

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 981 221**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 50/105 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.11.2020 PCT/KR2020/015946**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.05.2021 WO21101174**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2020 E 20890798 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2024 EP 3951990**

54 Título: **Disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio y batería secundaria de litio que incluye la misma**

30 Prioridad:

18.11.2019 KR 20190147431

12.11.2020 KR 20200151165

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

07.10.2024

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.0%)

**Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR**

72 Inventor/es:

LEE, HYUN YEONG;

LEE, CHUL HAENG;

LIM, YOUNG MIN;

LEE, JUNG MIN;

YEOM, CHUL EUN y

HAN, JUNG GU

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 981 221 T3

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

DESCRIPCIÓN

Disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio y batería secundaria de litio que incluye la misma

5 **Campo técnico**

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

10 Esta solicitud reivindica la prioridad de las solicitudes de patente coreana n.ºs 10-2019-0147431, presentada el 18 de noviembre de 2019, y 10-2020-0151165, presentada el 12 de noviembre de 2020.

Campo técnico

15 La presente invención se refiere a una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio y a una batería secundaria de litio que incluye la misma.

Antecedentes de la técnica

20 La dependencia de la energía eléctrica está aumentando gradualmente en la sociedad moderna y, por consiguiente, se ha aumentado adicionalmente la producción de energía eléctrica. Con el fin de abordar cuestiones medioambientales que surgen durante este proceso, la generación de energía renovable se encuentra en el centro de atención como sistema de generación de potencia de nueva generación. Con respecto a la energía renovable, dado que presenta características de generación de potencia intermitentes, resulta indispensable un dispositivo de almacenamiento de potencia de gran capacidad para suministrar potencia de manera estable. Una batería de iones de litio se encuentra en el centro de atención como dispositivo que presenta la mayor densidad de energía que se comercializa actualmente entre los dispositivos de almacenamiento de potencia.

30 La batería de iones de litio está compuesta por un electrodo positivo formado por un óxido de metal de transición que contiene litio, un electrodo negativo capaz de almacenar el litio, una disolución de electrolito que incluye un disolvente orgánico que contiene una sal de litio, y un separador.

35 Con respecto al electrodo positivo entre estos componentes, se almacena energía mediante una reacción rédox de metal de transición, en la que esto da como resultado el hecho de que el metal de transición debe incluirse esencialmente en un material de electrodo positivo.

40 Se produce una reducción del rendimiento del electrodo positivo a medida que un material activo de electrodo positivo se derrumba estructuralmente durante la carga y descarga repetidas. Es decir, se electrodepositan iones de metal, que se han disuelto a partir de una superficie del electrodo positivo durante un derrumbamiento estructural del electrodo positivo, sobre el electrodo negativo degradando el rendimiento de la batería. Este fenómeno tiende a aumentar adicionalmente cuando se aumenta un potencial del electrodo positivo o cuando se expone la batería a altas temperaturas.

45 Por tanto, con el fin de controlar un comportamiento de degradación de la batería, se ha llevado a cabo investigación para aplicar un aditivo que forma una película sobre el electrodo positivo y, además, está llevándose a cabo investigación para suprimir la electrodeposición del metal de transición disuelto sobre el electrodo negativo o la aparición de sustitución de iones. El documento JP H10 50344 A describe una batería secundaria de electrolito no acuoso que incluye un electrolito no acuoso que comprende un compuesto heterocíclico. El documento JP 2012 043586 A describe una disolución electrolítica que incluye un compuesto que contiene un resto arilo. El documento CN 102 569889 A describe un electrolito no acuoso para una batería de iones de litio, que comprende una cumarina o derivado de cumarina como aditivo.

Divulgación de la invención

Problema técnico

55 Un aspecto de la presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que incluye un aditivo que forma un complejo con iones de metal de transición disueltos a partir de un electrodo positivo.

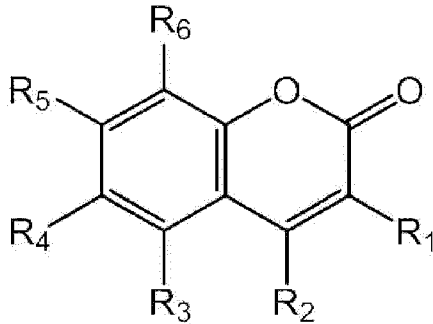
60 Otro aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio en la que se mejoran características de carga y descarga a alta tasa incluyendo la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio.

Solución técnica

65 Según un aspecto de la presente invención,

se proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que incluye una sal de litio, un disolvente orgánico y un compuesto representado por la fórmula 1 como aditivo.

5 [Fórmula 1]



10 en la que, en la fórmula 1,

R₁ es un grupo -CN,

R₂ es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y

15 R₃ a R₆ son, cada uno independientemente, hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono o un grupo -CN.

Según otro aspecto de la presente invención,

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

25 **Efectos ventajosos**

Un compuesto representado por la fórmula 1, que se incluye en una disolución de electrolito no acuoso de la presente invención, es un compuesto que contiene un grupo ciano en su estructura, en el que el grupo ciano puede suprimir la electrodeposición de iones de metal sobre un electrodo negativo formando un complejo con los iones de metal de transición disueltos a partir de un electrodo positivo de una batería secundaria de litio. Dado que la disolución de electrolito no acuoso que incluye un aditivo de este tipo se descompone de manera oxidativa antes que un disolvente orgánico formando una película sobre una superficie del electrodo positivo, puede suprimir una reacción de descomposición continua entre el electrodo positivo y el disolvente orgánico. Por tanto, si se incluye la disolución de electrolito no acuoso, puede obtenerse una batería secundaria de litio que tiene características de carga y descarga a alta tasa mejoradas.

Breve descripción de los dibujos

40 Los siguientes dibujos adjuntos a la memoria descriptiva ilustran ejemplos preferidos de la presente invención como ejemplo, y sirven para permitir entender adicionalmente conceptos técnicos de la presente invención junto con una descripción detallada de la invención facilitada a continuación y, por tanto, no debe interpretarse la presente invención únicamente con cuestiones en tales dibujos.

