

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 970 122**

51 Int. Cl.:

**H01M 10/0567** (2010.01) **H01M 4/583** (2010.01)

**H01M 10/0568** (2010.01) **H01M 10/0525** (2010.01)

**H01M 10/0569** (2010.01)

**H01M 10/052** (2010.01)

**H01M 4/525** (2010.01)

**H01M 4/505** (2010.01)

**H01M 4/36** (2006.01)

**H01M 4/587** (2010.01)

**H01M 4/485** (2010.01)

**H01M 4/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2019 PCT/KR2019/008065**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.01.2020 WO20009436**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2019 E 19829899 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2023 EP 3713004**

54 Título: **Batería secundaria de litio con características a alta temperatura mejoradas**

30 Prioridad:

**02.07.2018 KR 20180076682**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.05.2024**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**BERTRÁN VALLS, Silvia**

ES 2 970 122 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Batería secundaria de litio con características a alta temperatura mejoradas

### 5 **Campo técnico**

#### **Campo técnico**

10 La presente invención se refiere a una batería secundaria de litio que tiene características a alta temperatura y características a baja temperatura mejoradas.

#### **Antecedentes de la técnica**

15 Existe una necesidad de desarrollar tecnología para almacenar y usar de manera eficiente energía eléctrica a medida que se desarrollan dispositivos de IT personales y redes informáticas con el desarrollo de la sociedad de la información y aumenta la dependencia asociada de la sociedad en su conjunto con respecto a la energía eléctrica.

20 Una tecnología basada en baterías secundarias es la tecnología más adecuada para diversas aplicaciones, en la que, dado que puede miniaturizarse una batería secundaria, puede aplicarse a un dispositivo de IT personal y también puede aplicarse a un dispositivo grande tal como un dispositivo de almacenamiento de potencia.

Entre estas tecnologías de batería secundaria, las baterías de iones de litio, que son sistemas de batería que tienen la densidad de energía teóricamente más alta, se encuentran en el foco de atención.

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

30 Recientemente, en línea con un aumento en la demanda de baterías secundarias con alta salida y alta capacidad tales como baterías para vehículos eléctricos, ha surgido la investigación sobre el desarrollo de una batería secundaria de litio de alta capacidad y alta salida adecuada para este propósito.

35 Como uno de los métodos de lograr la batería secundaria de litio de alta capacidad y alta salida, se ha sugerido un método de aumentar una concentración de iones de litio en una batería usando una disolución de electrolito no acuosa que contiene una alta concentración sal de litio.

40 Sin embargo, en un caso en el que se aumenta la concentración de la sal de litio en la disolución de electrolito no acuosa, dado que no sólo se degradan las características de vida útil debido a un aumento de la reacción secundaria entre un material activo de electrodo y un electrolito, sino que también se reduce significativamente la humectación de electrolito debido a un aumento excesivo de la viscosidad de la disolución de electrolito no acuosa, puede reducirse la durabilidad a alta temperatura y baja temperatura. Este fenómeno es particularmente grave cuando la tensión de accionamiento de la batería es una tensión alta de 4,45 V o más.

45 Por tanto, con el fin de desarrollar la batería secundaria de litio de alta capacidad y alta salida, existe una necesidad de desarrollar un electrolito en el que se mejore la humectación al tiempo que se controle eficazmente una reacción secundaria con un electrodo.

#### **Documento de la técnica anterior**

50 Publicación de solicitud de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 2016-0030765.

55 El documento KR20180054499A divulga un electrolito no acuoso y una batería secundaria de litio que comprende el mismo y, más específicamente, un electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que comprende una sal de litio que puede ionizarse, un disolvente orgánico y un aditivo, y una batería secundaria de litio que comprende el mismo, en el que el aditivo es un aditivo mixto que comprende difluorofosfato de litio:(alquil terciario)benceno:tetravinilsilano en una razón en peso de 1:1-4:0,05-0,5, y el aditivo está incluido en una cantidad del 2,5-4,5 % en peso con respecto al peso total del electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio.

#### **Divulgación de la invención**

60

#### **Problema técnico**

65 Un aspecto de la presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuosa para una batería secundaria de litio que incluye un aditivo que puede formar una película estable sobre una superficie de un electrodo y puede mejorar simultáneamente la humectación reduciendo la resistencia interfacial con el electrodo.

Otro aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que tiene características a alta temperatura y características a baja temperatura mejoradas incluyendo la disolución de electrolito no acuosa.

**Solución técnica**

5 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una disolución de electrolito no acuosa para una batería secundaria de litio que incluye:

un disolvente orgánico,

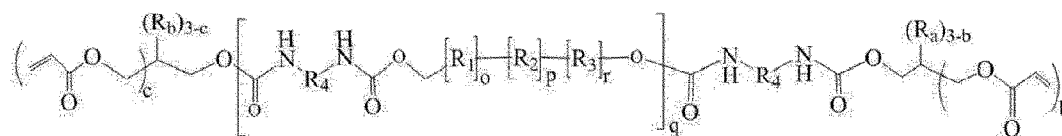
10 LiPF<sub>6</sub> como primera sal de litio,

una segunda sal de litio excluyendo LiPF<sub>6</sub>,

15 un oligómero representado por la siguiente fórmula 1, como primer aditivo, y

un aditivo mixto de difluorofosfato de litio (LiDFP), fluorobenceno (FB) y tetravinilsilano (TVS), como segundo aditivo.

[Fórmula 1]



20 En la fórmula 1,  
 R<sub>1</sub> es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor, o -R<sub>1</sub>'-O-, en el que R<sub>1</sub>' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor,

25 R<sub>2</sub> es un grupo alquileo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor, o -R<sub>2</sub>'-O-, en el que R<sub>2</sub>' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor,

30 R<sub>3</sub> es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor,

35 R<sub>4</sub> es un grupo hidrocarbonado alifático o un grupo hidrocarbonado aromático,

R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub> son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono,

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

40 o es un número entero de 1 a 5,

p es un número entero de 1 a 10,

45 r es un número entero de 1 a 5,

q es un número entero de 1 a 15, y

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

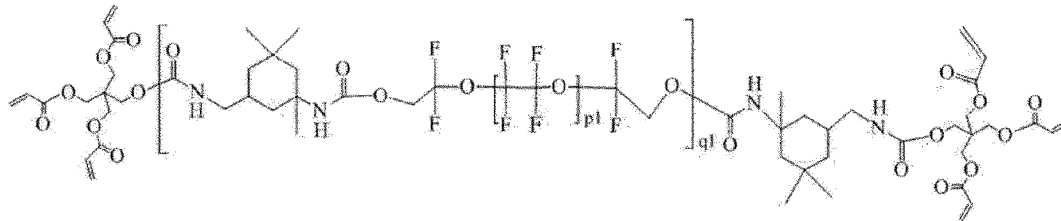
50 Una razón molar de la primera sal de litio con respecto a la segunda sal de litio puede estar en un intervalo de 1:0,5 a 1:3,3.

55 El disolvente orgánico en la disolución de electrolito no acuosa puede ser un disolvente mixto que incluye un disolvente orgánico basado en carbonato cíclico y un disolvente orgánico basado en carbonato lineal, en el que el disolvente orgánico basado en carbonato lineal puede ser carbonato de dimetilo.

60 En el oligómero representado por la fórmula 1, R<sub>1</sub> puede ser R<sub>1</sub>'-O-, en el que R<sub>1</sub>' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que está sustituido con flúor, R<sub>2</sub> puede ser R<sub>2</sub>'-O-, en el que R<sub>2</sub>' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que está sustituido con flúor, y R<sub>3</sub> puede ser un grupo alquileo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor.

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

[Fórmula 1a]



5

En la fórmula 1a,

p1 y q1 son números de unidades de repetición,

10

p1 es un número entero de 1 a 10, y

q1 es un número entero de 1 a 5.

15

El primer aditivo puede estar incluido en una cantidad del 0,1 % en peso al 5,5 % en peso basándose en un peso total de la disolución de electrolito no acuosa.

20

El segundo aditivo puede incluir el difluorofosfato de litio (LiDFP), el fluorobenceno (FB) y el tetravinilsilano (TVS) en una razón en peso de 1:1:0,05 a 1:6:0,5.

25

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

30

La batería secundaria de litio puede incluir un electrodo positivo que incluye un óxido de metal de transición de litio representado por la fórmula 5 como material activo de electrodo positivo, un electrodo negativo que incluye grafito y SiO como material activo de electrodo negativo, y un separador.



35

En la fórmula 5,

$0,9 \leq x \leq 1,2$ ,  $0,65 < a \leq 0,9$ ,  $0,05 \leq b \leq 0,35$  y  $0,05 \leq c < 0,35$ .

**Efectos ventajosos**

40

Según la presente invención, una disolución de electrolito no acuosa para una batería secundaria de litio, en la que se mejora un efecto del movimiento de iones de litio y humectación con respecto a un electrodo y un separador, puede prepararse incluyendo dos tipos de sales de litio y aditivos capaces de reducir la tensión superficial de la disolución de electrolito así como formar una película estable sobre una superficie del electrodo. Además, una batería secundaria de litio que tiene características a baja temperatura mejoradas, características de ciclo a alta temperatura y características de capacidad a alta temperatura puede prepararse incluyendo la disolución de electrolito no acuosa.

**Modo para llevar a cabo la invención**

45

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

50

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

55

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

Además, las expresiones "a" y "b" en la descripción de "a a b átomos de carbono" en la memoria descriptiva designan, cada una, el número de átomos de carbono incluidos en un grupo funcional específico. Es decir, el grupo funcional puede incluir de "a" a "b" átomos de carbono. Por ejemplo, la expresión "grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono" designa un grupo alquileo que incluye de 1 a 5 átomos de carbono, es decir, -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- y -CH(CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

Además, en esta memoria descriptiva, la expresión "grupo alquileo" designa un grupo hidrocarbonado alifático ramificado o no ramificado o un grupo funcional en la forma en la que se retira un átomo de hidrógeno a partir de un átomo de carbono ubicado en ambos extremos del grupo hidrocarbonado alifático. En una realización, el grupo alquileo puede estar sustituido o no sustituido. El grupo alquileo puede incluir un grupo metileno, un grupo etileno, un grupo propileno, un grupo isopropileno, un grupo butileno, un grupo isobutileno, un grupo terc-butileno, un grupo pentileno y un grupo 3-pentileno, pero el grupo alquileo no se limita a los mismos, y cada uno de los mismos puede estar opcionalmente sustituido en otras realizaciones.

Además, a menos que se defina lo contrario en la memoria descriptiva, la expresión "sustitución" designa que al menos un hidrógeno unido a carbono está sustituido 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.

Como resultado de una cantidad significativa de investigación llevada a cabo para preparar una batería secundaria de litio que tiene características de vida útil de ciclos y características de almacenamiento a alta temperatura mejoradas, los presentes inventores han encontrado que, en un caso en el que se incluye una disolución de electrolito no acuosa que contiene dos tipos de sales de litio y aditivos específicos, puede mejorarse un efecto del movimiento de iones de litio y puede mejorarse simultáneamente la humectación de la disolución de electrolito no acuosa en un electrodo para preparar una batería secundaria capaz de mejorar las características de vida útil de ciclos y características de almacenamiento a alta temperatura, conduciendo de ese modo a completar la presente invención.

#### Disolución de electrolito no acuosa para batería secundaria de litio

A continuación en el presente documento, se describirá en detalle una disolución de electrolito no acuosa para una batería secundaria de litio según la presente invención.

En primer lugar, con el fin de lograr el objetivo, según una realización de la presente invención, se proporciona una disolución de electrolito no acuosa para una batería secundaria de litio que incluye:

un disolvente orgánico,

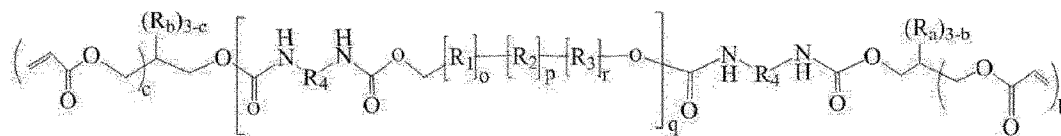
LiPF<sub>6</sub> como primera sal de litio,

una segunda sal de litio excluyendo LiPF<sub>6</sub>,

un oligómero representado por la siguiente fórmula 1, como primer aditivo, y

un aditivo mixto de difluorofosfato de litio (LiDFP), fluorobenceno (FB) y tetravinilsilano (TVS), como segundo aditivo.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1,

R<sub>1</sub> es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor, o -R<sub>1</sub>'-O-, en el que R<sub>1</sub>' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor,

R<sub>2</sub> es un grupo alquileo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor, o -R<sub>2</sub>'-O-, en el que R<sub>2</sub>' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor,

R<sub>3</sub> es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor,

R<sub>4</sub> es un grupo hidrocarbonado alifático o un grupo hidrocarbonado aromático,

R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub> son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono,

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

o es un número entero de 1 a 5,

p es un número entero de 1 a 10,

r es un número entero de 1 a 5,

q es un número entero de 1 a 15, y

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

(1) Sal de litio

La disolución de electrolito no acuosa de la presente invención puede incluir dos tipos de sales de litio, por ejemplo, LiPF<sub>6</sub> como primera sal de litio, y una segunda sal de litio excluyendo LiPF<sub>6</sub>.

