

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 557**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.03.2022** **PCT/KR2022/003683**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.10.2022** **WO22211320**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2022** **E 22781440 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2024** **EP 4131550**

54 Título: **Aditivos de electrolito para batería secundaria, electrolito no acuoso para batería secundaria que comprende los mismos y batería secundaria**

30 Prioridad:

31.03.2021 KR 20210042033

14.03.2022 KR 20220031713

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

06.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

OH, JEONG WOO;
LEE, CHUL HAENG y
PARK, SUNG GUK

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 985 557 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

Aditivos de electrolito para batería secundaria, electrolito no acuoso para batería secundaria que comprende los mismos y batería secundaria

Campo técnico

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica prioridad de las solicitudes de patente coreana n.ºs 10-2021-0042033, presentada el 31 de marzo de 2021 y 10-2022-0031713, presentada el 14 de marzo de 2022.

Campo técnico

La presente invención se refiere a un aditivo de disolución de electrolito para una batería secundaria, 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 más particularmente, a un aditivo de disolución de electrolito para una batería secundaria que tiene un excelente efecto de eliminación de un producto de descomposición generado a partir de una sal de litio, 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.

Antecedentes de la técnica

A medida que aumenta gradualmente la dependencia de la energía eléctrica en la sociedad moderna, la generación de energía renovable, que puede aumentar la producción sin provocar problemas ambientales, ha surgido como un sistema de generación de electricidad de nueva generación.

Con respecto a la energía renovable, puesto que presenta características de generación de electricidad intermitente, un dispositivo de almacenamiento de electricidad de gran capacidad es indispensable para suministrar electricidad de manera estable. Una batería de iones de litio es en el foco como dispositivo que presenta la mayor densidad de energía que se comercializa actualmente entre dispositivos de almacenamiento de electricidad.

La batería de iones de litio está compuesta por un electrodo positivo formado por un óxido de metal de transición que contiene litio, un electrodo negativo capaz de almacenar el litio, una disolución de electrolito que incluye un disolvente orgánico no acuoso que contiene una sal de litio, y un separador.

En la batería de iones de litio, se usa principalmente LiPF_6 como sal de litio representativa para obtener características adecuadas de la batería. Sin embargo, puesto que el LiPF_6 es muy vulnerable al calor, genera un ácido de Lewis, tal como PF_5 , mientras que se descompone térmicamente cuando la batería se expone a altas temperaturas. Un material de ácido de Lewis de este tipo no sólo provoca una reacción de descomposición del disolvente orgánico no acuoso tal como carbonato de etileno, sino que también degrada una película, tal como una interfase de electrolito sólido (SEI), formada sobre una superficie del electrodo para provocar una descomposición adicional de la disolución de electrolito, un aumento de la resistencia y la disolución del metal de transición del electrodo positivo.

Además, los iones de metal de transición disueltos se convierten en una causa de aumento de la resistencia del electrodo positivo mientras se vuelven a depositar sobre el electrodo positivo y, en cambio, los iones de metal de transición disueltos provocan la autodescarga del electrodo negativo al transferirse al electrodo negativo a través de la disolución de electrolito y luego electrodepositarse sobre el electrodo negativo, y se convierten en una causa de aumento de la resistencia y degradación de la vida útil debido al consumo adicional de iones de litio provocado por la destrucción y regeneración de la interfase de electrolito sólido (SEI).

Por tanto, para suprimir un comportamiento de degradación de la batería cuando la batería se expone a altas temperaturas, existe un interés creciente en un método capaz de mantener la capacidad de pasivación de la SEI mientras se eliminan subproductos tales como HF y PF_5 formados por la descomposición térmica de la sal de litio.

Descripción de la invención

Problema técnico

Un aspecto de la presente invención proporciona un aditivo de disolución de electrolito para una batería secundaria que puede eliminar un producto de descomposición generado a partir de una sal de litio y puede lograr simultáneamente un efecto de refuerzo de interfase de electrolito sólido (SEI).

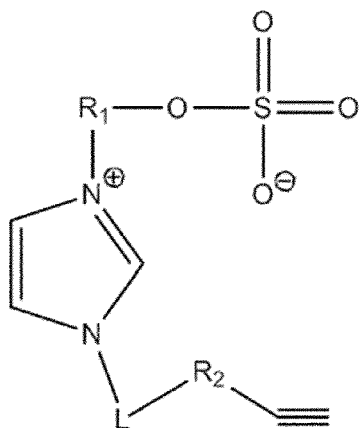
Otro aspecto de la presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, que puede lograr estabilidad a alta temperatura y características de ciclo a alta temperatura

incluyendo el aditivo de disolución de electrolito para una batería secundaria, y una batería secundaria de litio que incluye la misma.

Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un aditivo de disolución de electrolito para una batería secundaria que incluye un compuesto representado por la fórmula 1.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1,

R₁ y R₂ son cada uno independientemente un grupo alquileo no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y

L es un enlace directo, -O-, -COO-, -RO- o -R'COO-, en los que R y R' son cada uno independientemente un grupo alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

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

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio, que comprende:

un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo;

un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo;

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

la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención.

Efectos ventajosos

El compuesto representado por la fórmula 1, que se incluye como el aditivo de disolución de electrolito no acuoso de la presente invención, es un compuesto con una estructura zwitteriónica, como una molécula neutra que tiene restos aniónicos y catiónicos en una estructura molecular, en la que puede mejorar adicionalmente la conductividad iónica de la disolución de electrolito no acuoso por la estructura zwitteriónica. Particularmente, con respecto al compuesto representado por la fórmula 1, puesto que un átomo de nitrógeno del resto catiónico en la estructura molecular actúa como base de Lewis, puede eliminar de manera efectiva un ácido de Lewis generado como el producto de descomposición de la sal de litio. Además, un grupo sulfato (-SO₄), como el resto aniónico del compuesto representado por la fórmula 1, puede formar una película estable sobre la superficie del electrodo positivo o el electrodo negativo.

Por tanto, puesto que la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención forma la película estable sobre la superficie del electrodo positivo o el electrodo negativo incluyendo el compuesto representado por la fórmula 1 como aditivo, puede suprimir de manera efectiva la disolución del metal de transición del electrodo positivo y puede eliminar simultáneamente subproductos, que se generan por la descomposición térmica de la sal de litio, para reducir la degradación de la interfase de electrolito sólido (SEI) y, por tanto, puede suprimirse un aumento de la resistencia inicial y puede lograrse una batería secundaria de litio que

tiene una durabilidad a alta temperatura mejorada, tales como características de almacenamiento a alta temperatura y características de ciclo a alta temperatura.

Modo para llevar a cabo la invención

En primer lugar, antes de describir la presente invención, se entenderá que las expresiones o términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no se interpretarán como el significado definido en los diccionarios de uso común, y se entenderá además que las expresiones o términos deben interpretarse como que tienen un significado que concuerda con su significado en el contexto de la técnica relevante y la idea técnica de la invención, basándose en el principio de que un inventor puede definir adecuadamente el significado de las expresiones o términos para explicar mejor la invención.

Los términos usados en la presente memoria descriptiva se usan para describir simplemente realizaciones a modo de ejemplo, pero no pretenden limitar la invención. Los términos de una forma en singular pueden incluir formas en plural a menos que se haga referencia a lo contrario.

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

En la presente memoria descriptiva, la expresión "%" indica % en peso a menos que se indique explícitamente de otro modo.

Antes de describir la presente invención, las expresiones "a" y "b" en la descripción de "a a b átomos de carbono" en la memoria descriptiva indican cada una el número de átomos de carbono incluidos en un grupo funcional específico. Es decir, el grupo funcional puede incluir de "a" a "b" átomos de carbono.

Además, a menos que se defina de otro modo en la memoria descriptiva, la expresión "sustitución" indica que al menos un hidrógeno unido a carbono se sustituye por un elemento distinto de hidrógeno, por ejemplo, un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono o un elemento de flúor.

En la presente memoria descriptiva, puede calcularse una "diferencia en el potencial de reducción frente a litio entre aditivos" usando el siguiente método.

Por ejemplo, después de que se disuelve LiPF_6 en un disolvente orgánico no acuoso, en el que se mezclan carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilo y metilo (EMC) en una razón en volumen de 30:70, de tal manera la concentración del LiPF_6 es de 1,0 M, se prepara una disolución de electrolito no acuoso añadiendo el 0,5 % en peso del aditivo de disolución de electrolito para una batería secundaria de la presente invención. Entonces, se apilan un electrodo negativo preparado recubriendo un colector de electrodo negativo (Cu) con grafito, un separador de polietileno poroso, y metal de litio (metal de Li), como electrodo positivo, y se inyecta la disolución de electrolito no acuoso preparada anteriormente para ensamblar una celda de apilamiento de 2 Ah. Luego, se obtiene una curva diferencial de capacidad-tensión diferenciando una curva de capacidad-tensión durante un proceso de carga a corriente constante que se obtiene mientras se carga la celda en condiciones de 0,1 CC (corriente constante), y una tensión, a la que aparece un pico de reducción identificado a partir de la curva, se define como potencial de reducción del aditivo de disolución de electrolito para una batería secundaria de la presente invención. Posteriormente, después de prepararse una celda de la misma manera que anteriormente, excepto que se prepara una disolución de electrolito no acuoso incluyendo otros aditivos en lugar del aditivo de disolución de electrolito para una batería secundaria de la presente invención, se obtiene una curva diferencial de capacidad-tensión, y una tensión, a la que aparece un pico de reducción identificado a partir de la curva, se define como potencial de reducción de los otros aditivos. Finalmente, se usaron otros aditivos, en los que el valor absoluto de una diferencia en el potencial de reducción entre los otros aditivos y el aditivo de disolución de electrolito de la presente invención se incluyó en un intervalo de 0,0 V a 2,2 V, como otros aditivos en la presente invención.