45 La figura 1 es un gráfico que ilustra los resultados de la evaluación de la estabilidad electroquímica de disoluciones de electrolito no acuoso según el ejemplo experimental 1;

la figura 2 es un gráfico que ilustra los resultados de la medición de tensión de inicio de la descomposición de disoluciones de electrolito no acuoso del ejemplo 3 y el ejemplo comparativo 2 según el ejemplo experimental 2;

50 la figura 3 es un gráfico que ilustra curvas de capacidad diferencial de baterías secundarias de litio del ejemplo 5 y el ejemplo comparativo 3 según el ejemplo experimental 3;

la figura 4 es un gráfico que ilustra los resultados de la evaluación de la impedancia de las baterías secundarias de litio del ejemplo 5 y el ejemplo comparativo 3 según el ejemplo experimental 5; y

55

la figura 5 es un gráfico que ilustra los resultados de la evaluación de las características de ciclo a alta temperatura de las baterías secundarias del ejemplo 5 y el ejemplo comparativo 3 según el ejemplo experimental 6.

Modo para llevar a cabo la invención

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

Se entenderá que las palabras o términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse con el significado definido en diccionarios habitualmente usados, y se entenderá adicionalmente 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.

Convencionalmente, los metales de transición que constituyen un electrodo positivo se disuelven fácilmente en una disolución de electrolito debido a un ácido generado por una reacción secundaria entre el electrodo positivo y la disolución de electrolito o un ácido formado mediante hidrólisis/descomposición térmica de una sal de litio, por ejemplo, ácido fluorhídrico (HF), o variación estructural del electrodo positivo según una carga y descarga repetidas, y los iones de metal de transición disueltos vuelven a depositarse sobre el electrodo positivo siendo una causa de aumento de la resistencia del electrodo positivo. Además, dado que los metales de transición desplazados a un electrodo negativo a través de la disolución de electrolito se electrodepositan sobre el electrodo negativo autodescargando el electrodo negativo y destruyendo una interfase de sólido-electrolito (SEI) que proporciona capacidad de pasivación al electrodo negativo, se aumenta la resistencia de superficie de contacto del electrodo negativo al fomentar una reacción adicional de descomposición de disolución de electrolito.

Dado que esta serie de reacciones reduce una cantidad de iones de litio disponibles en una batería, no sólo conduce a la degradación de la capacidad de la batería, sino que la acompaña una reacción de descomposición de disolución de electrolito y, por tanto, también se aumenta la resistencia. Además, en un caso en el que se incluyen impurezas metálicas en el electrodo cuando se configura el electrodo positivo, dado que se disuelve materia extraña metálica a partir del electrodo positivo durante una carga inicial, los iones de metal disueltos se electrodepositan sobre una superficie del electrodo negativo. Dado que los iones de metal electrodepositados crecen para dar dendritas provocando un cortocircuito interno de la batería, se convierte en una causa principal de fallo a baja tensión.

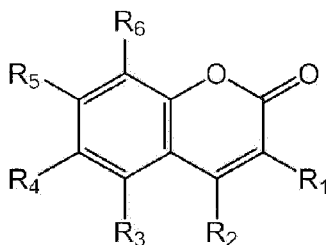
La presente invención tiene como objetivo proporcionar una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, que pueda formar una película robusta sobre una superficie del electrodo positivo mediante descomposición oxidativa antes que un disolvente orgánico incluyendo un aditivo capaz de prevenir la electrodeposición de los iones de metal sobre el electrodo negativo formando un complejo con los iones de metal disueltos, una causa de tal degradación y comportamiento de fallo, y una batería secundaria de litio en la que se mejoren la carga y descarga a alta tasa a alta temperatura incluyendo la misma.

Disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio

Específicamente, en una realización de la presente invención, se proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que incluye:

una sal de litio, un disolvente orgánico y un compuesto representado por la fórmula 1 como aditivo,

[Fórmula 1]



En la fórmula 1,

R₁ es un grupo -CN,

R₂ es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y

R₃ a R₆ son, cada uno independientemente, hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono o un

grupo -CN.

(1) Sal de litio

5 En primer lugar, en la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención, cualquier sal de litio normalmente usada en una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio puede usarse como sal de litio sin limitación, y, por ejemplo, la sal de litio puede incluir Li^+ como catión, y puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$, AlCl_4^- , AlO_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , CH_3CO_2^- , CF_3CO_2^- , AsF_6^- , SbF_6^- , CH_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BC_4O_8^- , $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$, $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$, $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ y SCN^- como anión.

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

20 La sal de litio puede cambiarse de manera apropiada en un intervalo normalmente utilizable, pero puede estar incluida en una concentración de 0,8 M a 4,0 M, por ejemplo, de 1,0 M a 3,0 M en la disolución de electrolito para obtener un efecto óptimo de formación de una película para prevenir la corrosión de una superficie de un electrodo. Si la concentración de la sal de litio es de menos de 0,8 M, un efecto de mejorar la salida a baja temperatura de la batería secundaria de litio y mejorar las características de ciclo durante el almacenamiento a alta temperatura es insignificante, y, si la concentración de la sal de litio es mayor de 4,0 M, puede reducirse la capacidad de impregnación de la disolución de electrolito debido a un aumento de la viscosidad de la disolución de electrolito no acuoso.

30 (2) Disolvente orgánico

En la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la presente memoria descriptiva, el disolvente orgánico puede incluir un disolvente orgánico basado en carbonato cíclico, un disolvente orgánico basado en carbonato lineal o un disolvente orgánico mixto de los mismos.

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

40 Además, el disolvente orgánico basado en carbonato lineal es un disolvente orgánico que tiene baja viscosidad y baja permitividad, en el que ejemplos típicos del disolvente orgánico basado en carbonato lineal pueden ser al menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo, carbonato de etilo y metilo (EMC), carbonato de metil-propilo y carbonato de etil-propilo, y el disolvente orgánico basado en carbonato lineal puede incluir específicamente carbonato de etilo y metilo (EMC).

50 Con el fin de preparar una disolución de electrolito que tiene una alta conductividad iónica, puede usarse como disolvente orgánico un disolvente orgánico mixto del disolvente orgánico basado en carbonato cíclico y el disolvente orgánico basado en carbonato lineal.

55 Además, el disolvente orgánico puede incluir además un disolvente orgánico basado en éster lineal y/o un disolvente orgánico basado en éster cíclico además del disolvente orgánico basado en carbonato cíclico y/o el disolvente orgánico basado en carbonato lineal.