La segunda sal de litio es distinta de LiPF<sub>6</sub>, en la que, por ejemplo, la segunda sal de litio puede incluir Li<sup>+</sup> como catión, y puede incluir al menos un anión seleccionado del grupo que consiste en Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>, AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub><sup>-</sup>, BF<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>, BC<sub>4</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup>, PF<sub>4</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PF<sub>4</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>3</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>PF<sub>2</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>5</sub>PF<sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>6</sub>P<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, (FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO<sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup> y (CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>. Específicamente, la segunda sal de litio puede incluir al menos una seleccionada del grupo que consiste en LiCl, LiBr, LiI, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiAlO<sub>4</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiE<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub> (LiFSI), LiCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> y LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, y la sal de litio puede incluir más específicamente LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>.

Una razón molar de la primera sal de litio con respecto a la segunda sal de litio puede estar en un intervalo de 1:0,5 a 1:3,3, por ejemplo, de 1:1,3 a 1:3.

En un caso en el que la razón molar de la segunda sal de litio con respecto a la primera sal de litio es menor de 0,5, dado que la razón molar de la segunda sal de litio con respecto a la primera sal de litio es relativamente baja, puede reducirse la conductividad iónica de un electrolito y puede reducirse un intervalo de mejora de la resistencia interfacial aumentando la resistencia interna a baja temperatura. Si la razón molar de la segunda sal de litio con respecto a la primera sal de litio es mayor de 3,3, puede reducirse la estabilidad frente a la oxidación a alta tensión.

Una concentración mixta de la primera sal de litio y la segunda sal de litio puede estar en un intervalo de 1,3 M a 3 M, particularmente de 1,5 M a 2,5 M, y más particularmente de 1,5 M a 2 M.

Tal como se describió anteriormente, dado que la disolución de electrolito no acuosa de la presente invención incluye los dos tipos de las sales de litio, la disolución de electrolito no acuosa de la presente invención puede aumentar la densidad de movimiento de iones de litio en la batería, puede estabilizar LiPF<sub>6</sub> como primera sal de litio, y, además, puede formar una película más estable sobre una superficie del electrodo mediante un derivado de anión de sal de litio. En un caso en el que la concentración mixta de las sales de litio es menor de 1,3 M, pueden reducirse las características de capacidad durante el almacenamiento a alta temperatura, y, en un caso en el que la concentración mixta de las sales de litio es mayor de 3 M, puede aumentarse excesivamente la viscosidad de la disolución de electrolito no acuosa reduciendo significativamente la humectación de disolución de electrolito.

(2) Disolvente orgánico

En la disolución de electrolito no acuosa de la presente invención, el disolvente orgánico puede minimizar la descomposición debido a una reacción de oxidación durante la carga y descarga de la batería secundaria y puede mostrar características deseadas con un aditivo, en la que puede usarse un disolvente orgánico basado en carbonato o un disolvente orgánico basado en éster.

El disolvente orgánico basado en carbonato puede ser al menos uno de un disolvente orgánico basado en carbonato cíclico y un disolvente orgánico basado en carbonato lineal.

Además, el disolvente orgánico basado en éster puede ser al menos uno de un disolvente orgánico basado en éster lineal y un disolvente orgánico basado en éster cíclico.

El disolvente orgánico basado en carbonato cíclico puede incluir específicamente al menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno, carbonato de vinileno y

carbonato de fluoroetileno (FEC), y, entre los mismos, el disolvente orgánico basado en carbonato cíclico puede incluir carbonato de etileno capaz de mantener de manera estable la capacidad de pasivación de una interfase de sólido-electrolito (SEI).

5 El disolvente orgánico basado en carbonato lineal puede incluir al menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo, carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de metilpropilo y carbonato de etilpropilo, y, entre los mismos, el disolvente orgánico basado en carbonato lineal puede incluir carbonato de dimetilo (DMC) que tiene bajas características de viscosidad al tiempo que tiene un pequeño tamaño molecular.

10 El disolvente orgánico basado en éster lineal puede incluir al menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo y propionato de butilo.

15 Los ejemplos específicos del disolvente orgánico basado en éster cíclico pueden ser al menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en  $\gamma$ -butirolactona,  $\gamma$ -valerolactona,  $\gamma$ -caprolactona,  $\sigma$ -valerolactona y  $\epsilon$ -caprolactona.

20 El disolvente orgánico incluido en la disolución de electrolito no acuosa de la presente invención puede ser más preferiblemente una mezcla del disolvente orgánico basado en carbonato cíclico que tiene una alta conductividad iónica y alta constante dieléctrica, que puede aumentar el rendimiento de carga/descarga de la batería, y el disolvente orgánico basado en carbonato lineal que tiene baja viscosidad y baja constante dieléctrica. Específicamente, la disolución de electrolito no acuosa de la presente invención puede incluir el disolvente orgánico basado en carbonato cíclico y el disolvente orgánico basado en carbonato lineal para minimizar un aumento de la viscosidad de la disolución de electrolito no acuosa debido a los dos tipos de las sales de litio, en la que puede prepararse una disolución de electrolito no acuosa que tiene una alta conductividad eléctrica mezclando el disolvente orgánico basado en carbonato cíclico y el disolvente orgánico basado en carbonato lineal en una razón en volumen de aproximadamente 1:4 a aproximadamente 1:12, particularmente de 1:6 a 1:10, y más particularmente de 1:8 a 1:10, por ejemplo, 1:9.

30 Es decir, en un caso en el que la razón en volumen del disolvente orgánico basado en carbonato lineal con respecto al disolvente orgánico basado en carbonato cíclico es de 4 o más, puede mantenerse la capacidad de pasivación de la SEI estable, y, en un caso en el que la razón en volumen del disolvente orgánico basado en carbonato lineal con respecto al disolvente orgánico basado en carbonato cíclico es de 12 o menos, dado que se mejora la humectación de electrolito previniendo un aumento de la viscosidad del electrolito, puede aumentarse la estabilidad a alta tensión.

35 Un disolvente orgánico basado en éter o un disolvente orgánico basado en nitrilo puede mezclarse adicionalmente y usarse como disolvente orgánico, si es necesario, además del disolvente orgánico basado en carbonato y el disolvente orgánico basado en éster.

40 Puede usarse uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en dimetil éter, dietil éter, dipropil éter, metil etil éter, metil propil éter y etil propil éter o una mezcla de dos o más de los mismos como disolvente orgánico basado en éter.

45 El disolvente basado en nitrilo puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, valerionitrilo, caprilonitrilo, heptanonitrilo, ciclopentanocarbonitrilo, ciclohexanocarbonitrilo, 2-fluorobenzonitrilo, 4-fluorobenzonitrilo, difluorobenzonitrilo, trifluorobenzonitrilo, fenilacetionitrilo, 2-fluorofenilacetionitrilo y 4-fluorofenilacetionitrilo.

50 (3) Primer aditivo

Además, la disolución de electrolito no acuosa puede incluir el oligómero representado por la fórmula 1, como primer aditivo, que puede mejorar la humectación reduciendo la tensión superficial de la disolución de electrolito no acuosa.

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

60 En el oligómero representado por la fórmula 1, el grupo hidrocarbonado alifático de  $R_4$  puede incluir un grupo hidrocarbonado alicíclico o un grupo hidrocarbonado lineal.

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

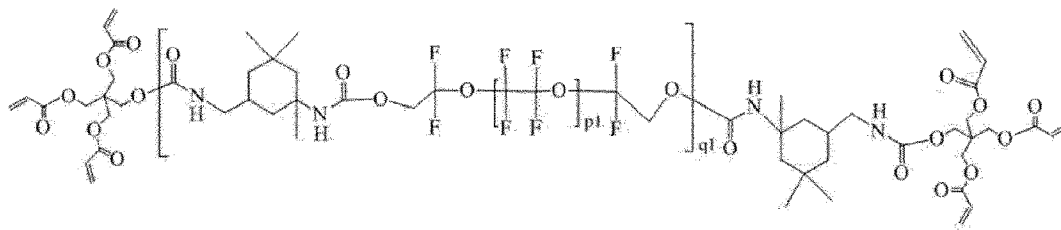
sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono.

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

Además, en el oligómero representado por la fórmula 1, el grupo hidrocarbonado aromático de R<sub>4</sub> puede incluir un grupo arileno sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono; o un grupo heteroarileno sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 20 átomos de carbono.

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

[Fórmula 1a]



En la fórmula 1a,

p1 y q1 son números de unidades de repetición,

p1 es un número entero de 1 a 10, y

q1 es un número entero de 1 a 5.

El primer aditivo puede estar incluido en una cantidad del 0,1 % en peso al 5,5 % en peso, particularmente del 0,1 % en peso al 5 % en peso, y más particularmente del 0,5 % en peso al 3 % en peso basándose en un peso total de la disolución de electrolito no acuosa.

Dado que el primer aditivo está incluido en la concentración anterior en la disolución de electrolito no acuosa, puede mejorarse la humectación reduciendo la tensión superficial de la disolución de electrolito no acuosa. Si la cantidad del primer aditivo es menor del 0,1 % en peso, un efecto de mejorar la humectación de la disolución de electrolito puede ser insignificante, y, si la cantidad del primer aditivo es mayor del 5,5 % en peso, puede producirse un aumento de la resistencia y una reacción secundaria a alta temperatura debido a la cantidad excesiva del aditivo provocando una reducción de la capacidad. Particularmente, dado que el movimiento de iones de litio se restringe mediante el aumento de la viscosidad de la disolución de electrolito, puede reducirse la conductividad iónica.

Un peso molecular promedio en peso (Mw) del oligómero representado por la fórmula 1 puede controlarse mediante el número de unidades de repetición y puede estar en un intervalo de aproximadamente 1.000 g/mol a aproximadamente 100.000 g/mol, particularmente de 1.000 g/mol a 50.000 g/mol, y más particularmente de 1.000 g/mol a 10.000 g/mol. Si el peso molecular promedio en peso del oligómero representado por la fórmula 1 está dentro del intervalo anterior, dado que la afinidad con el disolvente orgánico es alta, puede prepararse una disolución de electrolito uniforme.

Si el peso molecular promedio en peso del oligómero representado por la fórmula 1 es menor de 1.000 g/mol, una función de tensioactivo que mejora la tensión superficial de la disolución de electrolito puede ser insignificante, y, si el peso molecular promedio en peso del oligómero es mayor de 100.000 g/mol, dado que las propiedades físicas del propio oligómero se vuelven rígidas y se reduce la afinidad con el disolvente orgánico, la disolución es difícil y, por tanto, puede no esperarse un efecto de mejorar la humectación de la disolución de electrolito no acuosa.

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

5 Dado que el oligómero representado por la fórmula 1 contiene un grupo uretano (-N-C(O)O-) y al menos un grupo éter sustituido con flúor, como parte hidrófoba, en su cadena principal así como un grupo funcional acrilato como grupo hidrófilo capaz de formar una reticulación en ambos extremos de la propia cadena principal, el oligómero representado por la fórmula 1 puede mostrar una afinidad equilibrada por un electrodo positivo o separador (capa de SRS), como parte hidrófila, y un electrodo negativo o material textil de separador, como parte hidrófoba, para actuar como tensioactivo.

10 Además, dado que el oligómero representado por la fórmula 1 no sólo tiene una alta estabilidad frente a la reducción sino que también presenta la capacidad de disociar la sal de litio al incluir un grupo poliéter sustituido con flúor en su cadena principal, el oligómero representado por la fórmula 1 puede minimizar una reacción de reducción sobre una superficie del electrodo negativo y, simultáneamente, puede mejorar adicionalmente la movilidad de iones de litio debido a un aumento en el grado de libertad de iones de litio (Li) mediante estabilización de aniones y, por tanto, puede lograrse un efecto de reducir la resistencia interfacial.