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

En general, con respecto a una batería secundaria de litio, pueden garantizarse las características de almacenamiento a alta temperatura formando una película que tiene capacidad de pasivación sobre superficies de un electrodo positivo y un electrodo negativo mientras que una disolución de electrolito no acuoso se descompone durante la carga y descarga iniciales. Sin embargo, la película puede degradarse por un material de ácido de Lewis, tal como HF y PF_5 , formados por la descomposición térmica de una sal de litio (LiPF_6 , etc.) usada ampliamente en una batería de iones de litio. Es decir, puesto que aumenta la resistencia superficial del electrodo debido a un cambio en la estructura de la superficie si se produce la disolución de elementos de metal de transición del electrodo positivo por ataque del material de ácido de Lewis y se reduce la capacidad teórica a medida que se pierden los elementos metálicos, como centros redox, puede reducirse la capacidad. Además, puesto que los iones de metales de transición así disueltos se electrodepositan sobre el electrodo negativo reaccionando en un intervalo de potencial

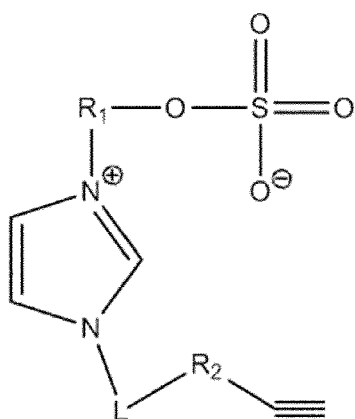
de reducción intenso no solamente para consumir electrones, sino que también destruyen la película cuando se electrodeposita para exponer la superficie del electrodo negativo, puede producirse una reacción de descomposición de disolución de electrolito no acuoso adicional. Como resultado, la capacidad de una celda puede reducirse de manera continua mientras que aumentan la resistencia del electrodo negativo y la capacidad irreversible.

Por tanto, la presente invención tiene como objetivo proporcionar un aditivo que tenga excelentes efectos de eliminación de un producto de descomposición generado a partir de la sal de litio y reforzar una interfase de electrolito sólido (SEI), y una disolución de electrolito no acuoso y una batería secundaria de litio que incluye la misma.

Aditivo de disolución de electrolito para batería secundaria

En la presente invención, se proporciona un aditivo de disolución de electrolito para una batería secundaria que incluye un compuesto representado por la siguiente fórmula 1.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1,

R₁ y R₂ son cada uno independientemente un grupo alquileo no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y

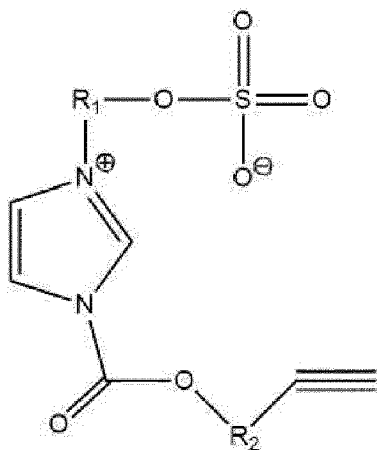
L es un enlace directo, -O-, -COO-, -RO- o -R'COO-, en los que R y R' son cada uno independientemente un grupo alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

Además, en la fórmula 1, R₁ y R₂ son cada uno independientemente un grupo alquileo no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y L es -O-, -COO- o -R'COO-, en los que R' puede ser un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

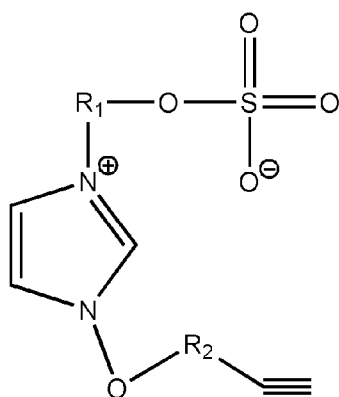
Además, en la fórmula 1, L puede ser -O- o -COO-.

Específicamente, el compuesto representado por la fórmula 1 puede ser al menos uno seleccionado de los compuestos representados por la fórmula 1A o la fórmula 1B a continuación.

[Fórmula 1A]



[Fórmula 1B]

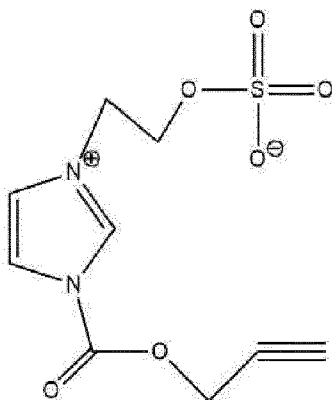


En la fórmula 1A o 1B,

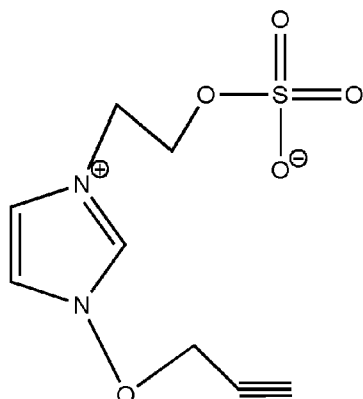
R₁ y R₂ son cada uno independientemente un grupo alquileo no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

Preferiblemente, el compuesto representado por la fórmula 1 puede ser un compuesto representado por la fórmula 1A-1 o la fórmula 1B-1 a continuación.

[Fórmula 1A-1]



[Fórmula 1B-1]

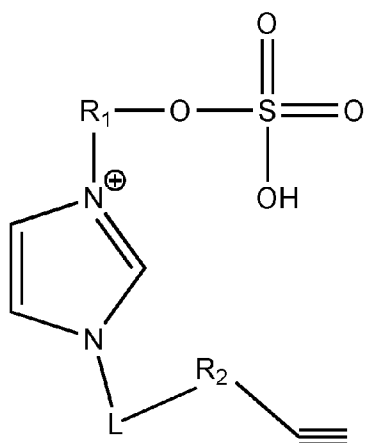


- 5 Particularmente, puesto que el compuesto representado por la fórmula 1A-1 incluye un grupo carbonato en su estructura, tiene una mejor capacidad de transferencia de iones de Li. Por tanto, el compuesto representado por la fórmula 1A-1 es más preferible que el compuesto representado por la fórmula 1B-1, en cuanto a mejorar adicionalmente la conductividad iónica de la disolución de electrolito no acuoso.
- 10 El compuesto representado por la fórmula 1 es un compuesto zwitteriónico que tiene tanto restos aniónicos como catiónicos en una estructura molecular, en el que, puesto que un átomo de nitrógeno del resto catiónico actúa como base de Lewis, tiene una alta fuerza de unión con el material de ácido de Lewis generado como el producto de descomposición de la sal de litio. Por tanto, puede eliminar fácilmente un subproducto que provoca la degradación de la batería secundaria a altas temperaturas, por ejemplo, el producto de descomposición generado por la
- 15 descomposición térmica de la sal de litio. Además, un material a base de átomos de nitrógeno (N) puede formar una película a base de átomos (SEI) de nitrógeno (N) sobre la superficie del electrodo negativo mientras se descompone electroquímicamente de manera reductora. La película a base de átomos de nitrógeno (N) tiene una característica de que no se descompone fácilmente y se mantiene cuando la batería se expone a altas temperaturas. Por tanto, con respecto a la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención que incluye el compuesto
- 20 representado por la fórmula 1, puesto que se proporciona la característica, de que no se descompone la SEI y se mantiene de manera estable sobre la superficie del electrodo negativo, puede controlarse una reacción de reducción del electrodo negativo de metales de transición adicionales debido a la descomposición de la SEI y puede impedirse la electrodeposición del metal de transición disuelto sobre el electrodo negativo durante el almacenamiento a alta temperatura.
- 25 Además, puesto que el compuesto representado por la fórmula 1 incluye un grupo funcional propargilo fácilmente reducible como grupo terminal, puede formar una película de pasivación con durabilidad mejorada mientras se descompone de manera reductora sobre la superficie del electrodo negativo. Es decir, puesto que puede formarse una película estable en una interfase entre un electrolito y el electrodo positivo y el electrodo negativo, puede
- 30 garantizarse la estabilidad suprimiendo una reacción secundaria mientras se usa un material activo de electrodo positivo de alto contenido de níquel y, por tanto, es eficaz para mejorar la durabilidad a alta temperatura y una vida útil larga, así como el rendimiento inicial de la batería secundaria de litio.
- 35 Con respecto a un elemento de níquel (Ni) incluido en el electrodo positivo formado por un óxido metálico compuesto de litio, existe en forma de un ion de níquel estable (Ni^{2+}) antes de la carga y descarga, y cambia a un ion Ni^{3+} o ion Ni^{4+} ya que aumenta el número de oxidación después de la carga y descarga. A diferencia del ion Ni^{2+} estable, se produce una reacción secundaria en la que el ion Ni^{3+} o ion Ni^{4+} se reduce al ion Ni^{2+} , mientras que se produce una rápida desorción de oxígeno debido a la inestabilidad. Puesto que el oxígeno desorbido reacciona con la disolución de electrolito para cambiar las propiedades superficiales del electrodo o aumentar la impedancia de transferencia de
- 40 carga de la superficie del electrodo para reducir la capacidad o la capacidad a alta tasa, existe un problema en cuanto a que se reduce la densidad de energía. Este fenómeno se intensifica adicionalmente en una superficie de un electrodo positivo con alto contenido de Ni. Por tanto, es muy importante formar una película estable capaz de impedir una reacción secundaria con la disolución de electrolito sobre la superficie del electrodo positivo con alto contenido de Ni durante la preparación de la batería secundaria y proporcionar estabilidad superficial. El compuesto
- 45 representado por la fórmula 1, que se usa como aditivo de disolución de electrolito en la presente invención, puede formar una película estable de un tipo sulfonato de alquilo que contiene litio sobre las superficies del electrodo positivo y el electrodo negativo mediante la unión con iones de litio contenidos en la sal de litio. Por tanto, puesto que es posible reducir la reacción secundaria impidiendo un contacto del oxígeno o Ni^{4+} desorbido con la disolución de electrolito y suprimir de manera efectiva la disolución del metal de transición del electrodo positivo, puede
- 50 mejorarse la reducción de la capacidad o la capacidad a alta tasa de la batería secundaria.