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

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

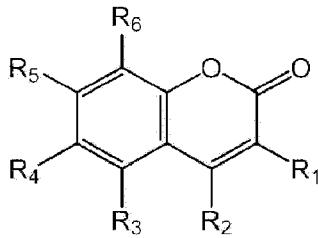
65 El disolvente orgánico puede usarse añadiendo un disolvente orgánico normalmente usado en una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio sin limitación, si es necesario. Por ejemplo, el disolvente orgánico puede incluir además al menos un disolvente orgánico seleccionado de un disolvente orgánico basado en éter, un

disolvente orgánico basado en amida y un disolvente orgánico basado en nitrilo.

(3) Aditivo

5 La disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención puede incluir un compuesto representado por la siguiente fórmula 1 como aditivo.

[Fórmula 1]



10

En la fórmula 1,

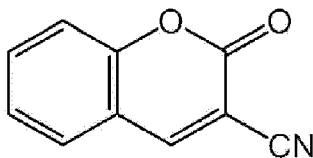
15 R₁ es un grupo -CN, R₂ es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y R₃ a R₆ son, cada uno independientemente, hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono o un grupo -CN.

Además, en la fórmula 1, R₁ puede ser un grupo -CN, R₂ puede ser hidrógeno, R₃ y R₆ pueden ser, cada uno independientemente, hidrógeno o un grupo -CN, y R₄ y R₅ pueden ser, cada uno independientemente, hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono o un grupo -CN.

20 Además, en la fórmula 1, R₁ puede ser un grupo -CN, R₂ puede ser hidrógeno, R₃ y R₆ pueden ser, cada uno independientemente, hidrógeno, y R₄ y R₅ pueden ser, cada uno independientemente, hidrógeno o un grupo -CN.

25 Preferiblemente, el compuesto representado por la fórmula 1 puede ser un compuesto representado por la siguiente fórmula 1a, por ejemplo, cumarin-3-carbonitrilo.

[Fórmula 1a]



30

35 En la presente invención, el compuesto representado por la fórmula 1, que se incluye como disolución de electrolito aditivo, es un compuesto que contiene un grupo ciano en su estructura, en el que el grupo ciano puede suprimir la electrodeposición de los iones de metal sobre el electrodo negativo formando un complejo con los iones de metal disueltos a partir del electrodo positivo de la batería secundaria de litio. Además, el aditivo puede formar una película robusta sobre la superficie del electrodo positivo mediante descomposición oxidativa antes que el disolvente orgánico, y la película puede suprimir una reacción de descomposición continua entre el electrodo positivo y el disolvente orgánico. Por tanto, puede obtenerse una batería secundaria de litio que tiene una carga y descarga a alta tasa mejoradas incluyendo la disolución de electrolito no acuoso que incluye el aditivo.

40 El compuesto de fórmula 1 puede estar incluido en una cantidad del 0,05 % en peso o más a menos del 1,2 % en peso, por ejemplo, del 0,1 % en peso al 1 % en peso basándose en un peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

45 En un caso en el que el compuesto representado por la fórmula 1 está incluido en una cantidad dentro del intervalo anterior, puede prepararse una batería secundaria que tiene un rendimiento global más mejorado. Por ejemplo, en el caso en el que el compuesto representado por la fórmula 1 está incluido en una cantidad del 0,05 % en peso o más a menos del 1,2 % en peso, puede retirarse los iones de metal y el complejo y puede formarse simultáneamente una película robusta sobre la superficie del electrodo positivo al tiempo que se suprimen desventajas, tales como una reacción secundaria provocada por el aditivo, una reducción de la capacidad inicial y un aumento de la resistencia, lo más posible. Si la cantidad del compuesto representado por la fórmula 1 incluida es del 1,2 % en peso o más, dado que se reduce la solubilidad del aditivo en el disolvente orgánico no acuoso, puede producirse la reacción secundaria provocada por el aditivo, o puede producirse la reducción de la capacidad inicial debido al aumento de la

50

resistencia.

Batería secundaria de litio

5 Además, en otra realización de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención.

La batería secundaria de litio de la presente invención puede prepararse formando un conjunto de electrodos, en el que se apilan secuencialmente un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, albergando el conjunto de electrodos en una carcasa de batería y después inyectando la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención.

Puede usarse un método típico conocido en la técnica como método de preparación de la batería secundaria de litio de la presente invención y, específicamente, el método de preparación de la batería secundaria de litio de la presente invención es tal como se describe a continuación.

(1) Electrodo positivo

El electrodo positivo puede prepararse recubriendo un colector de electrodo positivo con una suspensión espesa de electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo, un aglutinante, un agente conductor y un disolvente, y después secando y laminando el colector de electrodo positivo recubierto.

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

El material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de intercalar y desintercalar litio de manera reversible, en el que el material activo de electrodo positivo puede incluir específicamente un óxido de metal compuesto de litio que incluye litio y al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en níquel (Ni), cobalto (Co), manganeso (Mn), hierro (Fe) y aluminio (Al).

Más específicamente, el óxido de metal compuesto de litio puede incluir óxido basado en litio-manganeso (por ejemplo, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , etc.), óxido basado en litio-cobalto (por ejemplo, LiCoO_2 , etc.), óxido basado en litio-níquel (por ejemplo, LiNiO_2 , etc.), óxido basado en litio-níquel-manganeso (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (donde $0 < Y < 1$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ (donde $0 < Z < 2$)), óxido basado en litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ (donde $0 < Y < 1$)), óxido basado en litio-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (donde $0 < Y < 1$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ (donde $0 < Z < 2$)), 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 $p1+q1+r2=2$)) u 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, donde $0 < p2 < 1$, $0 < q2 < 1$, $0 < r3 < 1$, $0 < S2 < 1$, y $p2+q2+r3+S2=1$)), y puede incluirse uno cualquiera de los mismos o un compuesto de dos o más de los mismos. Entre estos materiales, en cuanto a la mejora de las características de capacidad y estabilidad de la batería, el óxido de metal compuesto de litio puede incluir LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, o $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$) u óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio (por ejemplo, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, etc.), y, teniendo en cuenta una mejora significativa debido al control del tipo y la razón en contenido de elementos que constituyen el óxido de metal compuesto de litio, el óxido de metal compuesto de litio puede incluir $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0,7}\text{Mn}_{0,15}\text{Co}_{0,15})\text{O}_2$ o $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos.