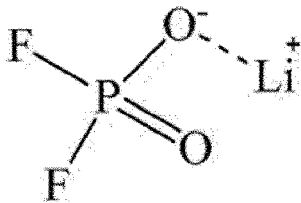
15 Por tanto, con respecto a la disolución de electrolito no acuosa de la presente invención que incluye el oligómero representado por la fórmula 1, como primer aditivo, así como los dos tipos de las sales de litio, puede lograrse el efecto de mejorar la humectación de la disolución de electrolito frente al electrodo y el separador suprimiendo la resistencia interfacial entre el electrodo y el separador al tiempo que se reduce la tensión superficial de la disolución de electrolito no acuosa. Además, puede prepararse una batería secundaria de litio que tiene características de almacenamiento, características de vida útil y características de capacidad mejoradas tras el almacenamiento a alta temperatura mejorando las limitaciones debidas a la precipitación de litio y una reacción secundaria de la batería que se provocan mediante una reducción de la humectación de disolución de electrolito de la batería secundaria de litio que incluye la disolución de electrolito no acuosa.

25 (4) Segundo aditivo

En la presente invención, puede incluirse un aditivo mixto de difluorofosfato de litio (LiDFP), fluorobenceno (FB) y tetravinilsilano (TVS) como segundo aditivo además del primer aditivo.

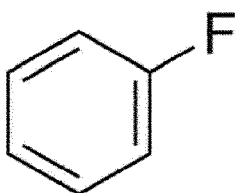
30 Difluorofosfato de litio (LiDFP) representado por la siguiente fórmula 2, como uno de los componentes del segundo aditivo, es un componente para lograr un efecto de mejorar las características de vida útil a largo plazo de la batería secundaria, en el que un componente de iones de litio, que se forma mediante descomposición durante la carga inicial, se descompone electroquímicamente sobre la superficie del electrodo negativo para formar una SEI estable. Debido a la formación de la SEI, no sólo puede mejorarse la movilidad de Li hacia el electrodo negativo, sino que también puede reducirse la resistencia interfacial. Además, los aniones de difluorofosfato formados mediante descomposición durante la carga inicial pueden mejorar la estabilización de electrodo positivo y características de descarga mientras están presentes sobre una superficie del electrodo positivo. Por tanto, puede lograrse el efecto de mejorar las características de vida útil a largo plazo de la batería secundaria.

40 [Fórmula 2]



45 Además, fluorobenceno representado por la siguiente fórmula 3, que se incluye como uno de los componentes de segundo aditivo, es un componente para mejorar la estabilidad durante la sobrecarga, en el que, cuando se incluye el fluorobenceno, dado que un producto descompuesto a un potencial específico forma una capa de polímero suprimiendo el encendido durante la sobrecarga, puede obtenerse un efecto de mejorar la estabilidad.

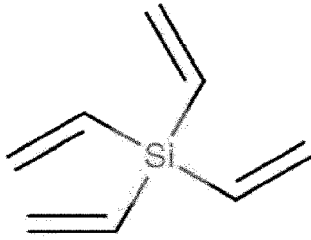
[Fórmula 3]



50 Además, tetravinilsilano representado por la siguiente fórmula 4, que se incluye como uno de los componentes de

segundo aditivo, es un componente capaces de suprimir una reacción entre iones de litio y la disolución de electrolito, en el que, dado que un elemento de silicio (Si) contenido en el mismo puede formar una película conductora de iones robusta sobre las superficies del electrodo positivo y el electrodo negativo mediante adsorción física y reacción electroquímica, el tetravinilsilano puede mejorar la estabilidad durante el almacenamiento a alta temperatura suprimiendo una reacción secundaria entre la disolución de electrolito y un material de electrodo positivo a alta tensión.

[Fórmula 4]



Una razón en peso del difluorofosfato de litio (LiDFP), el fluorobenceno (FB) y el tetravinilsilano (TVS), como segundo aditivo, puede estar en un intervalo de 1:1:0,05 a 1:6:0,5, por ejemplo, de 1:1:0,05 a 1:6:0,3.

En un caso en el que los componentes que constituyen el segundo aditivo en la disolución de electrolito no acuosa de la presente invención se mezclan en la razón anterior, dado que puede formarse una SEI estable de alta calidad con baja resistencia en la disolución de electrolito, no sólo puede suprimirse la reacción secundaria entre la disolución de electrolito y el electrodo durante la carga o almacenamiento a alta temperatura, sino que también puede reducirse la generación de gas y un aumento de la resistencia interfacial de electrodo a alta temperatura. Particularmente, con respecto al difluorofosfato de litio (LiDFP), el componente de ion de litio, que se forma mediante descomposición durante la carga inicial, puede formar una SEI estable sobre la superficie del electrodo negativo y, debido a la formación de la SEI, no sólo puede mejorarse la movilidad de Li hasta el electrodo negativo, sino que también puede reducirse la resistencia interfacial. Además, los aniones difluorofosfato formados mediante descomposición durante la carga inicial pueden mejorar la estabilización de electrodo positivo y características de descarga mientras están presentes sobre la superficie del electrodo positivo. Dado que el tetravinilsilano contiene el elemento Si, el elemento Si forma una película estable sobre la superficie del electrodo positivo y, por tanto, puede suprimirse la reacción secundaria del material de electrodo positivo a alta tensión mejorando la estabilidad electroquímica y durabilidad a alta temperatura.

Es decir, si la razón en peso del fluorobenceno con respecto al difluorofosfato de litio es de 6 o menos, puede prevenirse un aumento de la resistencia interna de la batería debido al uso excesivo del aditivo. Además, si la razón en peso del fluorobenceno es de 1 o más, puede obtenerse un efecto de mejorar la estabilidad durante la sobrecarga. Sin embargo, en un caso en el que la razón en peso del fluorobenceno con respecto al difluorofosfato de litio es mayor que el intervalo anterior, dado que el exceso de fluorobenceno provoca una reacción secundaria aumentando la resistencia de la batería, pueden degradarse las características de vida útil de ciclos. En cambio, en un caso en el que la razón en peso del fluorobenceno es menor que el intervalo anterior, un efecto de reducción de la generación de gas y un efecto de formación de una SEI son insignificantes.

Además, si la razón en peso del tetravinilsilano con respecto al difluorofosfato de litio es de 0,5 o menos, dado que puede prevenirse el aumento de la resistencia de la batería debido a una reacción secundaria provocada por el exceso de tetravinilsilano, puede prevenirse una reducción de las características de vida útil de ciclos. Además, si la razón en peso del tetravinilsilano es de 0,05 o más, pueden obtenerse un efecto de reducción de la generación de gas y un efecto de estabilización durante la formación de la SEI. Si la razón en peso del tetravinilsilano es menor de 0,05, puede reducirse la durabilidad a alta temperatura, y si la razón en peso del tetravinilsilano es mayor de 0,5, puede aumentarse la resistencia inicial degradando las características a baja temperatura.

Una cantidad total del segundo aditivo puede estar en un intervalo del 8 % en peso o menos, particularmente del 0,1 % en peso al 8 % en peso, particularmente del 0,5 % en peso al 8 % en peso, y particularmente del 2 % en peso al 7,5 % en peso basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuosa para una batería secundaria de litio.

Si la cantidad del segundo aditivo es del 0,1 % en peso o más, pueden cumplirse los efectos esperados resultantes de la adición de cada componente, por ejemplo, no sólo puede mejorarse un efecto de formación de una película estable (SEI) sobre la superficie del electrodo negativo, sino que también puede suprimirse la descomposición de la disolución de electrolito provocada por la reacción entre la disolución de electrolito y el electrodo negativo logrando el efecto de reducción de la generación de gas. Además, en un caso en el que la cantidad del segundo aditivo es del 8 % en peso o menos, no sólo puede mejorarse el efecto de reducción de la generación de gas según el uso del aditivo, sino que también puede prevenirse el aumento de la resistencia debido a la reacción secundaria y puede

formarse una SEI estable sobre la superficie del electrodo previniendo que cada componente quede en cantidad excesiva y, por tanto, puede obtenerse un efecto de mejorar las características de almacenamiento a alta temperatura de la batería secundaria de litio. Si la cantidad del aditivo es mayor del 8 % en peso, puede mejorarse el efecto de reducción de la generación de gas mediante el uso de una cantidad excesiva del aditivo, pero, dado que se forma una película excesivamente gruesa sobre la superficie del electrodo al tiempo que queda la cantidad excesiva de cada componente, puede aumentar la resistencia y puede degradarse la salida.

Además, en la disolución de electrolito no acuosa de la presente invención, una razón en peso del primer aditivo:el segundo aditivo puede estar en un intervalo de 1:1 a 1:15, por ejemplo de 1:4 a 1:14,4.

En un caso en el que el primer aditivo y el segundo aditivo se mezclan en la razón anterior, puede mejorarse la humectación de la disolución de electrolito reduciendo la tensión superficial. Además, puede suprimirse la reacción secundaria entre la disolución de electrolito y el electrodo durante la carga a alta temperatura formando una SEI estable sin el aumento de la resistencia.

En un caso en el que la razón en peso del segundo aditivo con respecto al primer aditivo es mayor de 15, dado que se aumenta la resistencia interfacial inicial al tiempo que se forma una película excesivamente gruesa sobre la superficie del electrodo, puede reducirse la salida. Además, en un caso en el que la razón en peso del segundo aditivo con respecto al primer aditivo es menor de 1, dado que el efecto de formación de una SEI es insignificante, puede reducirse un efecto de suprimir la reacción secundaria entre la disolución de electrolito y el electrodo.

#### (5) Aditivo adicional

Con el fin de lograr adicionalmente efectos de mejorar características de almacenamiento a alta temperatura, características de vida útil de ciclos, características de descarga a alta tasa a baja temperatura, prevención de sobrecarga e hinchamiento a alta temperatura, la disolución de electrolito no acuosa según la realización de la presente invención puede incluir además aditivos adicionales, si es necesario.

El aditivo adicional no está particularmente limitado siempre que sea un aditivo que pueda formar una película estable sobre las superficies del electrodo positivo y el electrodo negativo al tiempo que no aumente significativamente la resistencia inicial.

El aditivo adicional puede incluir un aditivo de disolución de electrolito conocido de manera convencional, específicamente, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en carbonato de vinileno (VC),  $\text{LiBF}_4$ , carbonato de viniletileno, 1,3-propano-sultona (PS), 1,3-propeno-sultona (PRS), succinonitrilo (SN), adiponitrilo (Adn), carbonato de fluoroetileno (FEC), sulfato de etileno (Esa), sulfato de metil-trimetileno (MTMS), tetrafenilborato (TPB), fosfato de tetrametiltrimetilsililo (TMSPa), fosfito de trimetilsililo (TMSPi), tris(2,2,2-trifluoroetil)fosfato (TFEPa) y tris(trifluoroetil)fosfito (TFEPi).

Entre estos aditivos adicionales, se conoce que particularmente carbonato de vinileno,  $\text{LiBF}_4$ , 1,3-propano-sultona (PS) y sulfato de etileno (Esa) pueden formar una SEI más estable sobre la superficie del electrodo negativo junto con difluorofosfato de litio durante un procedimiento de activación inicial de la batería secundaria.

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

Si la cantidad del aditivo adicional es mayor del 10 % en peso, existe una posibilidad de que no sólo pueda producirse de manera excesiva la reacción secundaria en la disolución de electrolito durante la carga y descarga debido a la cantidad excesiva del aditivo usado, sino que también, dado que el aditivo adicional puede no descomponerse suficientemente a alta temperatura, el aditivo adicional puede estar presente en forma de un material sin reaccionar o precipitados en la disolución de electrolito a temperatura ambiente, y, por consiguiente, pueden degradarse las características de vida útil o resistencia de la batería secundaria.

#### Batería secundaria de litio

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

Según una realización de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye: un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo, un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo, un separador y una disolución de electrolito no acuosa,

en la que el material activo de electrodo positivo incluye un óxido de metal de transición de litio representado por la siguiente fórmula 5, y la disolución de electrolito no acuosa es la disolución de electrolito no acuosa para una batería secundaria de litio de la presente invención.

[Fórmula 5]  $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$

En la fórmula 5,

5  $0,9 \leq x \leq 1,2$ ,  $0,65 < a \leq 0,9$ ,  $0,05 \leq b \leq 0,35$  y  $0,05 \leq c < 0,35$ .