Tal como se ha descrito anteriormente, en un caso en el que el compuesto de fórmula 1 se usa como aditivo, puede formarse una película más robusta sobre las superficies del electrodo positivo y el electrodo negativo, puede adicionalmente mejorarse un efecto de supresión de la disolución del metal de transición del electrodo positivo a alta temperatura en consecuencia, y puede mejorarse el rendimiento de ciclo y almacenamiento a alta temperatura mitigando la autodescarga de la batería secundaria.

Un grupo sulfato (SO_4^-), que es uno de los grupos terminales del compuesto representado por la fórmula 1, es un sustituyente que se une fácilmente a un hidrógeno. Por tanto, una parte del compuesto representado por la fórmula 1 puede existir en forma de un compuesto representado por la siguiente fórmula 2 en la disolución de electrolito no acuoso.

[Fórmula 2]



En la fórmula 2,

R_1 , R_2 y L son tal como se definen en la fórmula 1.

Disolución de electrolito no acuoso

Además, una disolución de electrolito no acuoso según una realización de la presente invención incluye el aditivo de disolución de electrolito que incluye el compuesto representado por la fórmula 1.

La disolución de electrolito no acuoso puede incluir además una sal de litio, un disolvente orgánico y, opcionalmente, un compuesto, en el que el valor absoluto de una diferencia en el potencial de reducción frente a litio entre el compuesto y el compuesto representado por la fórmula 1 está en un intervalo de 0,0 V a 2,2 V, como otros aditivos.

(1) Aditivo de disolución de electrolito para batería secundaria

La disolución de electrolito no acuoso de la presente invención incluye el aditivo de disolución de electrolito para una batería secundaria que incluye el compuesto representado por la fórmula 1 y, puesto que una descripción del mismo se solapa con la descrita anteriormente, se omitirá la descripción del mismo.

Considerando un efecto de formación de una película estable sobre la superficie del electrodo y un efecto de eliminación de un producto de descomposición térmica de la sal de litio, el aditivo de disolución de electrolito para una batería secundaria puede estar presente en una cantidad del 0,05 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

Si la cantidad del aditivo de disolución de electrolito para una batería secundaria incluida está dentro del intervalo anterior, puede suprimirse de manera efectiva la disolución del metal de transición de un material activo de electrodo positivo a altas temperaturas formando una película robusta sobre la superficie del electrodo positivo mientras se reducen desventajas, tales como la reacción secundaria debida al aditivo, una reducción de la capacidad y un aumento de la resistencia, tanto como sea posible, y puede lograrse una excelente durabilidad a alta temperatura mediante la eliminación efectiva del producto de descomposición térmica de la sal de litio.

Es decir, si la cantidad del aditivo de disolución de electrolito para una batería secundaria es del 0,05 % en peso o más, puede mantenerse el efecto de eliminación del producto de descomposición térmica de la sal de litio aunque se aumente el tiempo de funcionamiento, y puede mejorarse adicionalmente el efecto de supresión de la disolución del metal de transición formando una película estable sobre la superficie del electrodo. Además, si la cantidad del aditivo

de disolución de electrolito para una batería secundaria es del 5 % en peso o menos, puede impedirse una reacción secundaria debida a la cantidad algo grande del aditivo.

- 5 Específicamente, el aditivo de disolución de electrolito para una batería secundaria puede estar presente en una cantidad del 0,05 % en peso al 5 % en peso, más preferiblemente en cantidades del 0,05 % en peso al 4 % en peso, del 0,1 % en peso al 3 % en peso, por ejemplo, del 0,5 % en peso al 3 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

(2) Sal de litio

- 10 Puede usarse cualquier sal de litio usada normalmente en una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio como la sal de litio 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^- , $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$, AlCl_4^- , AlO_2^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , CH_3CO_2^- , CF_3CO_2^- , ASF_6^- , SbF_6^- , CH_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BCl_4O_8^- , $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$, $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$, $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, y SCN^- como anión.

- 15 Específicamente, la sal de litio puede incluir un único material seleccionado del grupo que consiste en LiCl , LiBr , LiI , LiBF_4 , LiClO_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiAlCl_4 , LiAlO_4 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCH_3CO_2 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiCH_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (bis(fluorosulfonil)imiduro de litio, LiFSI), $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ (bis(perfluoroetanosulfonil)imiduro de litio LiBETI) y $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (bis(trifluorometanosulfonil)imiduro de litio, LiTFSI) o una mezcla de dos o más de los mismos. Además de ellos, puede usarse una sal de litio usada normalmente en una disolución de electrolito de una batería secundaria de litio sin limitación.

- 25 La sal de litio puede cambiarse apropiadamente en un intervalo utilizable normalmente, pero puede incluirse en una concentración de 0,8 M a 4,0 M, por ejemplo, de 1,0 M a 3,0 M en la disolución de electrolito para obtener un efecto óptimo de formación de una película para impedir la corrosión de la superficie del electrodo.

- 30 En un caso en el que la concentración de la sal de litio satisface el intervalo anterior, pueden mejorarse las características de salida a baja temperatura y las características de ciclo durante el almacenamiento a alta temperatura mejorando la movilidad de los iones de litio, y puede controlarse la viscosidad de la disolución de electrolito no acuoso de modo que puede lograrse una capacidad de impregnación óptima.

(3) Disolvente orgánico no acuoso

- 35 Además, se describirá un disolvente orgánico no acuoso de la siguiente manera.

- 40 Pueden usarse diversos disolventes orgánicos usados normalmente en una disolución de electrolito no acuoso como disolvente orgánico no acuoso sin limitación, en la que el tipo del disolvente orgánico no acuoso no está limitado siempre que el disolvente orgánico no acuoso pueda minimizar la descomposición debida a una reacción de oxidación durante la carga y descarga de la batería secundaria y pueda presentar las características deseadas con el aditivo.

- 45 Específicamente, el disolvente orgánico no acuoso puede incluir un disolvente orgánico a base de carbonato cíclico, un disolvente orgánico a base de carbonato lineal o un disolvente orgánico mixto de los mismos.

- 50 El disolvente orgánico a base de carbonato cíclico es un disolvente orgánico altamente viscoso que disocia bien la sal de litio en una disolución de electrolito no acuoso debido a la alta permitividad, en el que los ejemplos específicos del mismo pueden ser al menos un disolvente orgánico no acuoso 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.

- 55 El disolvente orgánico a base de carbonato lineal es un disolvente orgánico que tiene baja viscosidad y baja permitividad, en el que los ejemplos típicos del mismo pueden ser al menos un disolvente orgánico no acuoso seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo, carbonato de etilo y metilo (EMC), carbonato de metilo y propilo, y carbonato de etilo y propilo, y el disolvente orgánico a base de carbonato lineal puede incluir específicamente carbonato de etilo y metilo (EMC).

- 60 El disolvente orgánico no acuoso de carbonato cíclico y el disolvente orgánico no acuoso de carbonato lineal pueden mezclarse y usarse como el disolvente orgánico no acuoso de la presente invención y, en este caso, el disolvente orgánico no acuoso de carbonato cíclico y el disolvente orgánico no acuoso de carbonato lineal pueden usarse mezclándose en una razón en volumen de 10:90 a 50:50, por ejemplo, de 20:80 a 30:70.

Además, para preparar una disolución de electrolito que tenga alta conductividad iónica, el disolvente orgánico no acuoso puede incluir además un disolvente orgánico no acuoso a base de éster lineal y/o un disolvente orgánico no acuoso a base de éster cíclico con un bajo punto de fusión y alta estabilidad a altas temperaturas.

- 5 Como ejemplo representativo, el disolvente orgánico no acuoso a base de éster lineal puede incluir al menos un disolvente orgánico no acuoso 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.

- 10 Además, el disolvente orgánico no acuoso basado en éster cíclico puede incluir al menos un disolvente orgánico no acuoso seleccionado del grupo que consiste en γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, σ -valerolactona, y ε -caprolactona.

- 15 El resto excluyendo otros componentes, excluyendo el disolvente orgánico no acuoso en la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención, por ejemplo, el aditivo de disolución de electrolito para una batería secundaria de la presente invención, la sal de litio, y otros aditivos pueden ser todos el disolvente orgánico no acuoso a menos que se indique lo contrario.