El material activo de electrodo positivo puede estar incluido en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso, por ejemplo, del 90 % en peso al 99 % en peso basándose en un peso total de contenido en sólido 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.

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 sólido en la suspensión espesa de electrodo positivo. Ejemplos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un caucho de estireno-butadieno, un caucho de fluoro, diversos copolímeros y similares.

Además, el agente conductor es un material que proporciona conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, en el que puede añadirse en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso basándose en el peso total del contenido en sólido en la suspensión espesa de electrodo positivo.

Como ejemplo típico del agente conductor, 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 conductor 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.

Además, 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, opcionalmente, el aglutinante y el agente conductor. Por ejemplo, el disolvente puede estar incluido en una cantidad tal que una concentración del contenido en sólido en la suspensión espesa que incluye el material activo de electrodo positivo así como opcionalmente 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 50 % en peso.

(2) Electrodo negativo

El electrodo negativo puede prepararse recubriendo un colector de electrodo negativo con una suspensión espesa de electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo, 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 μm a 500 μm . El colector de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que tenga alta conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y puede usarse, por ejemplo, cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, 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, el material activo de electrodo negativo puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en metal de litio, un material de carbono capaz de intercalar/desintercalar de manera reversible iones de litio, metal o una aleación de litio y el metal, un óxido compuesto de metal, un material que puede doparse y desdoparse con litio, y un óxido de metal de transición.

Como material de carbono capaz de intercalar/desintercalar de manera reversible iones de litio, puede usarse sin limitación particular un material activo de electrodo negativo basado en carbono generalmente usado en una batería secundaria de iones de litio, y, como ejemplo típico, puede usarse carbono cristalino, carbono amorfo o ambos de los mismos. Los ejemplos del carbono cristalino pueden ser grafito tal como grafito natural o grafito artificial irregular, plano, en escamas, esférico o fibroso, y ejemplos del carbono amorfo pueden ser carbono blando (carbono sinterizado a baja temperatura) o carbono duro, carburo de brea mesofásica y coque calcinado.

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

Como óxido compuesto de metal puede usarse uno seleccionado del grupo que consiste en PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_3 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , Bi_2O_3 , $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), y $\text{Sn}_x\text{Me}_y\text{Me}'_z\text{O}_z$ (Me: manganeso (Mn), Fe, Pb o Ge; Me': Al, boro (B), fósforo (P), Si, elementos de los grupos I, II y III de la tapa periódica, o halógeno; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$).

El material, que puede doparse y desdoparse con litio, puede incluir Si, SiO_x ($0 < x \leq 2$), una aleación de Si-Y (donde Y es un elemento seleccionado del grupo que consiste en metal alcalino, metal alcalinotérreo, un elemento del grupo 13, un elemento del grupo 14, metal de transición, un elemento de las tierras raras y una combinación de los mismos, y no es Si), Sn, SnO_2 y Sn-Y (donde Y es un elemento seleccionado del grupo que consiste en metal alcalino, metal alcalinotérreo, un elemento del grupo 13, un elemento del grupo 14, 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 SiO_2 y al menos uno de los mismos. El elemento Y puede seleccionarse del grupo que consiste en Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, escandio (Sc), itrio (Y), Ti, circonio (Zr), hafnio (Hf), rutherfordio (Rf), V, niobio (Nb), Ta, dubnio (Db), Cr, Mo, wolframio (W), seaborgio (Sg), tecnecio (Tc), renio (Re), boro (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 óxido de metal de transición puede incluir óxido compuesto de titanio que contiene litio (LTO), óxido de vanadio y óxido de litio-vanadio.

5 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 sólido en la suspensión espesa de electrodo negativo.

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

15 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 sólido 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 puede usarse, por ejemplo, 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 conductor 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.

20 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, opcionalmente, el aglutinante y el agente conductor. Por ejemplo, el disolvente puede estar incluido en una cantidad tal que una concentración del contenido en sólido en la suspensión espesa de electrodo negativo que incluye el material activo de electrodo negativo así como opcionalmente 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 65 % en peso.

35 (3) Separador

Un película de polímero porosa típica generalmente usada, 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, puede usarse sola o en una laminación con la misma como separador incluido en la batería secundaria de litio de la presente invención, y puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado por fibras de vidrio de alto punto de fusión o fibras de poli(tereftalato de etileno), pero la presente invención no se limita a lo mismo.

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

50 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 de modo que esta descripción sea exhaustiva y completa, y transmitirán completamente el alcance de la presente invención a los expertos en la técnica.

Ejemplos

55 I. Preparación de disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio

Ejemplo comparativo 1.

60 Después de mezclar carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilo y metilo (EMC) en una razón en volumen de 1:2, se disolvió LiPF₆ de tal manera que una concentración de LiPF₆ era de 1,0 M para preparar una disolución de electrolito (A-1).

Ejemplo comparativo 2.

65 Después de mezclar carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), propionato de etilo (EP) y propionato de propilo (PP) en una razón en volumen de 2:1:2,5:4,5, se disolvieron LiPF₆ y LiFSI de tal manera que las

concentraciones de LiPF_6 y LiFSI eran respectivamente de 0,8 M y 0,2 M para preparar una disolución de electrolito (A-2).

Ejemplo 1.

5 Se preparó una disolución de electrolito no acuoso (B-1) para una batería secundaria de litio de la presente invención añadiendo adicionalmente 0,1 g de cumarin-3-carbonitrilo a 99,9 g de la disolución de electrolito (A-1) del ejemplo comparativo 1.

10 Ejemplo 2.

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso (B-2) para una batería secundaria de litio de la presente invención añadiendo adicionalmente 1,0 g de cumarin-3-carbonitrilo a 99,0 g de la disolución de electrolito (A-1) del ejemplo comparativo 1.

15 Ejemplo 3.

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso (B-3) para una batería secundaria de litio de la presente invención añadiendo adicionalmente 0,2 g de un compuesto de cumarin-3-carbonitrilo a 99,8 g de la disolución de electrolito (A-2) del ejemplo comparativo 2.

Ejemplo 4.

25 Se preparó una disolución de electrolito no acuoso (B-4) para una batería secundaria de litio de la presente invención añadiendo adicionalmente 1,2 g de un compuesto de cumarin-3-carbonitrilo a 98,8 g de la disolución de electrolito (A-2) del ejemplo comparativo 2.