(1) Electrodo positivo

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

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

20 El colector de electrodo positivo no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y, por ejemplo, puede usarse acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono recocido, o aluminio o acero inoxidable que está tratado en superficie con uno de carbono, níquel, titanio, plata o similares.

25 El material activo de electrodo positivo puede incluir el óxido basado en litio-níquel-manganeso-cobalto representado por la fórmula 5 que es capaz de intercalar y desintercalar litio de manera reversible, en el que los ejemplos típicos del óxido basado en litio-níquel-manganeso-cobalto pueden ser  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,7}\text{Mn}_{0,15}\text{Co}_{0,15})\text{O}_2$  o  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$  en cuanto a la mejora de las características de capacidad y estabilidad de la batería.

30 El óxido basado en litio-níquel-manganeso-cobalto resulta desventajoso ya que las características de capacidad y características de almacenamiento a alta temperatura se degradan debido a la reacción secundaria con la disolución de electrolito a alta temperatura.

35 Por tanto, en la presente invención, dado que el electrodo positivo se usa junto con la disolución de electrolito no acuosa que incluye los dos tipos de las sales de litio y los dos tipos de los aditivos, puede prevenirse la descomposición del disolvente a alta temperatura y la reacción secundaria resultante reduciendo una cantidad de disolvente libre debido a enlaces de coordinación entre el disolvente orgánico y  $\text{Li}^+$ . Por tanto, puede mejorarse la degradación del rendimiento de la batería secundaria a alta temperatura y baja temperatura.

40 Además del óxido de metal de transición de litio representado por la fórmula 5, el material activo de electrodo positivo puede incluir además al menos uno seleccionado del grupo que consiste en óxido basado en litio-manganeso (por ejemplo,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , etc.), óxido basado en litio-cobalto (por ejemplo,  $\text{LiCoO}_2$ , etc.), óxido basado en litio-níquel (por ejemplo,  $\text{LiNiO}_2$ , etc.), óxido basado en litio-níquel-manganeso (por ejemplo,  $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$  (donde  $0 < Y < 1$ ),  $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$  (donde  $0 < Z < 2$ ), etc.), óxido basado en litio-níquel-cobalto (por ejemplo,  $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Co}_{Y1}\text{O}_2$  (donde  $0 < Y1 < 1$ ), óxido basado en litio-manganeso-cobalto (por ejemplo,  $\text{LiCo}_{1-Y2}\text{Mn}_{Y2}\text{O}_2$  (donde  $0 < Y2 < 1$ ),  $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Co}_{Z1}\text{O}_4$  (donde  $0 < Z1 < 2$ ), etc.), óxido basado en 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  $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$  (donde  $0 < p1 < 2$ ,  $0 < q1 < 2$ ,  $0 < r2 < 2$ , y  $p1+q1+r2=2$ ), etc.) y óxido de litio-níquel-cobalto-metal de transición (M) (por ejemplo,  $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{M}_{s2})\text{O}_2$  (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  $p2$ ,  $q2$ ,  $r3$  y  $s2$  son fracciones atómicas de cada elemento independiente, en los que  $0 < p2 < 1$ ,  $0 < q2 < 1$ ,  $0 < r3 < 1$ ,  $0 < s2 < 1$  y  $p2+q2+r3+s2=1$ ), etc.), y puede ser específicamente  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$  o  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ .

55 El material activo de electrodo positivo puede estar incluido en una cantidad del 80 % en peso al 99,5 % en peso, por ejemplo, del 85 % en peso al 95 % en peso basándose en un peso total del contenido en sólidos en la suspensión espesa de electrodo positivo. En un caso en el que la cantidad del material activo de electrodo positivo es del 80 % en peso o menos, dado que se reduce la densidad de energía, puede reducirse la capacidad.

60 Además, el aglutinante es un componente que ayuda en la unión entre el material activo y el agente conductor y en la unión con el colector de corriente, en el que el aglutinante se añade habitualmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basándose en el peso total del contenido en sólidos en la suspensión espesa de electrodo positivo. Si la cantidad del aglutinante es menor del 1 % en peso, la adhesión entre el material activo de electrodo y el colector de corriente puede ser insuficiente, y, si la cantidad del aglutinante es mayor del 30 % en peso, puede mejorarse la adhesión, pero se reduce la cantidad del material activo de electrodo positivo hasta tal grado que puede reducirse la capacidad de batería.

65 Los ejemplos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona,

tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un terpolímero de etileno-propileno-dieno, un terpolímero de etileno-propileno-dieno sulfonado, un caucho de estireno-butadieno, un caucho de fluoro, diversos copolímeros y similares.

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

El agente conductor no está particularmente limitado siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y, por ejemplo, puede usarse un material conductor, tal como: polvo de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno (o negro de Denka), negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara o negro térmico; polvo de grafito tal como grafito natural con una estructura cristalina bien desarrollada, grafito artificial o grafito; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras de metal; polvo de metal tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; fibras cortas conductoras tales como fibras cortas de óxido de cinc y fibras cortas de titanato de potasio; óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno.

El disolvente puede incluir un disolvente orgánico, tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP), y puede usarse en una cantidad tal que se obtiene una viscosidad deseable cuando se incluye el material activo de electrodo positivo así como, de manera selectiva, el aglutinante y el agente conductor. Por ejemplo, el disolvente puede estar incluido en una cantidad tal que una concentración del contenido en sólidos en la suspensión espesa de electrodo positivo que incluye el material activo de electrodo positivo así como, de manera selectiva, el aglutinante y el agente conductor está en un intervalo del 10 % en peso al 60 % en peso, por ejemplo del 20 % en peso al 60 % en peso.

## (2) Electrodo negativo

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

Específicamente, el electrodo negativo incluye un colector de electrodo negativo y una capa de mezcla de material de electrodo negativo formada sobre el colector de electrodo negativo, y, en este caso, la capa de mezcla de material de electrodo negativo puede prepararse recubriendo el colector de electrodo negativo con una suspensión espesa de electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo así como, de manera selectiva, un aglutinante, un agente conductor y un disolvente, y después secando y laminando el colector de electrodo negativo recubierto.

El colector de electrodo negativo tiene generalmente un grosor de 3  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$ . El colector de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga una alta conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y, por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono recocido, cobre o acero inoxidable que está tratado en superficie con uno de carbono, níquel, titanio, plata o similares, una aleación de aluminio-cadmio o similares. Además, de manera similar al colector de electrodo positivo, el colector de electrodo negativo puede tener una rugosidad de superficie fina para mejorar la resistencia de unión con el material activo de electrodo negativo, y el colector de electrodo negativo puede usarse en diversas formas tales como una película, una hoja, una lámina, una red, un cuerpo poroso, un cuerpo de espuma, un cuerpo de material textil no tejido y similares.

Además, puede usarse una mezcla de un material de carbono que puede intercalar/desintercalar iones de litio de manera reversible y un material, que puede estar dopado y no dopado con litio, como material activo de electrodo negativo.

Como material de carbono capaz de intercalar/desintercalar iones de litio de manera reversible, puede usarse un material activo de electrodo negativo basado en carbono generalmente usado en una batería secundaria de iones de litio sin limitación particular, y ejemplos típicos del mismo pueden ser grafito, tal como grafito artificial o grafito natural irregular, plano, en copos, esférico o fibroso, carbono blando (carbono sinterizado a baja temperatura) o carbono duro, carburo de brea de mesofase y coques recocidos. El material activo de electrodo negativo puede incluir específicamente grafito.

El material, que puede estar dopado y no dopado con litio, puede incluir Si,  $\text{SiO}_{x6}$  ( $0 < x6 \leq 2$ ), una aleación de Si-Y (donde Y es un elemento seleccionado del grupo que consiste en metal alcalino, metal alcalinotérreo, un elemento del grupo 13, un elemento del grupo 14, metal de transición, un elemento de las tierras raras y una combinación de los mismos, y no es Si), Sn,  $\text{SnO}_2$ , y Sn-Y (donde Y es un elemento seleccionado del grupo que consiste en metal alcalino, metal alcalinotérreo, un elemento del grupo 13, un elemento del grupo 14, metal de transición, un elemento de las tierras raras y una combinación de los mismos, y no es Sn), y también puede usarse una mezcla de  $\text{SiO}_2$  y al menos uno de los mismos. El elemento Y puede seleccionarse del grupo que consiste en Mg, Ca, Sr, Ba, Ra,

5 escandio (Sc), itrio (Y), Ti, circonio (Zr), hafnio (Hf), rutherfordio (Rf), V, niobio (Nb), Ta, dubnio (Db), Cr, Mo, wolframio (W), seaborgio (Sg), tecnecio (Tc), renio (Re), bohrio (Bh), Fe, 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, galio (Ga), Sn, In, Ge, P, arsénico (As), Sb, bismuto (Bi), azufre (S), selenio (Se), telurio (Te), polonio (Po) y una combinación de los mismos. El material, que puede estar dopado y no dopado con litio, puede incluir específicamente  $\text{SiO}_{x6}$  ( $0 < x6 \leq 2$ ) y puede incluir más específicamente SiO.

10 Específicamente, el material activo de electrodo negativo incluye grafito y SiO, y, en este caso, una razón en peso del grafito con respecto al SiO puede estar en un intervalo de 80:20 a 98:2, particularmente de 85:15 a 90:10 y más particularmente 95:5.

15 En un caso en el que se incluye  $\text{SiO}_{x6}$  ( $0 < x6 \leq 2$ ), como material no basado en carbono, como material activo de electrodo negativo, resulta desventajoso ya que se reduce la seguridad a alta temperatura y alta tensión al tiempo que se derrumba la SEI sobre la superficie del electrodo negativo debido a la expansión y contracción de volumen del electrodo durante la carga y descarga. Por tanto, en la presente invención, dado que se usa la disolución de electrolito no acuosa que incluye los dos tipos de los aditivos, puede mantenerse una capacidad de pasivación de SEI más estable aumentando el efecto de formar una SEI y, por tanto, puede prepararse una batería secundaria en la que se garantiza la seguridad a alta temperatura y alta tensión.

20 Adicionalmente, además de la mezcla del material de carbono capaz de intercalar/desintercalar iones de litio de manera reversible y el material que puede estar dopado y no dopado con litio, puede usarse al menos uno seleccionado del grupo que consiste en metal de litio, metal o una aleación de litio y el metal, un óxido compuesto de metal, y un óxido de metal de transición como material activo de electrodo negativo.

25 Como metal o aleación de litio y metal, puede usarse un metal seleccionado del grupo que consiste en cobre (Cu), níquel (Ni), sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs), francio (Fr), berilio (Be), magnesio (Mg), calcio (Ca), estroncio (Sr), silicio (Si), antimonio (Sb), plomo (Pb), indio (In), cinc (Zn), bario (Ba), radio (Ra), germanio (Ge), aluminio (Al) y estaño (Sn), o una aleación de litio y el metal.

30 Puede usarse uno seleccionado del grupo que consiste en  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{WO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) y  $\text{Sn}_{x5}\text{Me}_{1-x5}\text{Me}'_{y3}\text{O}_{z3}$  (Me: manganeso (Mn), Fe, Pb, o Ge; Me': Al, boro (B), fósforo (P), Si, elementos de los grupos I, II y III de la tabla periódica, o halógeno;  $0 < x5 \leq 1$ ;  $1 \leq y3 \leq 3$ ;  $1 \leq z3 \leq 8$ ) como óxido compuesto de metal.

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

40 El material activo de electrodo negativo puede estar incluido en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso basándose en un peso total de contenido en sólidos en la suspensión espesa de electrodo negativo.

45 El aglutinante es un componente que ayuda a la unión entre el agente conductor, el material activo y el colector de corriente, en el que el aglutinante se añade habitualmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basándose en el peso total del contenido en sólidos en la suspensión espesa de electrodo negativo. Los ejemplos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un polímero de etileno-propileno-dieno, un caucho de estireno-butadieno, un caucho de fluoro y diversos copolímeros de los mismos.

50 El agente conductor es un componente para mejorar adicionalmente la conductividad del material activo de electrodo negativo, en el que el agente conductor puede añadirse en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso basándose en el peso total del contenido en sólidos en la suspensión espesa 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, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara o negro térmico; polvo de grafito tal como grafito natural con una estructura cristalina bien desarrollada, grafito artificial o grafito; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras de metal; polvo de metal tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; fibras cortas conductoras tales como fibras cortas de óxido de cinc y fibras cortas de titanato de potasio; óxido de metal conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno.