(4) Otros aditivos

- 20 Además, la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención puede incluir además otros aditivos para poder formar una película más estable sobre la superficie del electrodo positivo debido a un efecto sinérgico con el compuesto representado por la fórmula 1.

- 25 Los otros aditivos pueden incluir un compuesto en el que el valor absoluto de una diferencia en el potencial de reducción frente a litio entre el compuesto y el compuesto representado por la fórmula 1 está en un intervalo de 0,0 V a 2,2 V, en particular de 0,0 V a 2,0 V. Es decir, debido a la diferencia en el potencial de reducción entre el compuesto representado por la fórmula 1 de la presente invención y los otros aditivos, pueden reforzarse adicionalmente las propiedades de estabilidad térmica y transferencia iónica de la película cambiando los componentes de SEI o interfase cátodo-electrolito (CEI). Con respecto a un compuesto en el que el valor absoluto de la diferencia en el potencial de reducción frente a litio entre el compuesto y el compuesto representado por la fórmula 1 es mayor de 2,2 V, ya que no participa en una reacción de formación de SEI inicial al reaccionar más allá de una región de reacción de descomposición del disolvente, puede provocar un aumento del volumen de la celda durante el almacenamiento a alta temperatura.

- 35 Por tanto, los otros aditivos de la presente invención pueden incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto a base de carbonato no sustituido o sustituido con halógeno, un compuesto a base de sulfona, un compuesto a base de sulfato, un compuesto a base de fosfato o a base de fosfito, un compuesto a base de borato, un compuesto a base de nitrilo, un compuesto a base de amina, un compuesto a base de silano, y un compuesto a base de sal de litio, excepto por un inhibidor de sobrecarga que incluye un grupo benceno, tal como monofluorobenceno, en el que el valor absoluto de la diferencia en el potencial de reducción frente a litio es mayor de 2,2 V, y puede incluir más específicamente un compuesto a base de carbonato no sustituido o sustituido con halógeno.

- 45 Ejemplos típicos del compuesto a base de carbonato no sustituido o sustituido con halógeno pueden ser carbonato de vinileno (VC), carbonato de viniltileno, o carbonato de fluoroetileno (FEC).

El compuesto a base de sulfona puede ser al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,3-propano-sulfona (PS), 1,4-butano-sulfona, etano-sulfona, y 1,3-propeno-sulfona (PRS).

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

- 55 El compuesto a base de fosfato o a base de fosfito puede ser al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en difluoro(bisoxalato)fosfato de litio, difluorofosfato de litio, fosfito de tris(trimetilsililo) y fosfato de tris(2,2,2-trifluoroetileno).

El compuesto a base de borato puede ser borato de tetrafenilo, oxaldifluoroborato de litio (LiODFB), o bisoxalatoborato de litio (LiB(C₂O₄)₂; LiBOB).

- 60 El compuesto a base de nitrilo, por ejemplo, puede ser al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en succinonitrilo, adiponitrilo, acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, valeronitrilo, caprilonitrilo, heptanonitrilo, ciclopentano-carbonitrilo, ciclohexano-carbonitrilo, 2-fluorobenzonitrilo, 4-fluorobenzonitrilo, difluorobenzonitrilo, trifluorobenzonitrilo, fenilacetnitrilo, 2-fluorofenilacetnitrilo, y 4-fluorofenilacetnitrilo.

- 65 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 la que el compuesto a base de sal de litio puede incluir LiPO₂F₂ o LiBF₄.

Pueden mezclarse y usarse dos o más compuestos como los otros aditivos, y los otros aditivos pueden estar presentes en una cantidad del 0,01 % en peso al 10 % en peso, particularmente del 0,05 % en peso al 7 % en peso, y preferiblemente del 0,1 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

Si la cantidad de los otros aditivos incluidos está dentro del intervalo anterior, puede obtenerse un efecto de mejora de las características de salida a baja temperatura, las características de almacenamiento a alta temperatura, y las características de duración a alta temperatura de la batería secundaria, y puede impedirse una reacción secundaria de la batería debida a la cantidad excesiva de los aditivos. Además, puede impedirse que se forme un material sin reaccionar en la disolución de electrolito a temperatura ambiente o que los otros aditivos puedan estar presentes en forma de precipitados debido a la descomposición insuficiente de los otros aditivos a alta temperatura.

Batería secundaria de litio

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

La batería secundaria de litio según la presente invención incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y una disolución de electrolito no acuoso y, en este caso, la disolución de electrolito no acuoso es la disolución de electrolito no acuoso según la presente invención. Puesto que la disolución de electrolito no acuoso se ha descrito anteriormente, se omitirá su descripción y se describirán a continuación 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 seleccionado del grupo que consiste en níquel (Ni), cobalto (Co), manganeso (Mn), hierro (Fe), y aluminio (Al), y puede incluir particularmente un óxido metálico compuesto de litio con alto contenido de níquel (Ni) en el que el contenido de Ni es alto a 0,55 o más.

Con respecto al óxido metálico compuesto de litio que tiene un alto contenido de Ni, a pesar de la ventaja de ser capaz de lograr una batería de alta capacidad, tiene la desventaja de que los cationes Ni^{2+} se disuelven del electrodo positivo en la disolución de electrolito, los cationes Ni^{2+} reaccionan con una película de pasivación (SEI) del electrodo negativo para descomponer la SEI y, como resultado, puesto que una porción del material activo de electrodo negativo se expone a la disolución de electrolito para provocar una reacción secundaria, se degradan las características de capacidad y duración y aumenta la resistencia. Además, con respecto al material activo de electrodo positivo con alto contenido de Ni, puede intensificarse la disolución del metal de transición mediante la aceleración del colapso estructural del electrodo positivo debido a la exposición a alta temperatura, y puede acelerarse particularmente cuando está presente HF en la disolución de electrolito.

Por tanto, para resolver este problema, la batería secundaria de litio de la presente invención se caracteriza porque emplea la disolución de electrolito no acuoso que contiene el compuesto representado por la fórmula 1 como aditivo. Es decir, debido al aditivo incluido en la disolución de electrolito no acuoso, no sólo puede lograrse la estabilización de la película sobre la superficie del electrodo positivo, sino que también puede eliminarse un ácido de Lewis en la disolución de electrolito no acuoso para impedir la degradación de la película y puede lograrse un efecto de reducción de la resistencia mediante la interacción con los cationes Ni^{2+} disueltos en la disolución de electrolito para estabilizarlos. Por tanto, puede impedirse la degradación de la durabilidad a alta temperatura, la capacidad a alta temperatura, y las características de duración de la batería secundaria de litio.

Ejemplos típicos del óxido metálico compuesto de litio pueden ser $Li(Ni_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2})O_2$, $Li(Ni_{0,7}Mn_{0,2}Co_{0,1})O_2$, $Li(Ni_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1})O_2$, $Li[Ni_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}]O_2$, $Li[Ni_{0,86}Mn_{0,07}Co_{0,05}Al_{0,02}]O_2$ o $Li(Ni_{0,9}Mn_{0,05}Co_{0,05})O_2$.

Además, adicionalmente al óxido metálico compuesto de litio descrito anteriormente, el material activo de electrodo positivo puede incluir además óxido a base de litio y manganeso (por ejemplo, $LiMnO_2$, Li_2O_4 , etc.) óxido a base de litio y cobalto (por ejemplo, $LiCoO_2$, etc.) óxido a base de litio y níquel (por ejemplo, $LiNiO_2$, etc.) óxido a base de litio, níquel y manganeso (por ejemplo, $LiNi_{1-Y}Mn_YO_2$ (donde $0 < Y < 1$), $LiMn_{2-Z}Ni_ZO_4$ (donde $0 < Z < 2$)), óxido a base de litio, níquel y cobalto (por ejemplo, $LiNi_{1-Y_1}Co_{Y_1}O_2$ (donde $0 < Y_1 < 1$)), óxido a base de litio, manganeso y cobalto (por ejemplo, $LiCo_{1-Y_2}Mn_{Y_2}O_2$ (donde $0 < Y_2 < 1$), $LiMn_{2-Z_1}Co_{Z_1}O_4$ (donde $0 < Z_1 < 2$)), óxido a base de litio, níquel, manganeso y cobalto (por ejemplo, $Li(Ni_pCo_qMn_r)O_2$ (donde $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r < 1$ y $p+q+r=1$) o $Li(Ni_{p_1}Co_{q_1}Mn_{r_2})O_4$ (donde $0 < p_1 < 2$, $0 < q_1 < 2$, $0 < r_2 < 2$ y $p_1+q_1+r_2=2$), u óxido de litio, níquel, cobalto y metal de transición (M) (por ejemplo, $Li(Ni_{p_2}Co_{q_2}Mn_{r_3}M_{s_2})O_2$ (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 la que $0 < p_2 < 1$, $0 < q_2 < 1$, $0 < r_3 < 1$, $0 < s_2 < 1$ y $p_2 + q_2 + r_3 + s_2 = 1$).

5 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 a 98 % en peso basado en el peso total de la capa de material activo de electrodo positivo. Cuando el material activo de electrodo positivo está presente en una cantidad dentro del intervalo anterior, pueden mostrarse excelentes características de capacidad.

10 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 electrónica adecuada sin provocar cambios químicos adversos en la batería. Ejemplos específicos del agente conductor pueden ser un material conductor, tal como: polvo de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno (o negro de Denka), negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara o negro térmico; polvo de grafito tal como grafito natural con una estructura cristalina bien desarrollada, grafito artificial, o grafito; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras de metal; polvo conductor tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio, y polvo de níquel; 15 fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; o pueden usarse derivados de polifenileno, y uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos.