II. Preparación de batería secundaria

30 Ejemplo 5.

Se añadieron un material activo de electrodo positivo ($\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1})\text{O}_2$), negro de carbono como agente conductor y poli(fluoruro de vinilideno) como aglutinante, a N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente, a una razón en peso de 98:1:1 para preparar una suspensión espesa de electrodo positivo (contenido en sólido del 40 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo positivo de 20 μm de grosor (película delgada de Al) con la suspensión espesa de electrodo positivo, se secó y se laminó para preparar un electrodo positivo.

35 Se añadieron un material activo de electrodo negativo (razón en peso de grafito artificial:grafito natural:SiO = 85:10:5), negro de carbono como agente conductor, un SBR como aglutinante, y CMC como espesante, a NMP a una razón en peso de 95,6:1:2,3:1,1 para preparar una suspensión espesa de electrodo negativo (contenido en sólido: el 90 % en peso). Se recubrió una película delgada de cobre (Cu) de 10 μm de grosor, como colector de electrodo negativo, con la suspensión espesa de electrodo negativo, se secó y se laminó para preparar un electrodo negativo.

45 Después de preparar un conjunto de electrodos apilando secuencialmente el electrodo positivo anteriormente preparado, un separador formado por una película de polietileno porosa, y el electrodo negativo, se puso el conjunto de electrodos en una carcasa de batería de tipo bolsa, y se inyectó la disolución de electrolito no acuoso (B-3) para una batería secundaria de litio preparada en el ejemplo 3 en la misma para preparar una batería secundaria de litio de tipo bolsa.

50 Ejemplo 6.

Se preparó una batería secundaria de litio de tipo bolsa de la misma manera que en el ejemplo 5 excepto porque se usó la disolución de electrolito no acuoso (B-4) para una batería secundaria de litio del ejemplo 4, en lugar de la disolución de electrolito no acuoso (B-3) para una batería secundaria de litio del ejemplo 3.

Ejemplo comparativo 3.

60 Se preparó una batería secundaria de litio de tipo bolsa de la misma manera que en el ejemplo 5 excepto porque se usó la disolución de electrolito (A-2) del ejemplo comparativo 2, en lugar de la disolución de electrolito no acuoso (B-3) para una batería secundaria de litio del ejemplo 3.

Ejemplos experimentales

65 Ejemplo experimental 1. Evaluación de la electrodeposición de iones de metal (Co)

Se prepararon disoluciones de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de los ejemplos 1-1 y 2-1 para la evaluación de la electrodeposición de iones de metal añadiendo 0,1 g de tetrafluoroborato de cobalto (II) hexahidratado ($\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), materia extraña metálica, como componente opcional, a 99,9 g de las disoluciones de electrolito no acuoso (B-1 y B-2) para una batería secundaria de litio que se prepararon en los ejemplos 1 y 2, respectivamente (véase la tabla 1 a continuación).

Además, se preparó una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio del ejemplo comparativo 1-1 para la evaluación de la electrodeposición de iones de metal añadiendo 0,1 g de tetrafluoroborato de cobalto (II) hexahidratado ($\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), materia extraña metálica, como componente opcional, a 99,9 g de la disolución de electrolito (A-1) preparada en el ejemplo comparativo 1 (véase la tabla 1 a continuación).

[Tabla 1]

	Cantidad de disolución de electrolito no acuoso (g)		Materia extraña metálica	
			Tipo	Cantidad de adición (g)
Ejemplo 1-1	B-1	99,9	Tetrafluoroborato de cobalto (II) hexahidratado	0,1
Ejemplo 2-1	B-2	99,9		0,1
Ejemplo comparativo 1-1	A-1	99,9	($\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	0,1

Después, se midieron las estabilidades electroquímicas de la disolución de electrolito (A-1) preparada en el ejemplo comparativo 1 que no contenía materia extraña metálica y las disoluciones de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de los ejemplos 1-1 y 2-1 y el ejemplo comparativo 1-1 que contenían materia extraña metálica para la evaluación de la electrodeposición de iones de metal, usando voltametría de barrido lineal (LSV) para evaluar un efecto de retirar iones de metal de transición (Co).

En este caso, un electrodo de trabajo era un electrodo de disco de platino (Pt) (Φ de 1,6 mm), un electrodo de referencia era metal de litio, se usó un electrodo de alambre de Pt como electrodo auxiliar, y se realizó la medición a una tasa de barrido de 10 mV/s en un intervalo de tensión de circuito abierto (OCV) de aproximadamente 0,2 V. Se realizó la medición en una caja de guantes en una atmósfera de argón (Ar) que tenía concentraciones de humedad y oxígeno a 23 °C de 10 ppm o menos, y los resultados de la misma se presentan en la figura 1.

Haciendo referencia a la figura 1, con respecto a la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio del ejemplo comparativo 1 que no contenía materia extraña metálica que se usó como ejemplo de referencia, puede entenderse que un cambio de corriente no era grande entre 0,5 V y 2,5 V.

Con respecto a la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio del ejemplo comparativo 1-1 que sólo contenía materia extraña metálica sin aditivo, dado que no sólo se aumentó una concentración de iones de metal (Co) libres en la disolución de electrolito, sino que también se produjo una reacción secundaria dado que se electrodepositó una cantidad excesiva de los iones de metal sobre una superficie del electrodo de disco de Pt, se confirmó un rápido aumento de la corriente entre 0,5 V y 2,5 V.

En cambio, con respecto a las disoluciones de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de los ejemplos 1-1 y 2-1 de la presente invención que incluían el aditivo junto con materia extraña metálica, se suprimió el rápido aumento de la corriente aunque se incluyera la materia extraña metálica y, particularmente, con respecto a la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio del ejemplo 2-2 en la que la cantidad del aditivo era grande, dado que se suprimió más eficazmente la reacción secundaria debida a la materia extraña metálica, puede entenderse que fluyó una corriente inferior a la de la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio del ejemplo 1-1.

El motivo para esto se debía al hecho de que, dado que la cantidad del aditivo en la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio del ejemplo 2 era mayor que la de la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio del ejemplo 1, el complejo con los iones de metal se formó mejor reduciendo la concentración de los iones de Co libres en la disolución de electrolito.

Ejemplo experimental 2. Medición de la tensión de inicio de la descomposición

Se midieron tensiones de inicio de la descomposición para la disolución de electrolito no acuoso (B-3) para una batería secundaria de litio preparada en el ejemplo 3 y la disolución de electrolito (A-2) preparada en el ejemplo comparativo 2 usando voltametría de barrido lineal (LSV).