60 El disolvente puede incluir agua o un disolvente orgánico, tal como NMP y alcohol, y puede usarse en una cantidad tal que se obtiene una viscosidad deseable cuando se incluye el material activo de electrodo negativo así como, de manera selectiva, el aglutinante y el agente conductor. Por ejemplo, el disolvente puede estar incluido en una cantidad tal que una concentración del contenido en sólidos en la suspensión espesa de electrodo negativo que incluye el material activo de electrodo negativo así como, de manera selectiva, el aglutinante y el agente conductor está en un intervalo del 50 % en peso al 75 % en peso, por ejemplo del 50 % en peso al 80 % en peso.

(3) Separador

En la batería secundaria de litio según la realización de la presente invención, el separador bloquea un cortocircuito interno separando el electrodo negativo y el electrodo positivo y proporciona una trayectoria de movimiento de 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 una alta capacidad de retención de humedad para una disolución de electrolito así como baja resistencia frente a la transferencia de iones de electrolito.

Después de mezclar una resina de polímero, una carga y un disolvente para preparar un separador composición, se recubre directamente la composición de separador sobre el electrodo y se seca para formar una película de separador, o, después de colarse la composición de separador sobre un soporte y secarse, puede prepararse el separador laminando una película de separador desprendida a partir del sobre el electrodo.

Específicamente, puede usarse como separador una película de polímero porosa, por ejemplo, una película de polímero porosa preparada a partir de un polímero basado en 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 la misma. 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 de polímero para garantizar la resistencia térmica o resistencia mecánica, y puede usarse de manera selectiva el separador que tiene una estructura de una única capa o de múltiples capas.

En este caso, el separador poroso puede tener generalmente un diámetro de poro de 0,01  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$  y una porosidad del 5 % al 95 %. Además, el separador poroso puede tener generalmente un grosor de 5  $\mu\text{m}$  a 300  $\mu\text{m}$ .

La batería secundaria de litio que incluye la disolución de electrolito no acuosa según la presente invención muestra una excelente estabilidad térmica cuando se almacena a temperatura ambiente y a alta temperatura después de cargarse a una alta tensión de 4,2 V o más. Específicamente, la batería secundaria de litio tiene una retención de capacidad del 84 % o más y una tasa de aumento de resistencia del 14 % o menos incluso después de almacenarse durante 6 semanas o más a 60 °C después de haberse cargado a una tensión de 4,2 V o más, y puede tener una retención de capacidad del 85 % o más incluso después de 150 ciclos después de cargarse a una tensión de 4,2 V o más.

Tal como se describió anteriormente, dado que la batería secundaria de litio de la presente invención incluye la disolución de electrolito no acuosa que contiene los dos tipos de las sales de litio, el oligómero representado por la fórmula 1 como primer aditivo, y el aditivo mixto de los tres tipos de los compuestos como segundo aditivo, puede garantizarse uniformidad de la reacción facilitando el movimiento de iones de litio, y puede mejorarse la humectación de la disolución de electrolito no acuosa para el electrodo aunque se use la disolución de electrolito no acuosa que contiene los dos tipos de las sales de litio. Además, dado que la degradación del rendimiento provocada por la descomposición del disolvente a alta temperatura y la reacción secundaria resultante puede mejorarse reduciendo la cantidad de disolvente libre debido a los enlaces de coordinación entre el disolvente y  $\text{Li}^+$  en la batería, puede prepararse una batería secundaria de litio que tiene características de almacenamiento, características de vida útil y características de capacidad más mejoradas tras el almacenamiento a alta temperatura.

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

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

**Ejemplos**

Ejemplo 1.

(Preparación de disolución de electrolito no acuosa)

Se preparó una disolución de electrolito no acuosa añadiendo 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso (Mw): 5.000,  $p_1=5$ , y  $q_1=3$ ), como primer aditivo, 2,05 g de un segundo aditivo (1 g de difluorofosfato de litio (LiDFP), 1 g de fluorobenceno (FB), 0,05 g de tetravinilsilano (TVS), y la razón en peso

## ES 2 970 122 T3

de LiDFP:FB:TVS era de 1:1:0,05), y 0,5 g de 1,3-propano-sultona (PS) y 1 g de sulfato de etileno (Esa), como aditivos adicionales, a 95,95 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno (EC):carbonato de dimetilo (DMC) = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvieron  $\text{LiPF}_6$  0,5 M y LiFSI 1 M (véase la tabla 1 a continuación).

### 5 (Preparación de electrodo positivo)

Se añadieron el 94 % en peso de  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1})\text{O}_2$  (NCM811) como material activo de electrodo positivo, el 3 % en peso de negro de carbono como agente conductor, y el 3 % en peso de poli(fluoruro de vinilideno), como aglutinante, a N-metil-2-pirrolidona (NMP), como disolvente, para preparar una suspensión espesa de electrodo positivo (contenido en sólidos del 50 % en peso). Se recubrió una película delgada de aluminio (Al) de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  de grosor, como colector de electrodo positivo, con la suspensión espesa de mezcla de electrodo positivo a una capacidad de carga de 3  $\text{mAh}/\text{cm}^2$ , se secó y se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo.

### 15 (Preparación de electrodo negativo)

Se añadieron el 96 % en peso de un material activo de electrodo negativo (grafito:SiO = razón en peso de 95:5), el 3 % en peso de PVDF como aglutinante, y el 1 % en peso de negro de carbono, como agente conductor, a NMP, como disolvente, para preparar una suspensión espesa de electrodo negativo (contenido en sólidos del 80 % en peso). Se recubrió una película delgada de cobre (Cu) de 10  $\mu\text{m}$  de grosor, como colector de electrodo negativo, con la suspensión espesa de mezcla de electrodo negativo, se secó y se prensó con rodillo para preparar un electrodo negativo.

### 25 (Preparación de batería secundaria)

Se preparó un conjunto de electrodos disponiendo un separador basado en poliolefina (estructura de tres capas de polipropileno/polietileno/polipropileno (PP/PE/PP), grosor: 20  $\mu\text{m}$ ) entre el electrodo positivo y el electrodo negativo anteriormente preparados, se alojó el conjunto de electrodos en una carcasa de batería de tipo bolsa, y se inyectó la disolución de electrolito no acuosa preparada en el ejemplo 1 para preparar una batería secundaria de clase de 4,2 V (célula completa).

#### Ejemplo 2.

### 35 (Preparación de disolución de electrolito no acuosa)

Se preparó una disolución de electrolito no acuosa de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se añadieron 2,2 g de un segundo aditivo (1 g de LiDFP, 1 g de FB, 0,2 g de TVS, y la razón en peso de LiDFP:FB:TVS era de 1:1:0,2) a 95,8 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno (EC):carbonato de dimetilo (DMC) = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvieron  $\text{LiPF}_6$  0,5 M y LiFSI 1 M (véase la tabla 1 a continuación).

### 40 (Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de clase de 4,2 V de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuosa anteriormente preparada en lugar de usar la disolución de electrolito no acuosa del ejemplo 1.

#### Ejemplo 3.

### 50 (Preparación de disolución de electrolito no acuosa)

Se preparó una disolución de electrolito no acuosa de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se añadieron 7,05 g de un segundo aditivo (1 g de LiDFP, 6 g de FB, 0,05 g de TVS, y la razón en peso de LiDFP:FB:TVS era de 1:6:0,05) a 90,95 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno (EC):carbonato de dimetilo (DMC) = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvieron  $\text{LiPF}_6$  0,5 M y LiFSI 1 M (véase la tabla 1 a continuación).

### 55 (Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de clase de 4,2 V de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuosa anteriormente preparada en lugar de usar la disolución de electrolito no acuosa del ejemplo 1.

#### Ejemplo 4.

### 65 (Preparación de disolución de electrolito no acuosa)

Se preparó una disolución de electrolito no acuosa de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se añadieron 7,2 g de un segundo aditivo (1 g de LiDFP, 6 g de FB, 0,2 g de TVS, y la razón en peso de LiDFP:FB:TVS era de 1:6:0,2) a 90,8 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno (EC):carbonato de dimetilo (DMC) = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvieron  $\text{LiPF}_6$  0,5 M y LiFSI 1 M (véase la tabla 1 a continuación).

5

(Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de clase de 4,2 V de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuosa anteriormente preparada en lugar de usar la disolución de electrolito no acuosa del ejemplo 1.

10

Ejemplo 5.

(Preparación de disolución de electrolito no acuosa)

15

Se preparó una disolución de electrolito no acuosa añadiendo 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso (Mw): 5.000,  $p_1=5$ , y  $q_1=3$ ), como primer aditivo, 2,05 g de un segundo aditivo (1 g de LiDFP, 1 g de FB, 0,05 g de TVS, y la razón en peso de LiDFP:FB:TVS era de 1:1:0,05), y 0,5 g de 1,3-propano-sultona (PS) y 1 g de sulfato de etileno (Esa), como aditivos adicionales, a 95,95 g de un disolvente orgánico (EC:DMC = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvieron  $\text{LiPF}_6$  0,5 M y LiFSI 1,5 M (véase la tabla 1 a continuación).

20

(Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de clase de 4,2 V de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuosa anteriormente preparada en lugar de usar la disolución de electrolito no acuosa del ejemplo 1.

25

Ejemplo 6.

30

(Preparación de disolución de electrolito no acuosa)

Se preparó una disolución de electrolito no acuosa de la misma manera que en el ejemplo 5 excepto porque se añadieron 2,2 g de un segundo aditivo (1 g de LiDFP, 1 g de FB, 0,2 g de TVS, y la razón en peso de LiDFP:FB:TVS era de 1:1:0,2) a 95,8 g de un disolvente orgánico (EC:DMC = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvieron  $\text{LiPF}_6$  0,5 M y LiFSI 1,5 M (véase la tabla 1 a continuación).

35

(Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de clase de 4,2 V de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuosa anteriormente preparada en lugar de usar la disolución de electrolito no acuosa del ejemplo 1.

40

Ejemplo 7.

45

(Preparación de disolución de electrolito no acuosa)

Se preparó una disolución de electrolito no acuosa de la misma manera que en el ejemplo 5 excepto porque se añadieron 7,05 g de un segundo aditivo (1 g de LiDFP, 6 g de FB, 0,05 g de TVS, y la razón en peso de LiDFP:FB:TVS era de 1:6:0,05) a 90,95 g de un disolvente orgánico (EC:DMC = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvieron  $\text{LiPF}_6$  0,5 M y LiFSI 1,5 M (véase la tabla 1 a continuación).

50

(Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de clase de 4,2 V de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuosa anteriormente preparada en lugar de usar la disolución de electrolito no acuosa del ejemplo 1.

55

Ejemplo 8.

60

(Preparación de disolución de electrolito no acuosa)

Se preparó una disolución de electrolito no acuosa de la misma manera que en el ejemplo 5 excepto porque se añadieron 7,2 g de un segundo aditivo (1 g de LiDFP, 6 g de FB, 0,2 g de TVS, y la razón en peso de LiDFP:FB:TVS era de 1:6:0,2) a 90,8 g de un disolvente orgánico (EC:DMC = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvieron  $\text{LiPF}_6$  0,5 M y LiFSI 1,5 M (véase la tabla 1 a continuación).

65

(Preparación de batería secundaria)

5 Se preparó una batería secundaria de clase de 4,2 V de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuosa anteriormente preparada en lugar de usar la disolución de electrolito no acuosa del ejemplo 1.

Ejemplo 9.

10 (Preparación de disolución de electrolito no acuosa)

15 Se preparó una disolución de electrolito no acuosa añadiendo 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso (Mw): 5.000,  $p_1=5$ , y  $q_1=3$ ), como primer aditivo, 2,05 g de un segundo aditivo (1 g de LiDFP, 1 g de FB, 0,05 g de TVS, y la razón en peso de LiDFP:FB:TVS era de 1:1:0,05), y 0,5 g de 1,3-propano-sultona (PS) y 1 g de sulfato de etileno (Esa), como aditivos adicionales, a 95,95 g de un disolvente orgánico (EC:DMC = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvieron  $\text{LiPF}_6$  1 M y LiFSI 1 M (véase la tabla 1 a continuación).

(Preparación de batería secundaria)

20 Se preparó una batería secundaria de clase de 4,2 V de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuosa anteriormente preparada en lugar de usar la disolución de electrolito no acuosa del ejemplo 1.

