de flúor representado por la [Fórmula 1] tenían mejores características de vida útil a alta temperatura que las baterías secundarias de los ejemplos comparativos 1 y 2 sin usar el compuesto a base de flúor.

Ejemplo experimental 2: Evaluación de prueba en caja caliente

45 Tres de cada una de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 y 2 se cargaron completamente hasta un estado de carga (SOC) del 100 % (2000 mAh) en una condición de tensión de 4,2 V. Después, las baterías secundarias completamente cargadas se colocaron en una cámara a 25 °C, la temperatura se aumentó hasta 150 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y luego la temperatura se mantuvo a 150 °C durante aproximadamente 60 minutos. Después de exponer cada batería secundaria de litio a altas temperaturas en las condiciones de temperatura descritas anteriormente, se confirmó si la batería se encendía o no.

50

En el caso de que ninguna de tres baterías se encendiera, se indicó como "Pasa", y en el caso de que más de una batería se encendiera, se indicó como "Fallo".

55

[Tabla 2]

	Presencia de encendido
Ejemplo 1	Pasa
Ejemplo 2	Pasa
Ejemplo 3	Pasa
Ejemplo 4	Pasa
Ejemplo 5	Pasa
Ejemplo comparativo 1	Fallo
Ejemplo comparativo 2	Fallo

5 En referencia a la [tabla 2], puede confirmarse que las baterías secundarias de los ejemplos 1 a 5 que usan el electrolito que incluye el disolvente orgánico a base de flúor y el compuesto a base de flúor representado por la [Fórmula 1] tenían mejor estabilidad térmica que las baterías secundarias de los ejemplos comparativos 1 y 2 sin usar el compuesto a base de flúor.

Ejemplo experimental 3: Evaluación de la adhesión de electrodos

10 Después de realizar un procedimiento de activación en cada una de las baterías secundarias preparadas según los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 y 2, se separó el conjunto de electrodos de cada batería secundaria. Luego, se midió la adhesión de electrodos de cada conjunto de electrodos según la norma ASTM D638 (muestras de tipo V) a una velocidad de 5 mm por minuto a 25 °C y una humedad relativa de aproximadamente el 30 % usando el instrumento Lloyd LR-10K. Los resultados de las mediciones se presentan en la [Tabla 3] a continuación.

15 [Table 3]

	Adhesión de electrodos [MPa]
Ejemplo 1	3,8
Ejemplo 2	4,2
Ejemplo 3	3,6
Ejemplo 4	6,2
Ejemplo 5	2,9
Ejemplo comparativo 1	1,7
Ejemplo comparativo 2	0,4

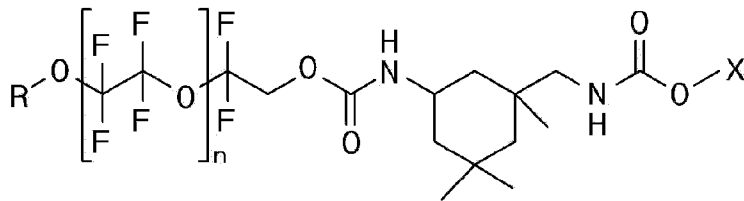
20 En referencia a la [Tabla 3], puede confirmarse que los ejemplos 1 a 5 que usan el electrolito que incluye el disolvente orgánico a base de flúor y el compuesto a base de flúor representado por la [Fórmula 1] tenían mejor adhesión de electrodos que los ejemplos comparativos 1 y 2.

REIVINDICACIONES

1. Electrolito para una batería secundaria de litio, comprendiendo el electrolito:

- 5 una sal de litio;
 un disolvente no acuoso que contiene un disolvente orgánico a base de flúor; y
 un compuesto a base de flúor representado por la fórmula 1

10 [Fórmula 1]



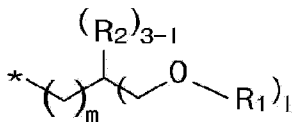
15 en el que, en la fórmula 1,

n es un número entero de 1 a 300,

20 R es hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alquilo sustituido con halógeno que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y