En este caso, un electrodo de trabajo era un electrodo de disco de platino (Pt) (Φ de 1,6 mm), un electrodo de referencia era metal de litio, se usó un electrodo de alambre de Pt como electrodo auxiliar, y se realizó la medición a una tasa de barrido de 20 mV/s en un intervalo de tensión de circuito abierto (OCV) de aproximadamente 6 V. Se realizó la medición en una caja de guantes en una atmósfera de argón (Ar) que tenía concentraciones de humedad y oxígeno a 23 °C de 10 ppm o menos, y los resultados de la misma se presentan en la figura 2.

Haciendo referencia a la figura 2, con respecto a la disolución de electrolito no acuoso (B-3) para una batería secundaria de litio del ejemplo 3, puede entenderse que una corriente de oxidación empezó a un potencial inferior al de la disolución de electrolito (A-2) del ejemplo comparativo 2.

5 A partir de estos resultados, dado que el aditivo incluido en el electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención se descompuso de manera oxidativa antes que el disolvente orgánico durante la sobrecarga de la batería secundaria de litio formando una película sobre la superficie del electrodo positivo y la película puede suprimir la descomposición del disolvente orgánico suprimiendo la generación de gas debida a la descomposición del disolvente orgánico, puede predecirse que puede garantizarse la estabilidad de la batería secundaria de litio durante la sobrecarga.

Ejemplo experimental 3. Evaluación de la formación de SEI (1)

15 Tras realizarse una carga inicial (formación) con cada una de las baterías secundarias preparadas en el ejemplo 5 y el ejemplo comparativo 3 a una corriente constante con una tasa de 0,1 C durante 3 horas usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A), se ilustra en la figura 3 una curva de capacidad diferencial, que se obtuvo realizando la primera derivada de una curva de capacidad-tensión así obtenida.

20 Haciendo referencia a la figura 3, con respecto a la batería secundaria de litio del ejemplo 5 que incluía la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención que incluye el aditivo, se confirmó un pico de descomposición, en el que la descomposición de disolución de electrolito se produjo a aproximadamente 1,6 V, en comparación con la batería secundaria del ejemplo comparativo 3 que incluía la disolución de electrolito no acuoso sin el aditivo. Según este comportamiento, puede confirmarse indirectamente que el aditivo incluido en la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención formó adicionalmente otro tipo de SEI sobre la superficie del electrodo negativo al tiempo que se descomponía antes que otros componentes.

Ejemplo experimental 4. Prueba de evaluación de la capacidad inicial

30 Se cargaron cada una de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos 5 y 6 y el ejemplo comparativo 3 a una tasa de 0,3 C hasta 4,2 V en una condición de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a temperatura ambiente (23 °C) y se descargaron a una tasa de 0,3 C en una condición de CC hasta 2,5 V, y se cargó cada batería secundaria a 1 C/4,2 V en una condición de corriente constante/tensión constante (CC/CV) a temperatura ambiente (23 °C) hasta que la corriente alcanzó 1/20 (mA) de 1 C, y después se descargó de nuevo a una corriente de 1 C hasta 2,5 V para medir la capacidad inicial. Los resultados de lo mismo se presentan en la tabla 2 a continuación.

[Tabla 2]

	Capacidad a 0,33 C (mAh)
Ejemplo 5	102,5
Ejemplo 6	98,2
Ejemplo comparativo 3	93,0

40 Tal como se ilustra en la tabla 2, puede entenderse que la capacidad inicial de la batería secundaria del ejemplo comparativo 3 se redujo en comparación con las capacidades iniciales de las baterías secundarias de los ejemplos 5 y 6.

Ejemplo experimental 5. Evaluación de la formación de película (2)

45 Se midió la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para cada una de las baterías secundarias del ejemplo 5 y el ejemplo comparativo 3, tras completarse la evaluación de la capacidad inicial en el ejemplo experimental 4, usando un potencióstato.

50 Específicamente, después de cargarse cada una de la batería secundaria del ejemplo 5 y la batería secundaria del ejemplo comparativo 3 a una corriente de 54 mA hasta un estado de carga (SOC) del 50 %, se aplicó una pequeña tensión (14 mV) a lo largo de un intervalo de frecuencia de 50 mHz a 200 kHz para medir la respuesta de corriente resultante y los resultados de lo mismo se presentan entonces en la figura 4.

55 Haciendo referencia a la figura 4, con respecto a la batería secundaria del ejemplo 5, dado que se forma una película, puede confirmarse que la impedancia aumentó en comparación con la de la batería secundaria del ejemplo comparativo 3. Es decir, según estos resultados, puede confirmarse que se formó una película robusta mediante el aditivo incluido en la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención.

60 Ejemplo experimental 6. Evaluación de las características de ciclo a alta temperatura (45 °C)

Se cargó cada una de la batería secundaria preparada en el ejemplo 5 y la batería secundaria preparada en el

ejemplo comparativo 3 a una tasa de 1 C hasta 4,2 V en una condición de corriente constante/tensión constante (CC/CV) a 45 °C hasta que la corriente alcanzó 1/20 (mA) de 1 C y después se descargó a una corriente de 1 C hasta 2,5 V. La carga y descarga anteriores se establecieron como un ciclo y se repitieron 200 ciclos. A continuación, se calculó la retención de capacidad de descarga usando la siguiente ecuación 1 y los resultados de lo mismo se presentan en la figura 5.

[Ecuación 1]

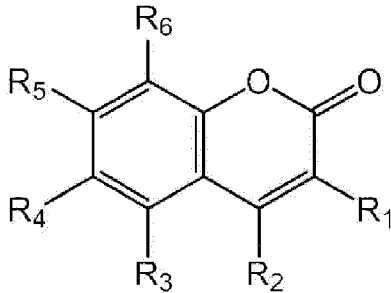
Retención de capacidad de descarga (%) = (capacidad de descarga después de la N-ésima carga y descarga / capacidad de descarga después de la 1ª carga y descarga) X 100

Haciendo referencia a la figura 5, con respecto a la batería secundaria del ejemplo 5 que incluye el aditivo de la presente invención, puede entenderse que la retención de capacidad de descarga a 1 C después de un 200º ciclo de carga/descarga era mayor que la de la batería secundaria del ejemplo comparativo 3. Por tanto, puede confirmarse que la retención de capacidad de descarga a alta tasa a alta temperatura se mejoró cuando se usó el compuesto de cumarin-3-carbonitrilo como aditivo en la disolución de electrolito no acuoso.