25 Ejemplo 10.

(Preparación de disolución de electrolito no acuosa)

30 Se preparó una disolución de electrolito no acuosa de la misma manera que en el ejemplo 9 excepto porque se añadieron 2,2 g de un segundo aditivo (1 g de LiDFP, 1 g de FB, 0,2 g de TVS, y la razón en peso de LiDFP:FB:TVS era de 1:1:0,2) a 95,8 g de un disolvente orgánico (EC:DMC = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvieron  $\text{LiPF}_6$  1 M y LiFSI 1 M (véase la tabla 1 a continuación).

(Preparación de batería secundaria)

35 Se preparó una batería secundaria de clase de 4,2 V de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuosa anteriormente preparada en lugar de usar la disolución de electrolito no acuosa del ejemplo 1.

40 Ejemplo 11.

(Preparación de disolución de electrolito no acuosa)

45 Se preparó una disolución de electrolito no acuosa de la misma manera que en el ejemplo 9 excepto porque se añadieron 7,05 g de un segundo aditivo (1 g de LiDFP, 6 g de FB, 0,05 g de TVS, y la razón en peso de LiDFP:FB:TVS era de 1:6:0,05) a 90,95 g de un disolvente orgánico (EC:DMC = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvieron  $\text{LiPF}_6$  1 M y LiFSI 1 M (véase la tabla 1 a continuación).

(Preparación de batería secundaria)

50 Se preparó una batería secundaria de clase de 4,2 V de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuosa anteriormente preparada en lugar de usar la disolución de electrolito no acuosa del ejemplo 1.

55 Ejemplo 12.

(Preparación de disolución de electrolito no acuosa)

60 Se preparó una disolución de electrolito no acuosa de la misma manera que en el ejemplo 9 excepto porque se añadieron 7,2 g de un segundo aditivo (1 g de LiDFP, 6 g de FB, 0,2 g de TVS, y la razón en peso de LiDFP:FB:TVS era de 1:6:0,2) a 90,8 g de un disolvente orgánico (EC:DMC = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvieron  $\text{LiPF}_6$  1 M y LiFSI 1 M (véase la tabla 1 a continuación).

(Preparación de batería secundaria)

65 Se preparó una batería secundaria de clase de 4,2 V de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se

usó la disolución de electrolito no acuosa anteriormente preparada en lugar de usar la disolución de electrolito no acuosa del ejemplo 1.

Ejemplo 13.

5

(Preparación de disolución de electrolito no acuosa)

Se preparó una disolución de electrolito no acuosa añadiendo 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso (Mw): 5.000,  $p_1=5$ , y  $q_1=3$ ), como primer aditivo, 2,05 g de un segundo aditivo (1 g de LiDFP, 1 g de FB, 0,05 g de TVS, y la razón en peso de LiDFP:FB:TVS era de 1:1:0,05), y 0,5 g de 1,3-propano-sultona (PS) y 1 g de sulfato de etileno (Esa), como aditivos adicionales, a 95,95 g de un disolvente orgánico (EC:DMC = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvieron  $\text{LiPF}_6$  1,0 M y LiFSI 0,5 M (véase la tabla 1 a continuación).

15 (Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de clase de 4,2 V de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuosa anteriormente preparada en lugar de usar la disolución de electrolito no acuosa del ejemplo 1.

20

Ejemplo 14.

(Preparación de disolución de electrolito no acuosa)

Se preparó una disolución de electrolito no acuosa de la misma manera que en el ejemplo 13 excepto porque se añadieron 2,2 g de un segundo aditivo (1 g de LiDFP, 1 g de FB, 0,2 g de TVS, y la razón en peso de LiDFP:FB:TVS era de 1:1:0,2) a 95,8 g de un disolvente orgánico (EC:DMC = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvieron  $\text{LiPF}_6$  1,0 M y LiFSI 0,5 M (véase la tabla 1 a continuación).

30 (Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de clase de 4,2 V de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuosa anteriormente preparada en lugar de usar la disolución de electrolito no acuosa del ejemplo 1.

35

Ejemplo 15.

(Preparación de disolución de electrolito no acuosa)

Se preparó una disolución de electrolito no acuosa de la misma manera que en el ejemplo 13 excepto porque se añadieron 7,05 g de un segundo aditivo (1 g de LiDFP, 6 g de FB, 0,05 g de TVS, y la razón en peso de LiDFP:FB:TVS era de 1:6:0,05) a 90,95 g de un disolvente orgánico (EC:DMC = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvieron  $\text{LiPF}_6$  1,0 M y LiFSI 0,5 M (véase la tabla 1 a continuación).

45 (Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de clase de 4,2 V de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuosa anteriormente preparada en lugar de usar la disolución de electrolito no acuosa del ejemplo 1.

50

Ejemplo 16.

(Preparación de disolución de electrolito no acuosa)

Se preparó una disolución de electrolito no acuosa de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se añadieron 7,2 g de un segundo aditivo (1 g de LiDFP, 6 g de FB, 0,2 g de TVS, y la razón en peso de LiDFP:FB:TVS era de 1:6:0,2) a 90,8 g de un disolvente orgánico (EC:DMC = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvieron  $\text{LiPF}_6$  1,0 M y LiFSI 0,5 M (véase la tabla 1 a continuación).

60 (Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de clase de 4,2 V de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuosa anteriormente preparada en lugar de usar la disolución de electrolito no acuosa del ejemplo 1.

65

Ejemplo 17.

(Preparación de disolución de electrolito no acuosa)

5 Se preparó una disolución de electrolito no acuosa de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se añadieron 7,05 g de un segundo aditivo (1 g de LiDFP, 6 g de FB, 0,05 g de TVS, y la razón en peso de LiDFP:FB:TVS era de 1:6:0,05) a 90,95 g de un disolvente orgánico (EC:DMC = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvieron  $\text{LiPF}_6$  1,05 M y LiFSI 0,45 M (véase la tabla 1 a continuación).

(Preparación de batería secundaria)

10 Se preparó una batería secundaria de clase de 4,2 V de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuosa anteriormente preparada en lugar de usar la disolución de electrolito no acuosa del ejemplo 1.

15 Ejemplo 18.

(Preparación de disolución de electrolito no acuosa)

20 Se preparó una disolución de electrolito no acuosa de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se añadieron 5,7 g del compuesto representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso (Mw): 5.000,  $p1=5$ , y  $q1=3$ ), como primer aditivo, a 90,75 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno (EC):carbonato de dimetilo (DMC) = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvieron  $\text{LiPF}_6$  0,5 M y LiFSI 1 M (véase la tabla 1 a continuación).

25 (Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de clase de 4,2 V de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuosa anteriormente preparada en lugar de usar la disolución de electrolito no acuosa del ejemplo 1.

30 Ejemplo 19.

(Preparación de disolución de electrolito no acuosa)

35 Se preparó una disolución de electrolito no acuosa añadiendo 0,3 g del compuesto representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso (Mw): 5.000,  $p1=5$ , y  $q1=3$ ), como primer aditivo, 7,2 g de un segundo aditivo (1 g de LiDFP, 6 g de FB, 0,2 g de TVS, y la razón en peso de LiDFP:FB:TVS era de 1:6:0,2), 0,5 g de 1,3-propanosultona (PS), y 1 g de sulfato de etileno (Esa) a 91 g de un disolvente orgánico (EC:DMC = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvieron  $\text{LiPF}_6$  1 M y LiFSI 1 M (véase la tabla 1 a continuación).

40 (Preparación de batería secundaria)

45 Se preparó una batería secundaria de clase de 4,2 V de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuosa anteriormente preparada en lugar de usar la disolución de electrolito no acuosa del ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 1.

(Preparación de disolución de electrolito no acuosa)

50 Se preparó una disolución de electrolito no acuosa añadiendo 3 g de carbonato de vinileno, 0,5 g de 1,3-propanosultona (PS), y 1 g de sulfato de etileno (Esa), como aditivos adicionales, a 95,5 g de un disolvente orgánico (EC:EMC = razón en volumen de 3:7) en el que se disolvieron  $\text{LiPF}_6$  0,3 M y LiFSI 0,7 M (véase la tabla 1 a continuación).

55 (Preparación de batería secundaria)

60 Se preparó una batería secundaria de clase de 4,2 V de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuosa anteriormente preparada en lugar de usar la disolución de electrolito no acuosa del ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 2.

(Preparación de disolución de electrolito no acuosa)

65 Se preparó una disolución de electrolito no acuosa añadiendo 3 g de carbonato de vinileno, 0,5 g de 1,3-propano-

sultona (PS), y 1 g de sulfato de etileno (Esa), como aditivos adicionales, a 95,5 g de un disolvente orgánico (EC:DMC = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvieron  $\text{LiPF}_6$  1 M y LiFSI 1 M (véase la tabla 1 a continuación).

5 (Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de clase de 4,2 V de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuosa anteriormente preparada en lugar de usar la disolución de electrolito no acuosa del ejemplo 1.

10

Ejemplo comparativo 3.

(Preparación de disolución de electrolito no acuosa)

15 Se preparó una disolución de electrolito no acuosa añadiendo 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso (Mw): 5.000,  $p_1=5$ , y  $q_1=3$ ), como primer aditivo, 7 g de un segundo aditivo (1 g de LiDfP, 6 g de FB, y la razón en peso de LiDfP:FB:TVS era de 1:6:0), 0,5 g de 1,3-propano-sultona (PS), y 1 g de sulfato de etileno (Esa) a 91 g de un disolvente orgánico (EC:DMC = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvieron  $\text{LiPF}_6$  1 M y LiFSI 1 M (véase la tabla 1 a continuación).

20

(Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de clase de 4,2 V de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuosa anteriormente preparada en lugar de usar la disolución de electrolito no acuosa del ejemplo 1.

25

Ejemplo comparativo 4.

(Preparación de disolución de electrolito no acuosa)

30

Se preparó una disolución de electrolito no acuosa añadiendo 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso (Mw): 5.000,  $p_1=5$ , y  $q_1=3$ ), como primer aditivo, 1,2 g de un segundo aditivo (1 g de LiDfP, 0,2 g de TVS, y la razón en peso de LiDfP:FB:TVS era de 1:0:0,2), 0,5 g de 1,3-propano-sultona (PS), y 1 g de sulfato de etileno (Esa) a 96,8 g de un disolvente orgánico (EC:DMC = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvieron  $\text{LiPF}_6$  1 M y LiFSI 1 M (véase la tabla 1 a continuación).

35

(Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de clase de 4,2 V de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuosa anteriormente preparada en lugar de usar la disolución de electrolito no acuosa del ejemplo 1.

40

Ejemplo comparativo 5.

(Preparación de disolución de electrolito no acuosa)

45

Se preparó una disolución de electrolito no acuosa añadiendo 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1a (peso molecular promedio en peso (Mw): 5.000,  $p_1=5$ , y  $q_1=3$ ), como primer aditivo, 6,2 g de un segundo aditivo (6 g de FB, 0,2 g de TVS, y la razón en peso de LiDfP:FB:TVS era de 0:6:0,2), 0,5 g de 1,3-propano-sultona (PS), y 1 g de sulfato de etileno (Esa) a 91,8 g de un disolvente orgánico (EC:DMC = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvieron  $\text{LiPF}_6$  1 M y LiFSI 1 M (véase la tabla 1 a continuación).

50

(Preparación de batería secundaria)

Se preparó una batería secundaria de clase de 4,2 V de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuosa anteriormente preparada en lugar de usar la disolución de electrolito no acuosa del ejemplo 1.

55

Ejemplo comparativo 6.

60

(Preparación de disolución de electrolito no acuosa)

Se preparó una disolución de electrolito no acuosa sin incluir un primer aditivo añadiendo 7,2 g de un segundo aditivo (1 g de LiDfP, 6 g de FB, 0,2 g de TVS, y la razón en peso de LiDfP:FB:TVS era de 1:6:0,2), 0,5 g de 1,3-propano-sultona (PS), y 1 g de sulfato de etileno (Esa) a 91,3 g de un disolvente orgánico (EC:DMC = razón en volumen de 1:9) en el que se disolvieron  $\text{LiPF}_6$  1 M y LiFSI 1 M (véase la tabla 1 a continuación).

65

(Preparación de batería secundaria)

5 Se preparó una batería secundaria de clase de 4,2 V de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuosa anteriormente preparada en lugar de usar la disolución de electrolito no acuosa del ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 7.