20 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.

25 Como ejemplo del aglutinante, puede usarse uno cualquiera de un aglutinante a base de resina de flúor que incluye poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) o politetrafluoroetileno (PTFE); un aglutinante a base de caucho que incluye un caucho de estireno-butadieno (SBR), un caucho de acrilonitrilo-butadieno, o un caucho de estireno-isopreno; un aglutinante a base de celulosa que incluye carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa o celulosa regenerada; un aglutinante a base de polialcohol que incluye poli(alcohol vinílico); un aglutinante a base de poliolefina que incluye polietileno o polipropileno; un aglutinante a base de poliimida; un aglutinante a base de poliéster; y un aglutinante a base de silano o una mezcla de dos o más de los mismos.

30 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.

El electrodo positivo de la presente invención tal como se ha descrito anteriormente puede prepararse mediante un método de preparación de un electrodo positivo que es conocido en la técnica. Por ejemplo, el electrodo positivo puede prepararse mediante un método en el que un colector de electrodo positivo se recubre 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 para formar una capa de material activo, o un método en el que la capa de material activo de electrodo positivo se cuele sobre un soporte independiente y una película separada del soporte luego se lamina sobre el colector de electrodo positivo.

45 El colector de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería y, por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, o aluminio o acero inoxidable que esté tratado en superficie con uno de carbono, níquel, titanio, plata, o similar. Además, el colector de electrodo positivo puede tener normalmente un grosor de 3 μm a 500 μm , y pueden formarse irregularidades microscópicas en la superficie del colector para mejorar la adhesión del material de electrodo positivo. El colector de electrodo positivo, por ejemplo, puede usarse en diversas conformaciones 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.

50 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. Una cantidad del disolvente usado puede ser suficiente si puede ajustarse una mezcla de material de electrodo positivo para tener una viscosidad apropiada considerando el grosor de recubrimiento de la mezcla de material de electrodo positivo, el rendimiento de fabricación y la trabajabilidad, y no está particularmente limitada.

60 (2) Electrodo negativo

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 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 una mezcla de los mismos como material activo de electrodo negativo.

10 Según una realización, el material activo de electrodo negativo puede incluir un material activo de electrodo negativo a base de carbono y, 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; carbono pirolítico, fibra de carbono a base de brea mesofásica, micropérlas de mesocarbono, breas mesofásicas, carbono sinterizado a alta temperatura tal como coques derivados de brea de alquitrán de petróleo o carbón, carbono blando, y carbono duro. La conformación del material activo de electrodo negativo a base de carbono no está particularmente limitada, y pueden usarse materiales de diversas conformaciones, tales como una conformación irregular, conformación plana, conformación en escamas, conformación esférica, o conformación fibrosa.

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

25 Según otra realización, el material activo de electrodo negativo puede incluir un material activo de electrodo negativo a base de carbono y un material activo de electrodo negativo a base de silicio.

Los ejemplos específicos del material activo de electrodo negativo a base de carbono son los mismos que se han descrito anteriormente.

30 El material activo de electrodo negativo a base de silicio, por ejemplo, puede incluir 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). El elemento Y puede seleccionarse del grupo que consiste en Mg, calcio (Ca), estroncio (Sr), bario (Ba), radio (Ra), escandio (Sc), itrio (Y), Ti, zirconio (Zr), hafnio (Hf), rutherfordio (Rf), V, niobio (Nb), Ta, dubnio (Db), Cr, Mo, wolframio (W), seaborgio (Sg), tecnecio (Tc), renio (Re), bohrio (Bh), Fe, plomo (Pb), rutenio (Ru), osmio (Os), hasio (Hs), rodio (Rh), iridio (Ir), paladio (Pd), platino (Pt), cobre (Cu), plata (Ag), oro (Au), zinc (Zn), cadmio (Cd), boro (B), Al, galio (Ga), estaño (Sn), indio (In), germanio (Ge), fósforo (P), arsénico (As), antimonio (Sb), bismuto (Bi), azufre (S), selenio (Se), telurio (Te), polonio (Po), y una combinación de los mismos.

45 Puesto que el material activo de electrodo negativo a base de silicio tiene mayores características de capacidad que el material activo de electrodo negativo a base de carbono, pueden obtenerse mejores características de capacidad cuando se incluye además el material activo de electrodo negativo a base de silicio. Sin embargo, con respecto a un electrodo negativo que incluye el material activo de electrodo negativo a base de silicio, contiene más componentes ricos en oxígeno (O) (ricos en O) en la SEI que un electrodo negativo de grafito, y la SEI que contiene los componentes ricos en O tiende a descomponerse más fácilmente cuando un ácido de Lewis, tal como HF o PF_5 , está presente en la disolución de electrolito. Por tanto, con respecto al electrodo negativo que incluye el material activo de electrodo negativo a base de silicio, existe la necesidad de suprimir la formación del ácido de Lewis, tal como HF y PF_5 , en la disolución de electrolito o retirar (o eliminar) el ácido de Lewis formado con el fin de mantener de manera estable la SEI. Puesto que la disolución de electrolito no acuoso según la presente invención incluye el aditivo de disolución de electrolito capaz de formar una película estable sobre el electrodo positivo y el electrodo negativo, puede suprimir de manera efectiva la descomposición de la SEI cuando se usa el electrodo negativo que incluye el material activo de electrodo negativo a base de silicio.

55 Una razón de mezclado del material activo de electrodo negativo a base de silicio con respecto al material activo de electrodo negativo a base de carbono puede estar en un intervalo de 3:97 a 99:1, por ejemplo, de 5:95 a 15:85, como razón en peso. En un caso en el que la razón de mezclado del material activo de electrodo negativo a base de silicio con respecto al material activo de electrodo negativo a base de carbono satisface el intervalo anterior, puesto que se suprime una expansión de volumen del material activo de electrodo negativo a base de silicio mientras se mejoran las características de capacidad, puede garantizarse un excelente rendimiento de ciclo.

60 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 un caso en el que la cantidad del material activo de electrodo negativo satisface el intervalo anterior, pueden obtenerse excelentes características de capacidad y propiedades electroquímicas.

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: polvo de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno (o negro de Denka), negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara o negro térmico; polvo de grafito tal como grafito natural con una estructura cristalina bien desarrollada, grafito artificial, o grafito; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras metálicas; polvo conductor tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas 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 comúnmente 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 un aglutinante a base de resina de flúor que incluye poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) o politetrafluoroetileno (PTFE); un aglutinante a base de caucho que incluye un caucho de estireno-butadieno (SBR), un caucho de acrilonitrilo-butadieno, o un caucho de estireno-isopreno; un aglutinante a base de celulosa que incluye carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, o celulosa regenerada; un aglutinante a base de polialcohol que incluye poli(alcohol vinílico); un aglutinante a base de poliolefina que incluye polietileno o polipropileno; un aglutinante a base de poliimida; un aglutinante a base de poliéster; y un aglutinante a base de silano.

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 negativo.

El electrodo negativo puede prepararse mediante un método de preparación de un electrodo negativo que se conoce 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 opcionalmente el aglutinante y el agente conductor en un disolvente, se lamina y se seca para formar una capa de material activo de electrodo negativo, o puede prepararse mediante colada de la capa de material activo de electrodo negativo sobre un soporte independiente y luego laminación de una película separada del soporte sobre el colector de electrodo negativo.

El colector de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería y, por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, cobre o acero inoxidable que esté tratado en superficie con uno de carbono, níquel, titanio, plata, o similar, o una aleación de aluminio-cadmio. Además, el colector de electrodo negativo puede tener normalmente 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 conformaciones 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.

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. Una cantidad del disolvente usado puede ser suficiente si puede ajustarse la suspensión de electrodo negativo para tener una viscosidad apropiada considerando el grosor de recubrimiento de la mezcla de material de electrodo negativo, el rendimiento de fabricación, y la trabajabilidad, y no está particularmente limitado.

(3) Separador

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

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

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 tiene dos o más capas de los mismos. Además, puede usarse un material textil no tejido, poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado por fibras de 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 opcionalmente el separador que tiene una estructura de una única capa o multicapa.

La batería secundaria de litio según la presente invención tal como se ha descrito anteriormente puede usarse adecuadamente en dispositivos portátiles, tales como teléfonos móviles, ordenadores portátiles, y cámaras digitales, y coches eléctricos tales como un vehículo híbrido eléctrico (VHE).

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

El módulo de batería o el bloque de baterías puede usarse como fuente de alimentación de al menos un dispositivo de tamaño medio y grande de una herramienta eléctrica; coches eléctricos que incluyen un vehículo eléctrico (VE), un vehículo híbrido eléctrico (VHE) y un vehículo híbrido eléctrico enchufable (VHEE); o un sistema de almacenamiento de electricidad.

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

La batería secundaria de litio según la presente invención puede no sólo 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 medio y grande que incluye una pluralidad de celdas de batería.

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

Ejemplos

Ejemplo 1

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso)

Se disolvió LiPF_6 en 99 g de un disolvente orgánico no acuoso, en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilo y metilo (EMC) en una razón en volumen de 30:70, de tal manera que la concentración del LiPF_6 era de 1,0 M, y se preparó una disolución de electrolito no acuoso añadiendo 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1A-1 como aditivo y 0,5 g de carbonato de vinileno (valor absoluto de la diferencia en el potencial de reducción frente a litio entre el carbonato de vinileno y el compuesto de fórmula 1A-1: 0,7 V) como otros aditivos (véase la tabla 1 a continuación).