REIVINDICACIONES

1. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, comprendiendo la disolución de electrolito no acuoso una sal de litio, un disolvente orgánico y un compuesto representado por la fórmula 1 como aditivo,

[Fórmula 1]



en la que, en la fórmula 1,

R₁ es un grupo -CN,

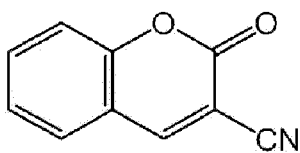
R₂ es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y

R₃ a R₆ son, cada uno independientemente, hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono o un grupo -CN.

2. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que, en la fórmula 1, R₁ es un grupo -CN, R₂ es hidrógeno, R₃ y R₆ son, cada uno independientemente, hidrógeno o un grupo -CN, y R₄ y R₅ son, cada uno independientemente, hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono o un grupo -CN.

3. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el compuesto representado por la fórmula 1 comprende un compuesto representado por la fórmula 1a.

[Fórmula 1a]



4. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el compuesto representado por la fórmula 1 está incluido en una cantidad del 0,05 % en peso o más a menos del 1,2 % en peso basándose en un peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

5. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 4, en la que el compuesto representado por la fórmula 1 está incluido en una cantidad del 0,1 % en peso al 1 % en peso basándose en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

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

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

7. Batería secundaria de litio según la reivindicación 6, en la que el electrodo positivo comprende un material activo de electrodo positivo que incluye litio y al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en níquel (Ni), cobalto (Co), manganeso (Mn), hierro (Fe) y aluminio (Al).