10 (Preparación de electrodo positivo)

15 Se añadieron el 94 % en peso de  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$  (NCM622) como material activo de electrodo positivo, el 3 % en peso de negro de carbono como agente conductor, y el 3 % en peso de poli(fluoruro de vinilideno), como aglutinante, a N-metil-2-pirrolidona (NMP), como disolvente, para preparar una suspensión espesa de electrodo positivo (contenido en sólidos del 50 % en peso). Se recubrió una película delgada de aluminio (Al) de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  de grosor, como colector de electrodo positivo, con la suspensión espesa de mezcla de electrodo positivo a una capacidad de carga de 3  $\text{mAh}/\text{cm}^2$ , se secó y se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo.

20 (Preparación de electrodo negativo)

25 Se añadieron el 96 % en peso de un material activo de electrodo negativo (grafito:SiO = razón en peso de 95:5), el 3 % en peso de PVDF como aglutinante, y el 1 % en peso de negro de carbono, como agente conductor, a NMP, como disolvente, para preparar una suspensión espesa de electrodo negativo (contenido en sólidos del 80 % en peso). Se recubrió una película delgada de cobre (Cu) de 10  $\mu\text{m}$  de grosor, como colector de electrodo negativo, con la suspensión espesa de mezcla de electrodo negativo, se secó y se prensó con rodillo para preparar un electrodo negativo.

30 (Preparación de batería secundaria)

35 Se preparó un conjunto de electrodos disponiendo un separador basado en poliolefina (estructura de tres capas de polipropileno/polietileno/polipropileno (PP/PE/PP), grosor: 20  $\mu\text{m}$ ) entre el electrodo positivo y el electrodo negativo anteriormente preparados, se alojó el conjunto de electrodos en una carcasa de batería de tipo bolsa, y se inyectó la disolución de electrolito no acuosa preparada en el ejemplo 12 para preparar una batería secundaria de clase de 4,2 V (célula completa) (véase la tabla 1 a continuación).

[Tabla 1]

	Composición de disolución de electrolito no acuosa										Electrodo positivo	Electrodo negativo
	Sal de litio		Disolvente orgánico			Primer aditivo		Segundo aditivo		Aditivo adicional		
	Razón molar de primera sal de litio:segunda sal de litio	Concentración total (M) de sal de litio	Composición	Cantidad de adición (g)	Cantidad de adición de oligómero de fórmula 1a (g)	Razón en peso de LiDPP:FB:TVS	Cantidad total (g)	Cantidad total (g)	Cantidad total (g)			
Ejemplo 1	1:2	1,5	EC/DMC=1:9	95,95	0,5	1:1:0,05	2,05	1,5	NCM811	95:5		
Ejemplo 2	1:2	1,5	EC/DMC=1:9	95,8	0,5	1:1:0,2	2,2	1,5	NCM811	95:5		
Ejemplo 3	1:2	1,5	EC/DMC=1:9	90,95	0,5	1:6:0,05	7,05	1,5	NCM811	95:5		
Ejemplo 4	1:2	1,5	EC/DMC=1:9	90,8	0,5	1:6:0,2	7,2	1,5	NCM811	95:5		
Ejemplo 5	1:3	2	EC/DMC=1:9	95,95	0,5	1:1:0,05	2,05	1,5	NCM811	95:5		
Ejemplo 6	1:3	2	EC/DMC=1:9	95,8	0,5	1:1:0,2	2,2	1,5	NCM811	95:5		
Ejemplo 7	1:3	2	EC/DMC=1:9	90,95	0,5	1:6:0,05	7,05	1,5	NCM811	95:5		
Ejemplo 8	1:3	2	EC/DMC=1:9	90,8	0,5	1:6:0,2	7,2	1,5	NCM811	95:5		
Ejemplo 9	1:1	2	EC/DMC=1:9	95,95	0,5	1:1:0,05	2,05	1,5	NCM811	95:5		
Ejemplo 10	1:1	2	EC/DMC=1:9	95,8	0,5	1:1:0,2	2,2	1,5	NCM811	95:5		
Ejemplo 11	1:1	2	EC/DMC=1:9	90,95	0,5	1:6:0,05	7,05	1,5	NCM811	95:5		
Ejemplo 12	1:1	2	EC/DMC=1:9	90,8	0,5	1:6:0,2	7,2	1,5	NCM811	95:5		
Ejemplo 13	1:0,5	1,5	EC/DMC=1:9	95,95	0,5	1:1:0,05	2,05	1,5	NCM811	95:5		
Ejemplo 14	1:0,5	1,5	EC/DMC=1:9	95,8	0,5	1:1:0,2	2,2	1,5	NCM811	95:5		
Ejemplo 15	1:0,5	1,5	EC/DMC=1:9	90,95	0,5	1:6:0,05	7,05	1,5	NCM811	95:5		
Ejemplo 16	1:0,5	1,5	EC/DMC=1:9	90,8	0,5	1:6:0,2	7,2	1,5	NCM811	95:5		
Ejemplo 17	1:0,43	1,5	EC/DMC=1:9	90,95	0,5	1:6:0,05	7,05	1,5	NCM811	95:5		
Ejemplo 18	1:2	1,5	EC/DMC=1:9	90,75	5,7	1:1:0,05	2,05	1,5	NCM811	95:5		
Ejemplo 19	1:1	2	EC/DMC=1:9	91	0,3	1:6:0,2	7,2	1,5	NCM811	95:5		
Ejemplo comparativo 1	1:2,3	1	EC/DMC=3:7	95,5	-	-	-	4,5	NCM811	95:5		
Ejemplo comparativo 2	1:1	2	EC/DMC=1:9	95,5	-	-	-	4,5	NCM811	95:5		
Ejemplo comparativo 3	1:1	2	EC/DMC=1:9	91	0,5	1:6:0	7	1,5	NCM811	95:5		
Ejemplo comparativo 4	1:1	2	EC/DMC=1:9	96,8	0,5	1:0:0,2	1,2	1,5	NCM811	95:5		
Ejemplo comparativo 5	1:1	2	EC/DMC=1:9	91,8	0,5	0:6:0,2	6,2	1,5	NCM811	95:5		
Ejemplo comparativo 6	1:1	2	EC/DMC=1:9	91,3	-	1:6:0,2	7,2	1,5	NCM811	95:5		
Ejemplo comparativo 7	1:1	2	EC/DMC=1:9	90,8	0,5	1:6:0,2	7,2	1,5	NCM622	100:0		

Ejemplos experimentales

Ejemplo experimental 1. Evaluación de la resistencia interna de corriente continua (1) a baja temperatura (-10 °C)

Después de someter cada una de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 1 a 4 y las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 13 a 17, que incluían la disolución de electrolito no acuosa que tiene una concentración total de la sal de litio de 1,5 M, a un procedimiento de formación a una tasa de 0,1 C durante 3 horas a 25 °C, se cargó cada batería secundaria a una tasa de 0,33 C hasta 4,25 V en una condición de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 25 °C y se descargó a una tasa de 0,33 C hasta 2,5 V en una condición de corriente constante (CC). Se establecieron la carga y descarga anteriores como un ciclo, y se realizaron 3 ciclos de carga y descarga iniciales.

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

[Tabla 2]

	DCIR a baja temperatura (-10 °C) (mohm)
Ejemplo 1	178,3
Ejemplo 2	213,1
Ejemplo 3	183,5
Ejemplo 4	234,3
Ejemplo 13	287,2
Ejemplo 14	299,4
Ejemplo 15	291,2
Ejemplo 16	303,5
Ejemplo 17	425,1

Haciendo referencia a la tabla 2, puede entenderse que las resistencias internas de corriente continua (DCIR) a baja temperatura de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos 13 a 16 mejoraron hasta aproximadamente 303,5 mohm o menos. Puede predecirse que esto se debió a la estabilización de la conductividad iónica de iones de litio en la batería, la mejora de la humectación de disolución de electrolito al mismo tiempo, y el efecto de formación de una película estable sobre la superficie del electrodo, porque la disolución de electrolito no acuosa contenía el primer aditivo y el segundo aditivo así como los dos tipos de las sales de litio.

En cambio, dado que la batería secundaria de litio preparada en el ejemplo 17 tenía una razón molar de la segunda sal de litio con respecto a la primera sal de litio relativamente inferior, se redujo la conductividad iónica del electrolito y se aumentó la resistencia en una superficie de contacto de electrodo negativo y, por tanto, puede entenderse que la resistencia interna de corriente continua (DCIR) aumentó ligeramente hasta aproximadamente 312 ohm.

Ejemplo experimental 2. Evaluación de la resistencia interna de corriente continua (2) a baja temperatura (-10 °C)

Se cargó cada una de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 5 a 10, que incluían la disolución de electrolito no acuosa que tenía una concentración total de la sal de litio de 2 M, la batería secundaria preparada en el ejemplo comparativo 1, que incluía la disolución de electrolito no acuosa que tenía una concentración total de la sal de litio de 1 M, y las baterías secundarias preparadas en los ejemplos comparativos 2 a 6, que incluían la disolución de electrolito no acuosa que tenía una concentración total de la sal de litio de 2 M, a una tasa de 0,33 C hasta 4,25 V en una condición de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 25 °C y se descargaron a una tasa de 0,33 C hasta 2,5 V en una condición de CC. Se establecieron la carga y descarga anteriores como un ciclo, y se realizaron 3 ciclos de carga y descarga iniciales.

Posteriormente, en un estado de carga (SOC) del 50 %, se midió la resistencia interna de corriente continua (DCIR) a baja temperatura de cada batería secundaria usando una diferencia de tensión generada descargando la batería a una tasa de 2,5 C durante 30 segundos a una baja temperatura (-10 °C). Los resultados de la misma se presentan en la tabla 3 a continuación.

[Tabla 3]

	DCIR a baja temperatura (-10 °C) (mohm)
Ejemplo 5	303,7
Ejemplo 6	332,2
Ejemplo 7	311,5

Ejemplo 8	339,4
Ejemplo 9	324,7
Ejemplo 10	335,1
Ejemplo comparativo 1	416,5
Ejemplo comparativo 2	553,3
Ejemplo comparativo 3	340,8
Ejemplo comparativo 4	342,9
Ejemplo comparativo 5	439,0
Ejemplo comparativo 6	537,1

Haciendo referencia a la tabla 3, las resistencias internas de corriente continua (DCIR) a baja temperatura de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos comparativos 1 a 6 fueron de aproximadamente 340,8 mohm o más, pero puede entenderse que las resistencias internas de corriente continua (DCIR) a baja temperatura de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 5 a 10 mejoraron hasta aproximadamente 339,4 mohm o menos. Puede predecirse que esto se debió a la estabilización de la conductividad iónica de iones de litio en la batería, la mejora de la humectación de disolución de electrolito al mismo tiempo, y el efecto de formación de una película estable sobre la superficie del electrodo, porque la disolución de electrolito no acuosa contenía el primer aditivo y el segundo aditivo así como los dos tipos de las sales de litio.

Ejemplo experimental 3. Evaluación de retención de capacidad tras el almacenamiento a alta temperatura

Después de someter cada una de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 1 a 16, 18 y 19 y los ejemplos comparativos 1 a 6 a un procedimiento de formación a una tasa de 0,1 C durante 3 horas a 25 °C, se cargó cada batería secundaria a una tasa de 0,33 C hasta 4,25 V en una condición de CC-CV a 25 °C y se descargó a una tasa de 0,33 C hasta 2,5 V en una condición de CC. Se establecieron la carga y descarga anteriores como un ciclo, y se realizaron 3 ciclos de carga y descarga iniciales.

Posteriormente, después de cargar la batería secundaria a una tasa de 0,33 C hasta 4,25 V en una condición de CC-CV, almacenarse a 60 °C durante 6 semanas (SOC (estado de carga) del 100 %) y después descargarse a una tasa de 0,33 C hasta 2,5 V en una condición de CC, se midió la retención de capacidad.

Se evaluó la retención de capacidad tras el almacenamiento a alta temperatura (60 °C) usando la siguiente ecuación 1 y los resultados de la misma se presentan en la tabla 4 a continuación.

[Ecuación 1]

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

Ejemplo experimental 4. Evaluación de la tasa de aumento de resistencia tras el almacenamiento a alta temperatura

Después de someter cada una de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 1 a 16, 18 y 19 y los ejemplos comparativos 1 a 6 a un procedimiento de formación a una tasa de 0,1 C durante 3 horas a 25 °C, se cargó cada batería secundaria a una tasa de 0,33 C hasta 4,25 V en una condición de CC-CV a 25 °C y se descargó a una tasa de 0,33 C hasta 2,5 V en una condición de CC. Se establecieron la carga y descarga anteriores como un ciclo, y se realizaron 3 ciclos de carga y descarga iniciales. Se midió una tensión inicial usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A) y se calculó un valor de resistencia a partir de la misma.