(Preparación de electrodo positivo)

Se añadieron un óxido de litio, níquel, manganeso y aluminio ($\text{Li}(\text{Ni}_{0,86}\text{Mn}_{0,07}\text{Co}_{0,05}\text{Al}_{0,02})\text{O}_2$) como partículas de 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, en una razón en peso de 90:5:5 para preparar una suspensión de material activo de electrodo positivo (contenido de sólidos del 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, se secó y luego se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo.

(Preparación de electrodo negativo)

Se añadieron un material activo de electrodo negativo (grafito artificial: SiO = razón en peso de 94,5:5,5), PVDF como aglutinante, y negro de carbono, como agente conductor, a NMP, como disolvente, a una razón en peso de 95:2:3 para preparar una suspensión de material activo de electrodo negativo (contenido de sólidos: el 70 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo negativo de 90 μm de grosor (película delgada de Cu) con la suspensión de material activo de electrodo negativo, se secó y luego se prensó con rodillo para preparar un electrodo negativo.

(Preparación de batería secundaria)

Después de que se preparó un conjunto de electrodos mediante un método convencional de apilar secuencialmente una película porosa de polietileno con el electrodo positivo y el electrodo negativo preparados mediante los métodos descritos anteriormente, se puso el conjunto de electrodos en una carcasa de batería secundaria de tipo bolsa, y se inyectó la disolución de electrolito no acuoso preparada anteriormente en la misma para preparar una batería secundaria de litio.

Ejemplo 2

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se disolvió LiPF_6 en 98,5 g de un disolvente orgánico no acuoso, en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilo y metilo (EMC) en una razón en volumen de 30:70, de tal manera que la concentración del LiPF_6 era de 1,0 M, y se preparó una disolución de electrolito no acuoso añadiendo 1,0 g del compuesto representado por la fórmula 1A-1 como aditivo y 0,5 g de carbonato de vinileno (valor absoluto de la diferencia en el potencial de reducción frente a litio entre el carbonato de vinileno y el compuesto de fórmula 1A-1: 0,7 V) como otros aditivos (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo 3.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se disolvió LiPF_6 en 96,5 g de un disolvente orgánico no acuoso, en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilo y metilo (EMC) en una razón en volumen de 30:70, de tal manera que la concentración del LiPF_6 era de 1,0 M, y se preparó una disolución de electrolito no acuoso añadiendo 3,0 g del compuesto representado por la fórmula 1A-1 como aditivo y 0,5 g de carbonato de vinileno (valor absoluto de la diferencia en el potencial de reducción frente a litio entre el carbonato de vinileno y el compuesto de fórmula 1A-1: 0,7 V) como otros aditivos (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo 4.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se disolvió LiPF_6 en 94,5 g de un disolvente orgánico no acuoso, en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilo y metilo (EMC) en una razón en volumen de 30:70, de tal manera que la concentración del LiPF_6 era de 1,0 M, y se preparó una disolución de electrolito no acuoso añadiendo 5,0 g del compuesto representado por la fórmula 1A-1 como aditivo y 0,5 g de carbonato de vinileno (valor absoluto de la diferencia en el potencial de reducción frente a litio entre el carbonato de vinileno y el compuesto de fórmula 1A-1: 0,7 V) como otros aditivos (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo 5.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se disolvió LiPF_6 en 99,5 g de un disolvente orgánico no acuoso, en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilo y metilo (EMC) en una razón en volumen de 30:70, de tal manera que la concentración del LiPF_6 era de 1,0 M, y se preparó una disolución de electrolito no acuoso añadiendo 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1A-1 como aditivo (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo 6.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se preparó una disolución de electrolito no acuoso añadiendo el compuesto representado por la fórmula 1B-1, en lugar del compuesto representado por la fórmula 1A-1 (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo 7.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se disolvió LiPF_6 en 99 g de un disolvente orgánico no acuoso, en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilo y metilo (EMC) en una razón en volumen de 30:70, de tal manera que la concentración del LiPF_6 era de 1,0 M, y se preparó una disolución de electrolito no acuoso añadiendo 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1A-1 como aditivo y 0,5 g de monofluorobenceno (valor absoluto de la diferencia en el potencial de reducción frente a litio entre el fluorobenceno y el compuesto de fórmula 1A-1: 2,2 V) como otros aditivos (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo comparativo 1.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que, después de que se disolvió LiPF_6 en 99,5 g de un disolvente orgánico no acuoso, en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilo y metilo (EMC) en una razón en volumen de 30:70, de tal manera que la concentración del LiPF_6 era de 1,0 M, no se incluyó el aditivo de disolución de electrolito de la presente invención, y se preparó una disolución de electrolito no acuoso añadiendo 0,5 g de carbonato de vinileno como otros aditivos (véase la tabla 1 a continuación).

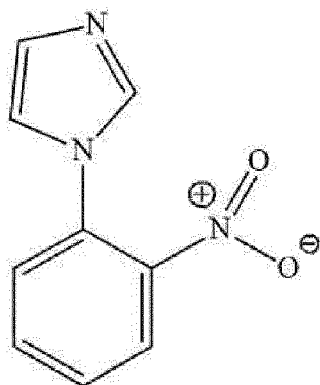
Ejemplo comparativo 2.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se disolvió LiPF_6 en 99,5 g de un disolvente orgánico no acuoso, en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilo y

metilo (EMC) en una razón en volumen de 30:70, de tal manera que la concentración del LiPF_6 era de 1,0 M, y se preparó una disolución de electrolito no acuoso añadiendo 0,5 g de un compuesto representado por la siguiente fórmula 3 como aditivo (véase la tabla 1 a continuación).

Con respecto a un compuesto, en el que un grupo fenilo está unido a un elemento de nitrógeno, tal como un compuesto representado por la siguiente fórmula 3, incluso si es un compuesto zwitteriónico de una estructura de imidazol que tiene una estructura similar a la del compuesto de la presente invención, se forma una SEI a base de nitrofenilo, en la que, puesto que la SEI tiene una mayor energía de unión con iones de litio que una SEI a base de sulfonato, pueden deteriorarse las propiedades de transferencia de iones de litio y, por tanto, un efecto de mejora de la durabilidad de la batería, tal como el aumento de la resistencia inicial y la disminución de la retención de capacidad, puede ser insignificante.

[Fórmula 3]



Tal compuesto es un compuesto zwitteriónico en una estructura de imidazol en la que la estructura es similar al compuesto de la presente invención. Sin embargo, debido a que un grupo fenilo está unido a un elemento de nitrógeno, se forma una SEI a base de nitrofenilo. Tal SEI a base de nitrofenilo tiene una mayor energía de unión con iones de litio que una SEI a base de sulfonato, y pueden deteriorarse las propiedades de transferencia de iones de litio y, por tanto, un efecto de mejora de la durabilidad de la batería, tal como el aumento de resistencia inicial y la disminución de la retención de capacidad puede ser insignificante.

Ejemplo comparativo 3.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se disolvió LiPF_6 en 99 g de un disolvente orgánico no acuoso, en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilo y metilo (EMC) en una razón en volumen de 30:70, de tal manera que la concentración del LiPF_6 era de 1,0 M, y se preparó una disolución de electrolito no acuoso añadiendo 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 3 como aditivo y 0,5 g de carbonato de vinileno (valor absoluto de la diferencia en el potencial de reducción frente a litio entre el carbonato de vinileno y el compuesto de fórmula 3: 0,7 V) como otros aditivos (véase la tabla 1 a continuación).

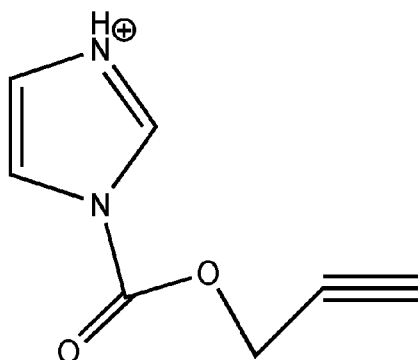
Ejemplo comparativo 4.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se disolvió LiPF_6 en 94,5 g de un disolvente orgánico no acuoso, en el que se mezclaron carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilo y metilo (EMC) en una razón en volumen de 30:70, de tal manera que la concentración del LiPF_6 era de 1,0 M, y se preparó una disolución de electrolito no acuoso añadiendo 5,0 g del compuesto representado por la fórmula 3 como aditivo y 0,5 g de carbonato de vinileno (valor absoluto de la diferencia en el potencial de reducción frente a litio entre el carbonato de vinileno y el compuesto de fórmula 3: 0,7 V) como otros aditivos (véase la tabla 1 a continuación).

Ejemplo comparativo 5.

Se preparó una batería secundaria de litio de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se preparó una disolución de electrolito no acuoso añadiendo un compuesto representado por la siguiente fórmula 4, en lugar del compuesto representado por la fórmula 1A-1 (véase la tabla 1 a continuación).