X es un grupo funcional representado por la fórmula 2

25 [Fórmula 2]



en el que, en la fórmula 2,

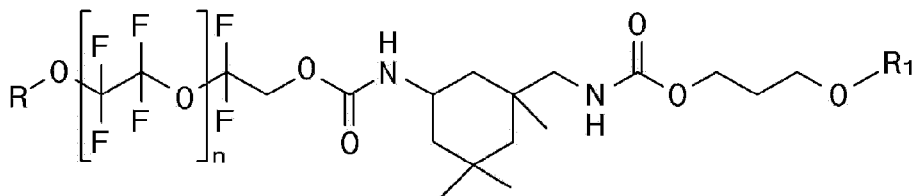
30 m es un número entero de 0 a 4,

l es un número entero de 1 a 3,

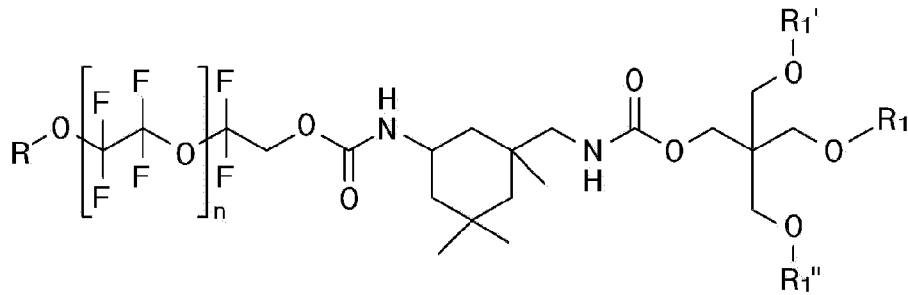
35 R₁ y R₂ son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alquilo sustituido con halógeno que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y, cuando están presentes dos o más de R₁ y R₂, cada uno de R₁ y R₂ es igual o diferente.

2. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el compuesto a base de flúor representado por la fórmula 1 comprende un compuesto representado por la fórmula 1-1 o un compuesto representado por la fórmula 1-2

40 [Fórmula 1-1]



45 [Fórmula 1-2]



en el que, en la fórmula 1-1 y en la fórmula 1-2,

5 n es un número entero de 1 a 300,

R es hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alquilo sustituido con halógeno que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y

10 R₁, R₁' y R₁'' son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alquilo sustituido con halógeno que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

3. 15 Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el compuesto a base de flúor representado por la fórmula 1 está incluido en una cantidad del 0,001 % en peso al 30 % en peso basado en el peso total del electrolito.

4. 20 Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el disolvente orgánico a base de flúor comprende carbonato de fluoroetileno (FEC), carbonato de difluoroetileno (DFEC), carbonato de fluorodimetilo (F-DMC), carbonato de fluoroetilmetilo (FEMC), 2,2-bis(trifluorometil)-1,3-dioxolano (TFDOL), carbonato de metil-2,2,2-trifluoroetileno (F3-EMC), fosfito de trifluoroetileno (TFEPi), fosfato de trifluoroetileno (TFEPa), 1,1,2,2-tetrafluoroetil-2,2,2-trifluoroetil éter, 1,1,2,2-tetrafluoroetil-2,2,3,3,-tetrafluoropropil éter, monofluorobenceno (FB), difluorobenceno, trifluorobenceno, tetrafluorobenceno, pentafluorobenceno, hexafluorobenceno, 1,1,2,2-tetrafluoro-3-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)propano, difluoroacetato de metilo, difluoroacetato de etilo, acetato de difluoroetileno, o una mezcla de los mismos.

5. 25 Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el disolvente orgánico a base de flúor comprende carbonato de fluoroetileno (FEC), carbonato de metil-2,2,2-trifluoroetileno (F3-EMC), 1,1,2,2-tetrafluoroetil-2,2,2-trifluoroetil éter, 1,1,2,2-tetrafluoroetil-2,2,3,3,-tetrafluoropropil éter, o una mezcla de los mismos.

6. 30 Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el disolvente orgánico a base de flúor está incluido en una cantidad de 5 partes en peso a 100 partes en peso basado en 100 partes en peso del disolvente no acuoso.

7. 35 Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el disolvente no acuoso comprende además un disolvente orgánico que no es a base de flúor.

8. 40 Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 7, en el que el disolvente orgánico que no es a base de flúor está incluido en una cantidad de 95 partes en peso o menos basado en 100 partes en peso del disolvente no acuoso.

9. 45 Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, que comprende además al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un líquido iónico, un compuesto a base de carbonato cíclico, un compuesto a base de carbonato sustituido con halógeno, un compuesto a base de sulfona, un compuesto a base de sulfato, un compuesto a base de fosfato, un compuesto a base de borato, un compuesto a base de nitrilo, un compuesto a base de benceno, un compuesto a base de amina, un compuesto a base de silano y un compuesto a base de sal de litio.

10. 50 Batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1.

11. 55 Batería secundaria de litio según la reivindicación 10, en la que el electrodo negativo es un electrodo negativo de metal de litio o un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo a base de silicio.