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

El valor de resistencia inicial y el valor de resistencia tras el almacenamiento a alta temperatura medidos tal como se describió anteriormente se sustituyeron en la siguiente ecuación (2) para medir una tasa de aumento de resistencia y los resultados de la misma se presentan en la tabla 4 a continuación.

[Ecuación 2]

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

[Tabla 4]

	Características de almacenamiento a alta temperatura (60 °C / 6 semanas)	
	Retención de capacidad (%)	Tasa de aumento de resistencia (%)
Ejemplo 1	89,6	8,5
Ejemplo 2	93,6	7,3
Ejemplo 3	85,3	10,7
Ejemplo 4	86,9	9,7
Ejemplo 5	85,6	14,8
Ejemplo 6	86,9	12,9
Ejemplo 7	84,2	16,4
Ejemplo 8	85,5	14,2
Ejemplo 9	81,6	15,8
Ejemplo 10	83,1	12,3
Ejemplo 11	81,7	15,8
Ejemplo 12	82,7	13,3
Ejemplo 13	87,4	10,5
Ejemplo 14	89,5	9,4
Ejemplo 15	83,2	12,9
Ejemplo 16	85,3	12,1
Ejemplo 18	80,6	17,4
Ejemplo 19	80,7	18,5
Ejemplo comparativo 1	72,4	19,8
Ejemplo comparativo 2	75,7	23,7
Ejemplo comparativo 3	78,7	26,2
Ejemplo comparativo 4	76,8	20,5
Ejemplo comparativo 5	75,8	24,2
Ejemplo comparativo 6	74,7	23,3

5 Haciendo referencia a la tabla 4, las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 16 tenían una retención de capacidad (%) del 81,6 % o más y una tasa de aumento de resistencia (%) del 16,4 % o menos tras el almacenamiento a 60 °C durante 6 semanas, pero puede entenderse que las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos comparativos 1 a 6 tenían una retención de capacidad (%) del 78,7 % o menos tras el almacenamiento a 60 °C durante 6 semanas y una tasa de aumento de resistencia (%) se deterioró hasta el 19,8 % o más.

10 Con respecto a la batería secundaria de litio del ejemplo 18 que incluía la disolución de electrolito no acuosa en la que se añadió la cantidad excesiva del primer aditivo, dado que se redujo la humectabilidad debido al aumento de la viscosidad de la disolución de electrolito, puede entenderse que la retención de capacidad (%) tras el almacenamiento a 60 °C durante 6 semanas era del 80,6 % lo cual era ligeramente inferior a las de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 16 y una tasa de aumento de resistencia (%) era del 17,4 % lo cual era ligeramente superior a las de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 16.

15 Además, con respecto a la batería secundaria de litio del ejemplo 19 que incluía la disolución de electrolito no acuosa en la que se añadió la cantidad excesiva del segundo aditivo en comparación con el primer aditivo, dado que se aumentó un grosor de la película formada sobre la superficie del electrodo, puede entenderse que la retención de capacidad (%) tras el almacenamiento a 60 °C durante 6 semanas era del 80,7 % lo cual era ligeramente inferior a las de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 16 y una tasa de aumento de resistencia (%) era del 18,5 % lo cual era ligeramente superior a las de las baterías secundarias de litio preparadas en los ejemplos 1 a 16.

Ejemplo experimental 5. Evaluación de características de ciclo a alta temperatura

30 Después de someterse cada una de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 4, 8, 12 y 16 y el ejemplo comparativo 6 a un procedimiento de formación a una tasa de 0,1 C durante 3 horas a 25 °C, se cargó cada batería secundaria a una tasa de 0,33 C hasta 4,25 V en una condición de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 25 °C y se descargó a una tasa de 0,33 C hasta 2,5 V en una condición de CC. Se establecieron la carga y descarga anteriores como un ciclo, y se realizaron 3 ciclos de carga y descarga iniciales.

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

Se sustituyeron la capacidad después del primer ciclo y la capacidad después de un 150° ciclo en la siguiente ecuación 3 para calcular retención de capacidad. Los resultados de la misma se presentan en la tabla 5 a continuación.

5 [Ecuación 3]

Retención de capacidad (%) = (capacidad de descarga después del 150° ciclo / capacidad de descarga después del 1er ciclo) x 100

10 [Tabla 5]

	Retención de capacidad después de 150 ciclos (%)
Ejemplo 4	91
Ejemplo 8	91
Ejemplo 12	89
Ejemplo 16	90
Ejemplo comparativo 6	63

15 Haciendo referencia a la tabla 5, las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 4, 8, 12 y 16, que incluían la disolución de electrolito no acuosa que contenía tanto el primer aditivo como el segundo aditivo, tenían una retención de capacidad (%) después de 150 ciclos a una alta temperatura (45 °C) de aproximadamente el 89 % o más, e las que puede entenderse que las retenciones de capacidad después de 150 ciclos a una alta temperatura (45 °C) mejoraron significativamente en comparación con la (63 %) de la batería secundaria preparada en el ejemplo comparativo 6 que incluía la disolución de electrolito no acuosa que sólo contenía el segundo aditivo sin contener el primer aditivo.

Ejemplo experimental 6. Evaluación de características de almacenamiento a alta temperatura

25 Se evaluó la resistencia interna de corriente continua a una baja temperatura (-10 °C) de la misma manera que en el ejemplo experimental 1 para cada una de las baterías secundarias preparadas en el ejemplo 12 y el ejemplo comparativo 7, y los resultados de la misma se presentan en la tabla 6 a continuación.

30 Además, se evaluaron la retención de capacidad tras el almacenamiento a alta temperatura, tasa de aumento de resistencia tras el almacenamiento a alta temperatura y características de ciclo a alta temperatura de la misma manera que en los ejemplos experimentales 3 a 5 para la batería secundaria preparada en el ejemplo comparativo 7, y los resultados de la misma se presentan en la tabla 6 a continuación.

35 En este caso, los resultados de evaluación de la retención de capacidad tras el almacenamiento a alta temperatura, tasa de aumento de resistencia tras el almacenamiento a alta temperatura y características de ciclo a alta temperatura de la batería secundaria del ejemplo 12, que se midieron en los ejemplos experimentales 3 a 5, se indican juntos en la tabla 6 a continuación.

[Tabla 6]

	DCIR a baja temperatura (-10 °C) (mohm)	Características de almacenamiento a alta temperatura (60 °C/6 semanas)		Retención de capacidad después de 150 ciclos (%)
		Retención de capacidad (%)	Tasa de aumento de resistencia (%)	
Ejemplo 12	342,1	82,7	13,3	89
Ejemplo comparativo 7	402,8	78,5	29,5	84

40 Haciendo referencia a la tabla 6, con respecto a la batería secundaria del ejemplo 12 en la que se usó Li (Ni<sub>0,8</sub>Co<sub>0,1</sub>Mn<sub>0,1</sub>)O<sub>2</sub> como material activo de electrodo positivo y se usó la mezcla de grafito y SiO como material activo de electrodo negativo junto con la disolución de electrolito no acuosa preparada en la presente invención, puede confirmarse que los resultados de la resistencia interna de corriente continua (DCIR) a baja temperatura, retención de capacidad tras el almacenamiento a alta temperatura y características de vida útil de ciclos a alta temperatura se mejoraron todos ellos en comparación con los de la batería secundaria el ejemplo comparativo 7 en la que se usó Li (Ni<sub>0,6</sub>Co<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,2</sub>)O<sub>2</sub> como material activo de electrodo positivo y sólo se usó grafito como material activo de electrodo negativo junto con la disolución de electrolito no acuosa preparada en la presente invención.

50 Las descripciones anteriores son simplemente realizaciones a modo de ejemplo para preparar la batería secundaria según la presente invención, de modo que la presente invención no se limita a las mismas. El verdadero alcance de la presente invención debe definirse hasta el grado en el que los expertos en la técnica pueden realizar diversas modificaciones y cambios a las mismas sin alejarse del alcance de la invención, tal como se define mediante las

reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

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

un disolvente orgánico,

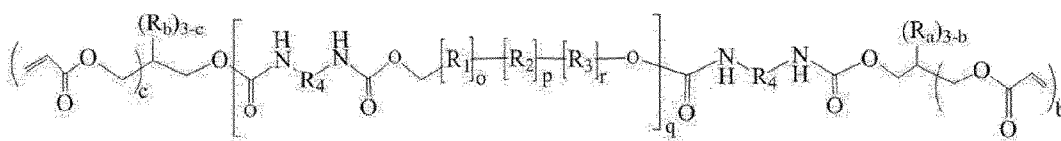
una primera sal de litio que es  $\text{LiPF}_6$ ,

una segunda sal de litio excluyendo  $\text{LiPF}_6$ ,

un primer aditivo que es un oligómero representado por la fórmula 1, y

un segundo aditivo que es un aditivo mixto de difluorofosfato de litio ( $\text{LiDFP}$ ), fluorobenceno (FB) y tetravinilsilano (TVS):

[Fórmula 1]



en la que, en la fórmula 1,

$R_1$  es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor, o  $-R_1'-O-$ , en el que  $R_1'$  es un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor,

$R_2$  es un grupo alquileo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor, o  $-R_2'-O-$ , en el que  $R_2'$  es un grupo alquileo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono que no está sustituido o está sustituido con flúor,

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

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

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

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

o es un número entero de 1 a 5,

p es un número entero de 1 a 10,

r es un número entero de 1 a 5,

q es un número entero de 1 a 15, y

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

2. Disolución de electrolito no acuosa para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que una razón molar de la primera sal de litio con respecto a la segunda sal de litio está en un intervalo de 1:0,5 a 1:3,3.

3. Disolución de electrolito no acuosa para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el disolvente orgánico es un disolvente mixto que incluye un disolvente orgánico basado en carbonato cíclico y un disolvente orgánico basado en carbonato lineal.

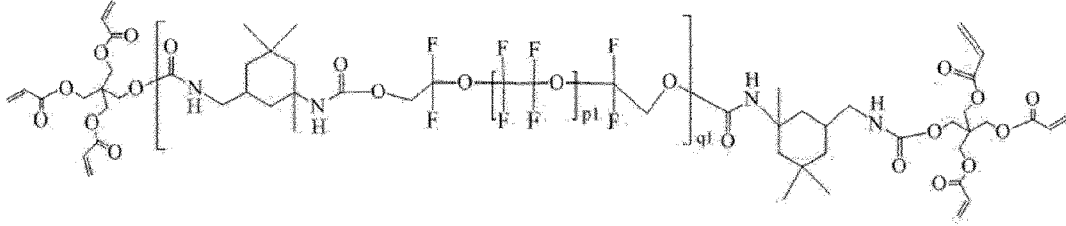
4. Disolución de electrolito no acuosa para una batería secundaria de litio según la reivindicación 3, en la que el disolvente orgánico basado en carbonato lineal es carbonato de dimetilo.

5. Disolución de electrolito no acuosa para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que,

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

- 5  
6. Disolución de electrolito no acuosa para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el oligómero representado por la fórmula 1 comprende un compuesto representado por la fórmula 1a:

[Fórmula 1a]



10 en la que, en la fórmula 1a,

15 p1 y q1 son números de unidades de repetición,

p1 es un número entero de 1 a 10, y

q1 es un número entero de 1 a 5.

- 20 7. Disolución de electrolito no acuosa para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el primer aditivo está incluido en una cantidad del 0,1 % en peso al 5,5 % en peso basándose en un peso total de la disolución de electrolito no acuosa.

- 25 8. Disolución de electrolito no acuosa para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el segundo aditivo comprende el difluorofosfato de litio (LiDfP), el fluorobenceno (FB) y el tetravinilsilano (TVS) en una razón en peso de 1:1:0,05 a 1:6:0,5.

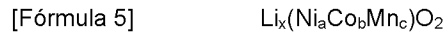
9. Batería secundaria de litio que comprende la disolución de electrolito no acuosa según la reivindicación 1.

- 30 10. Batería secundaria de litio según la reivindicación 9, en la que la batería secundaria de litio, comprende:

un electrodo positivo que incluye un óxido de metal de transición de litio representado por la siguiente fórmula 5 como material activo de electrodo positivo;

35 un electrodo negativo que incluye grafito y SiO como materiales activos de electrodo negativo; y

un separador:



en la que, en la fórmula 5,

$0,9 \leq x \leq 1,2$ ,  $0,65 < a \leq 0,9$ ,  $0,05 \leq b \leq 0,35$  y  $0,05 \leq c < 0,35$ .