[Fórmula 4]



[Tabla 1]

	Aditivo de disolución de electrolito de la presente invención		Otros aditivos		Diferencia en los valores absolutos del potencial de reducción entre el aditivo de disolución de electrolito de la presente invención y los otros aditivos (V)
	Fórmula	Cantidad (g)	Tipo	Cantidad (g)	
Ejemplo 1	1A-1	0,5	VC	0,5	0,7
Ejemplo 2	1A-1	1,0	VC	0,5	0,7
Ejemplo 3	1A-1	3,0	VC	0,5	0,7
Ejemplo 4	1A-1	5,0	VC	0,5	0,7
Ejemplo 5	1A-1	0,5	-	-	-
Ejemplo 6	1B-1	0,5	VC	0,5	0,7
Ejemplo 7	1A-1	0,5	FB	0,5	2,2 V
Ejemplo comparativo 1	-	-	VC	0,5	-
Ejemplo comparativo 2	3	0,5	-	-	-
Ejemplo comparativo 3	3	0,5	VC	0,5	0,7
Ejemplo comparativo 4	3	5,0	VC	0,5	0,7
Ejemplo comparativo 5	4	0,5	VC	0,5	0,7

5 En la tabla 1, las abreviaturas de los compuestos son las siguientes.

VC: carbonato de vinileno

FB: monofluorobenceno

10

Ejemplos experimentales

Ejemplo experimental 1: Evaluación de la resistencia inicial

15 Después de que cada una de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 7 y las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos comparativos 1 a 4 se cargaron a una tasa de 0,33 C hasta 4,2 V en condiciones de corriente constante/tensión constante a temperatura ambiente (25 °C), se descargó cada batería secundaria de litio hasta una DOD (profundidad de descarga) del 50 % para ajustar un estado de carga (SOC) al 50 % y luego se descargó a una tasa de 2,5 C durante 10 segundos, y se midió la resistencia inicial usando un
 20 equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE Solution). Se enumeran los resultados de lo mismo en la tabla 2 a continuación.

[Tabla 2]

	Resistencia inicial
Ejemplo 1	5,31
Ejemplo 2	5,47
Ejemplo 3	5,72
Ejemplo 4	6,01
Ejemplo 5	5,11
Ejemplo 6	5,57
Ejemplo 7	5,32
Ejemplo comparativo 1	6,07
Ejemplo comparativo 2	6,24
Ejemplo comparativo 3	6,28
Ejemplo comparativo 4	7,24
Ejemplo comparativo 5	6,75

5 Haciendo referencia a la tabla 2, puede entenderse que las resistencias iniciales de las baterías secundarias de los ejemplos 1 a 7 de la presente invención fueron de aproximadamente 6,01 mohm o menos.

10 Por el contrario, con respecto a las baterías secundarias de los ejemplos comparativos 2 a 4 que incluían la disolución de electrolito no acuoso que contenía el compuesto representado por la fórmula 3, un compuesto zwitteriónico que tiene una estructura de imidazol, puede entenderse que las resistencias iniciales aumentaron todas en comparación con las de las baterías secundarias de los ejemplos.

15 Además, con respecto a la batería secundaria del ejemplo comparativo 5 que incluía la disolución de electrolito no acuoso que contenía el compuesto representado por la fórmula 4, puede entenderse que aumentó la resistencia inicial en comparación con las de las baterías secundarias de los ejemplos.

15 Ejemplo experimental 2. Evaluación de las características de ciclo a alta temperatura

20 Se definió como un ciclo que cada una de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 7 y los ejemplos comparativos 1 a 5 se cargó a una tasa de 0,33 C hasta 4,2 V en condiciones de corriente constante/tensión constante a 45 °C y luego se descargó a una tasa de 0,33 C en condiciones de corriente constante hasta 3 V, y se midieron la retención de capacidad (%) y la tasa de aumento de resistencia (%) después de realizar 100 ciclos de carga y descarga. Se calculó la retención de capacidad (%) según la ecuación 1 a continuación, y se calculó la tasa de aumento de resistencia (%) según la ecuación 2 a continuación. Se enumeran los resultados de medición en la tabla 3 a continuación.

25 [Ecuación 1]

30 Retención de capacidad (%) = (capacidad de descarga después de 100 ciclos/capacidad de descarga después de 1 ciclo) x 100

30 [Ecuación 2]

35 Tasa de aumento de resistencia (%) = {(resistencia después de 100 ciclos – resistencia después de 1 ciclo)/resistencia después de 1 ciclo} x 100

[Tabla 3]

	Retención de capacidad (%) después de 100 ciclos	Tasa de aumento de resistencia (%) después de 100 ciclos
Ejemplo 1	98,9	1,10
Ejemplo 2	99,0	1,02
Ejemplo 3	99,2	0,94
Ejemplo 4	98,0	1,32
Ejemplo 5	98,6	1,11
Ejemplo 6	95,9	2,67

Ejemplo 7	98,7	1,11
Ejemplo comparativo 1	78,2	34,5
Ejemplo comparativo 2	85,2	15,4
Ejemplo comparativo 3	86,4	13,4
Ejemplo comparativo 4	87,2	12,1
Ejemplo comparativo 5	84,5	16,2

Haciendo referencia a la tabla 3, puede entenderse que las retenciones de capacidad (%) después de 100 ciclos de las baterías secundarias de los ejemplos 1 a 7 de la presente invención fueron de aproximadamente el 95,9 % o más, y las tasas de aumento de resistencia (%) fueron de aproximadamente el 2,67 % o menos.

5 Por el contrario, con respecto a la batería secundaria del ejemplo comparativo 1 que incluía la disolución de electrolito no acuoso sin el compuesto de fórmula 1A-1, las baterías secundarias de los ejemplos comparativos 2 a 4 que incluían las disoluciones de electrolito no acuosas que contenían el compuesto de fórmula 3 en lugar del compuesto de fórmula 1A-1, y la batería secundaria del ejemplo comparativo 5 que incluía la disolución de electrolito no acuoso que contenía el compuesto de fórmula 4, puede entenderse que se degradaron significativamente las retenciones de capacidad (%) y las tasas de aumento de resistencia (%) después de 100 ciclos en comparación con las de las baterías secundarias de los ejemplos 1 a 7.

15 Por otro lado, en el caso de una batería secundaria del ejemplo 7 que incluye un monofluorobenceno en lugar de un carbonato de vinileno como otro aditivo, disminuye la retención de capacidad (%) después de 100 ciclos en una cantidad relativamente pequeña, y aumenta la tasa de aumento de resistencia (%) en una cantidad relativamente pequeña, en comparación con la batería secundaria del ejemplo 1. Tal diferencia puede aumentarse adicionalmente a medida que se repite el ciclo.

20 Ejemplo experimental 3. Evaluación de las características después del almacenamiento a alta temperatura (1)

Después de que cada una de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 7 y las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos comparativos 1 a 5 se cargaron completamente (estado de carga (SOC) del 100 %) a una tasa de 0,33 C hasta 4,2 V y una corriente de corte de 50 mA en condiciones de corriente constante/tensión constante a temperatura ambiente (25 °C) y se descargaron a una tasa de 0,33 C en condiciones de corriente constante a 3 V, se midió la capacidad de descarga antes del almacenamiento a alta temperatura usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE Solution).

30 Luego, después de que se almacenase cada batería secundaria de litio a 60 °C durante 2 semanas, se midió la capacidad después del almacenamiento a alta temperatura para cada batería secundaria de litio, y se calculó a continuación una retención de capacidad a alta temperatura (%) usando la ecuación 3 a continuación. Se enumeran los resultados de lo mismo en la tabla 4 a continuación.

[Ecuación 3]

35 Retención de capacidad (%) = (capacidad de descarga después de almacenamiento a alta temperatura durante 2 semanas/capacidad de descarga antes del almacenamiento a alta temperatura) x 100

40 Ejemplo experimental 4. Evaluación de las características después del almacenamiento a alta temperatura (2)

Después de que cada una de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 7 y las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos comparativos 1 a 5 se cargaron a una tasa de 0,33 C hasta 4,2 V en condiciones de corriente constante/tensión constante a temperatura ambiente (25 °C), se descargó cada batería secundaria de litio hasta una DOD (profundidad de descarga) del 50 % para ajustar un SOC al 50 % y luego se descargó a una tasa de 2,5 C durante 10 segundos, y se midió la resistencia inicial usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE Solution).

50 Luego, después de que se almacenase cada batería secundaria de litio a 60 °C durante 2 semanas, se midió un valor de resistencia de cada batería secundaria de litio y se calculó una tasa de aumento de resistencia (%) usando la ecuación 4 a continuación. Se enumeran los resultados de lo mismo en la tabla 4 a continuación.

[Ecuación 4]

55 Tasa de aumento de resistencia (%) = {(valor de resistencia después de almacenamiento a alta temperatura durante 2 semanas – valor de resistencia antes del almacenamiento a alta temperatura)/valor de resistencia antes del almacenamiento a alta temperatura} x 100

[Tabla 4]

	Capacidad de descarga después de almacenamiento a alta temperatura (%)	Tasa de aumento de resistencia después del almacenamiento a alta temperatura (%)
Ejemplo 1	97,9	3,2
Ejemplo 2	98,1	3,0
Ejemplo 3	98,2	2,6
Ejemplo 4	95,4	5,2
Ejemplo 5	97,4	3,5
Ejemplo 6	94,1	6,3
Ejemplo 7	97,6	3,3
Ejemplo comparativo 1	76,4	32,4
Ejemplo comparativo 2	85,4	6,9
Ejemplo comparativo 3	87,4	6,5
Ejemplo comparativo 4	81,1	8,9
Ejemplo comparativo 5	83,4	7,5

5 Haciendo referencia a la tabla 4, puede entenderse que las retenciones de capacidad (%) después de almacenamiento durante 2 semanas a alta temperatura de las baterías secundarias de los ejemplos 1 a 7 de la presente invención fueron de aproximadamente el 94,1 % o más, y las tasas de aumento de resistencia (%) fueron de aproximadamente el 6,3 % o menos.

10 Por el contrario, con respecto a la batería secundaria del ejemplo comparativo 1 que incluía la disolución de electrolito no acuoso sin el compuesto de fórmula 1A-1, las baterías secundarias de los ejemplos comparativos 2 a 4 que incluían las disoluciones de electrolito no acuosas que contenían el compuesto de fórmula 3 en lugar del compuesto de fórmula 1A-1, y la batería secundaria del ejemplo comparativo 5 que incluía la disolución de electrolito no acuoso que contenía el compuesto de fórmula 4, puede entenderse que se degradaron significativamente las retenciones de capacidad (%) y las tasas de aumento de resistencia (%) después del almacenamiento a alta temperatura en comparación con las de las baterías secundarias de los ejemplos 1 a 7.

20 Por otro lado, en el caso de la batería secundaria del ejemplo 7 que incluye el monofluorobenceno en lugar de carbonato de vinileno como otro aditivo, después del almacenamiento durante 2 semanas a alta temperatura, disminuye la retención de capacidad (%) en una cantidad relativamente pequeña, y aumenta la tasa de aumento de resistencia (%) en una cantidad relativamente pequeña, en comparación con la batería secundaria del ejemplo 1. Tal diferencia puede aumentarse adicionalmente a medida que el tiempo de almacenamiento a alta temperatura se vuelve más largo.

25 Ejemplo experimental 5. Evaluación de la tasa de aumento de volumen después del almacenamiento a alta temperatura

Después de que cada una de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 7 y las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos comparativos 1 a 5 se cargaron a una tasa de 0,33 C hasta 4,2 V en condiciones de corriente constante/tensión constante a temperatura ambiente (25 °C), se descargó cada batería secundaria de litio hasta una DOD (profundidad de descarga) del 50 % para ajustar un SOC al 50 % y se descargó a una tasa de 2,5 C durante 10 segundos, y luego se midió el grosor inicial.

35 Luego, después de que se almacenase cada batería secundaria de litio a 60 °C durante 2 semanas, se midió el grosor (tasa de aumento de volumen (%)) después del almacenamiento a alta temperatura de cada batería secundaria de litio, y se enumeran los resultados de lo mismo en la tabla 5 a continuación.

[Tabla 5]

	Tasa de aumento de volumen (%)
Ejemplo 1	4,5
Ejemplo 2	4,2
Ejemplo 3	3,4
Ejemplo 4	3,2
Ejemplo 5	5,9
Ejemplo 6	6,5
Ejemplo 7	5,7
Ejemplo comparativo 1	25,4
Ejemplo comparativo 2	7,9
Ejemplo comparativo 3	7,2
Ejemplo comparativo 4	7,0
Ejemplo comparativo 5	8,5

Haciendo referencia a la tabla 5, puede entenderse que las tasas de aumento de volumen (%) después del almacenamiento a alta temperatura de las baterías secundarias de los ejemplos 1 a 7 de la presente invención fueron de aproximadamente el 6,5 % o menos.

Por el contrario, con respecto a la batería secundaria del ejemplo comparativo 1 que incluía la disolución de electrolito no acuoso sin el compuesto de fórmula 1A-1, las baterías secundarias de los ejemplos comparativos 2 a 4 que incluían las disoluciones de electrolito no acuosas que contenían el compuesto de fórmula 3 en lugar del compuesto de fórmula 1A-1, y la batería secundaria del ejemplo comparativo 5 que incluía la disolución de electrolito no acuoso que contenía el compuesto de fórmula 4, puede entenderse que aumentaron significativamente las tasas de aumento de volumen (%) después del almacenamiento a alta temperatura en comparación con las de las baterías secundarias de los ejemplos 1 a 7.

Con respecto a la batería secundaria del ejemplo 7 que incluía la disolución de electrolito no acuoso que contenía monofluorobenceno (FB) en lugar de carbonato de vinileno como otro aditivo, las tasas de aumento de volumen (%) después del almacenamiento a alta temperatura fueron de aproximadamente el 5,7 %, en la que puede entenderse que aumentaron las tasas de aumento de volumen (%) después del almacenamiento a alta temperatura en comparación con las de la batería secundaria del ejemplo 1.

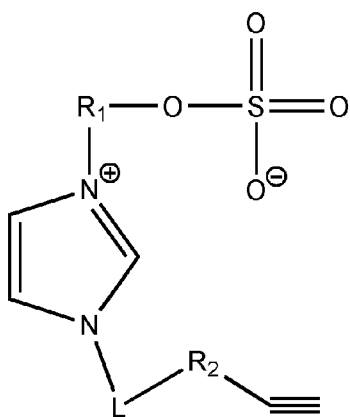
Tal como se mencionó anteriormente, puesto que la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención forma la película estable sobre la superficie del electrodo positivo o el electrodo negativo incluyendo el compuesto representado por la fórmula 1 como aditivo, puede suprimirse de manera efectiva la disolución del metal de transición del electrodo positivo y pueden eliminarse simultáneamente subproductos, que se generan por la descomposición térmica de la sal de litio, para reducir la degradación de la interfase de electrolito sólido (SEI) y, por tanto, puede suprimirse un aumento de la resistencia inicial y puede lograrse una batería secundaria de litio que tiene una durabilidad a alta temperatura mejorada, tal como características de almacenamiento a alta temperatura y características de ciclo a alta temperatura.

REIVINDICACIONES

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

un aditivo de disolución de electrolito que comprende un compuesto representado por la fórmula 1:

[Fórmula 1]



en la que, en la fórmula 1,

R_1 y R_2 son cada uno independientemente un grupo alquileo no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y

L es un enlace directo, -O-, -COO-, -RO- o -R'COO-,

en la que R y R' son cada uno independientemente un grupo alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

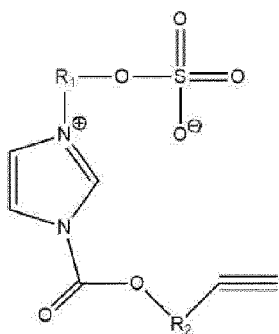
2. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1, en la que R_1 y R_2 son cada uno independientemente un grupo alquileo no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y

L es -O-, -COO- o -R'COO-, en los que R' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

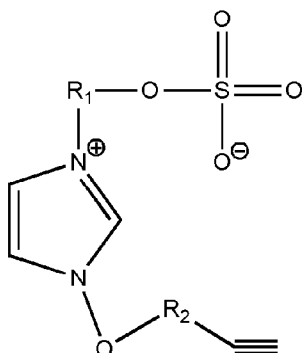
3. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1, en la que L es -O- o -COO-.

4. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1, en la que el compuesto representado por la fórmula 1 es al menos uno seleccionado de compuestos representados por la fórmula 1A o la fórmula 1B:

[Fórmula 1A]



[Fórmula 1B]

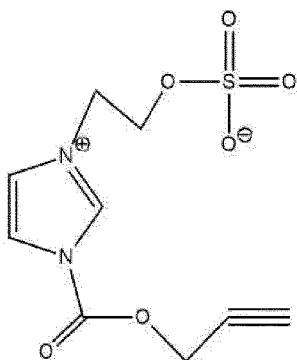


en la que, en las fórmulas 1A y 1B,

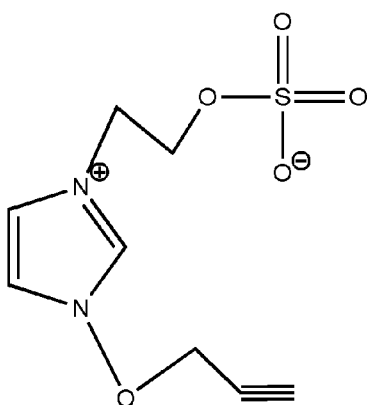
R₁ y R₂ son cada uno independientemente un grupo alquileo no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

5. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1, en la que el compuesto representado por la fórmula 1 es al menos uno seleccionado de compuestos representados por la fórmula 1A-1 o la fórmula 1B-1:

[Fórmula 1A-1]



[Fórmula 1B-1]



6. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1, en la que el aditivo de disolución de electrolito está presente en una cantidad del 0,05 % en peso al 4 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.
7. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1, que comprende además una sal de litio y un disolvente orgánico no acuoso.

8. Disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1, que comprende además otros aditivos en los que el valor absoluto de una diferencia en el potencial de reducción frente a litio entre los otros aditivos y el compuesto representado por la fórmula 1 está en un intervalo de 0,0 V a 2,2 V.

9. Batería secundaria de litio, que comprende:

un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo;

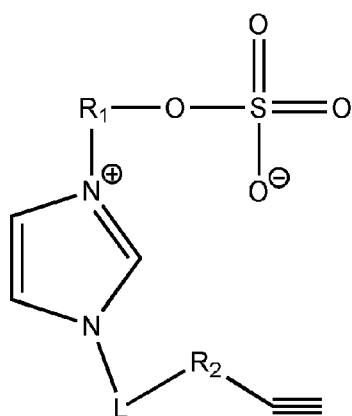
un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo;

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

la disolución de electrolito no acuoso según la reivindicación 1.

10. Aditivo de disolución de electrolito para una batería secundaria, comprendiendo el aditivo de disolución de electrolito un compuesto representado por la fórmula 1:

[Fórmula 1]



en la que, en la fórmula 1,

R₁ y R₂ son cada uno independientemente un grupo alquileo no sustituido o sustituido que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y

L es un enlace directo, -O-, -COO-, -RO- o -R'COO-,

en la que R y R' son cada uno independientemente un grupo alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.