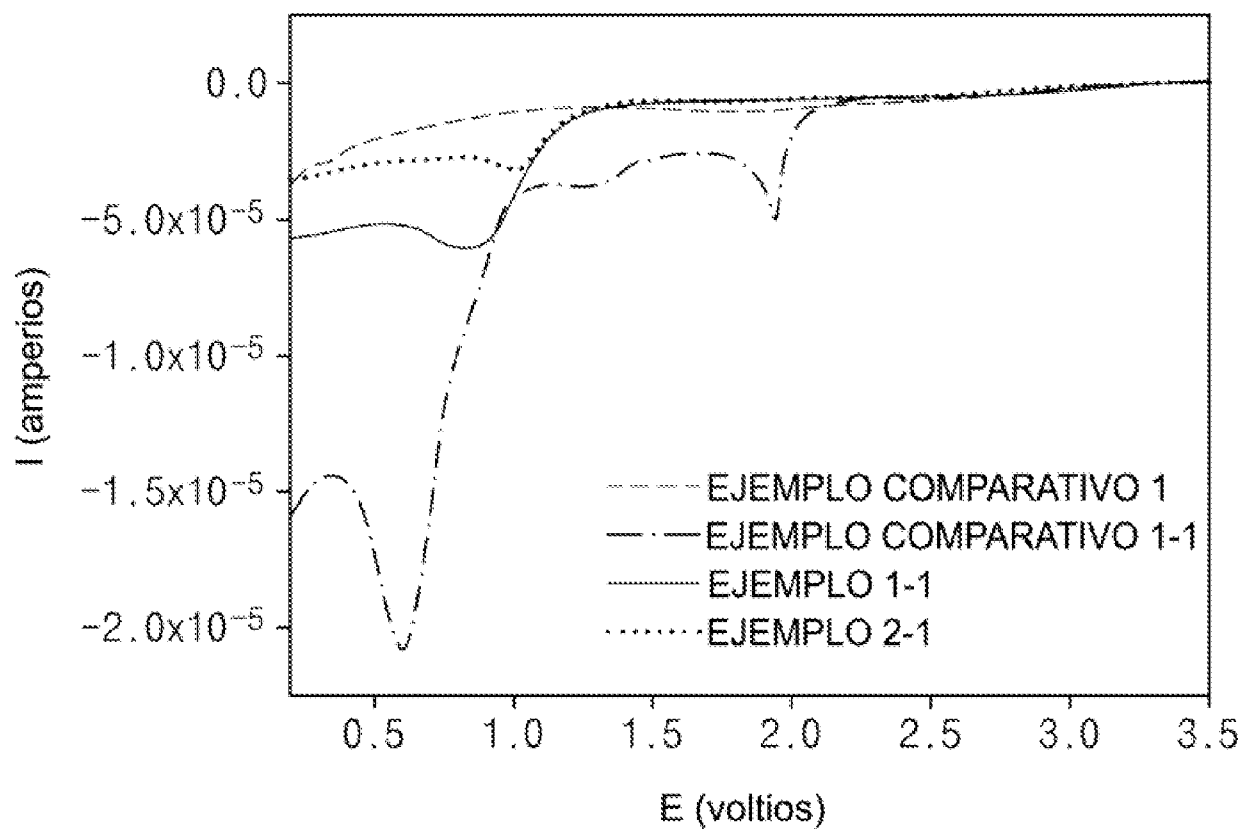


FIG.1

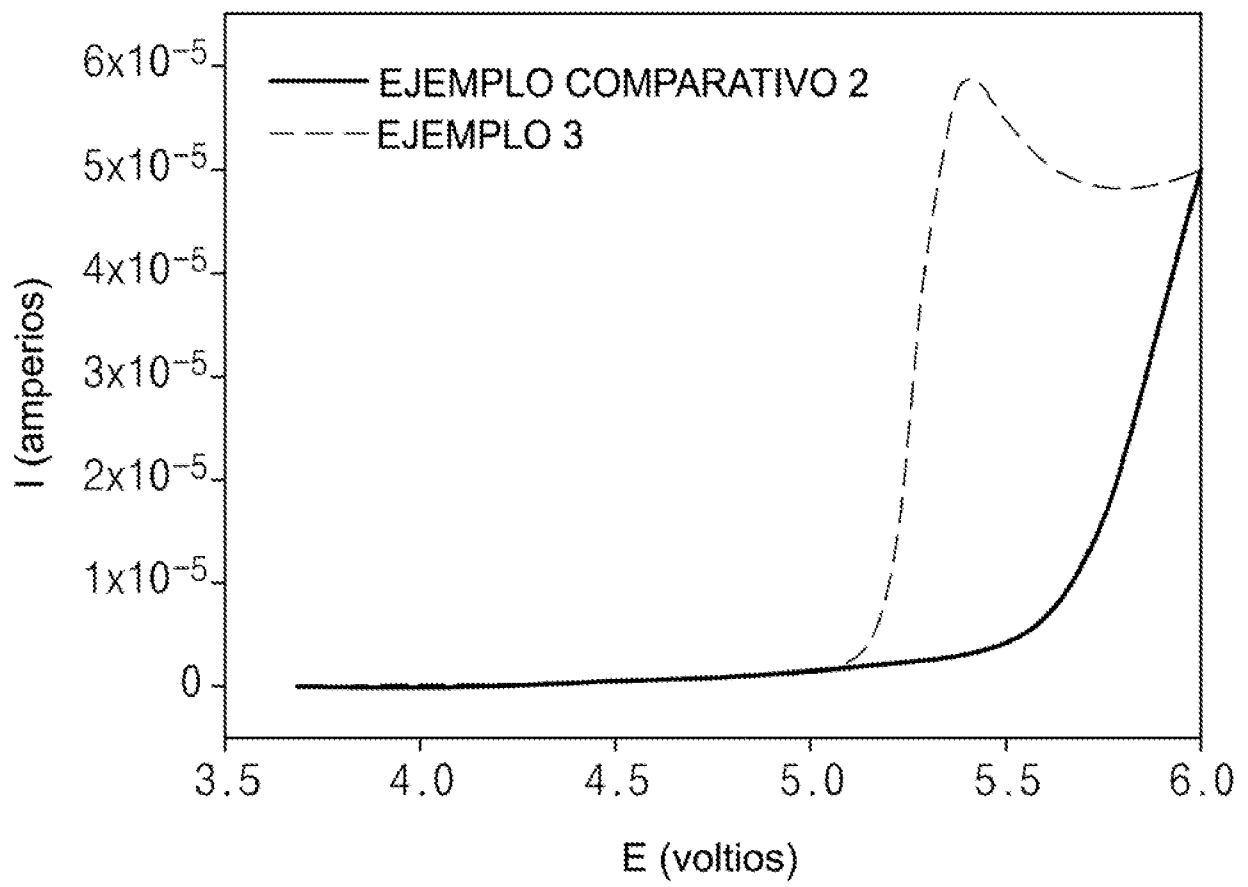


FIG.2

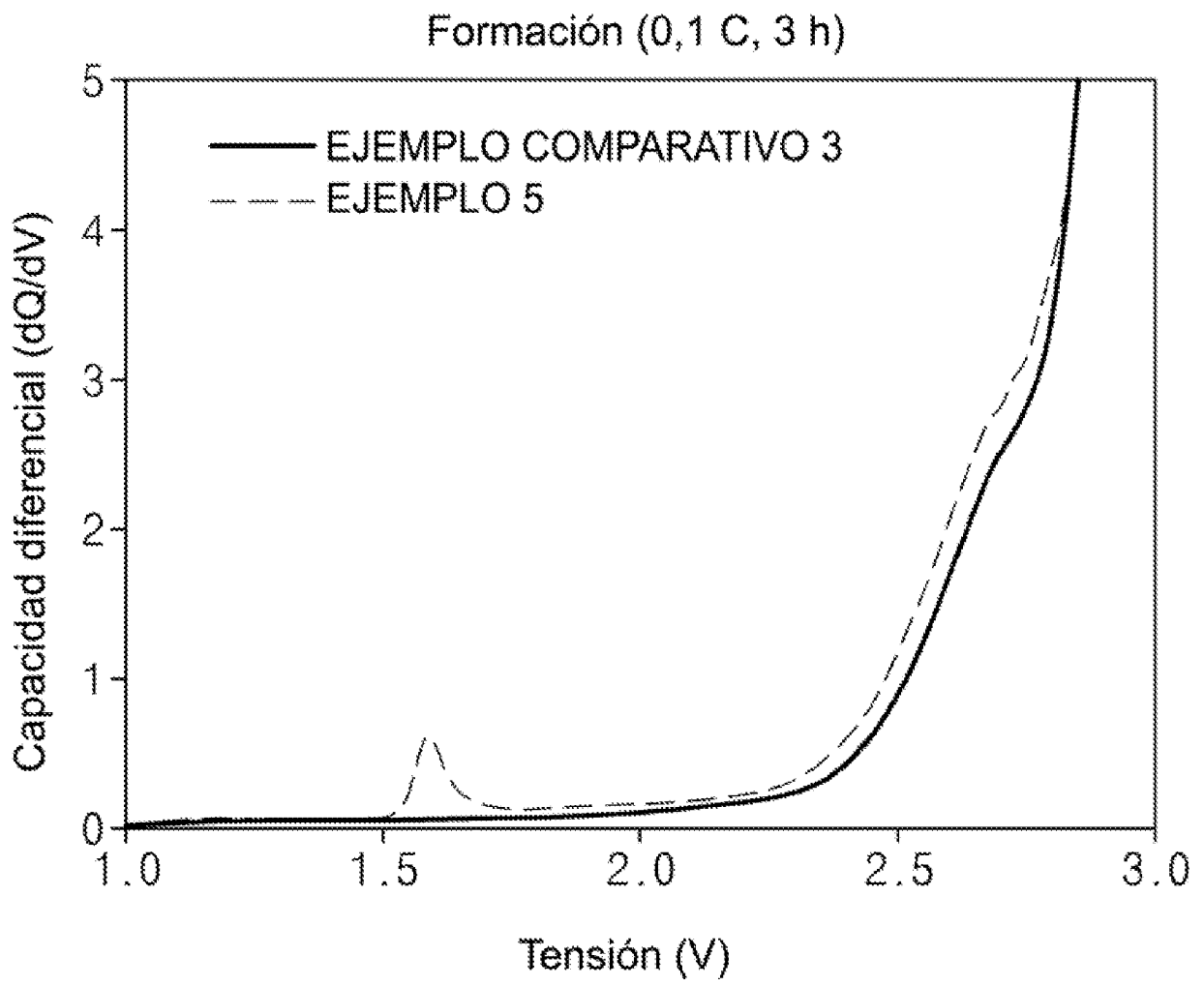


FIG.3

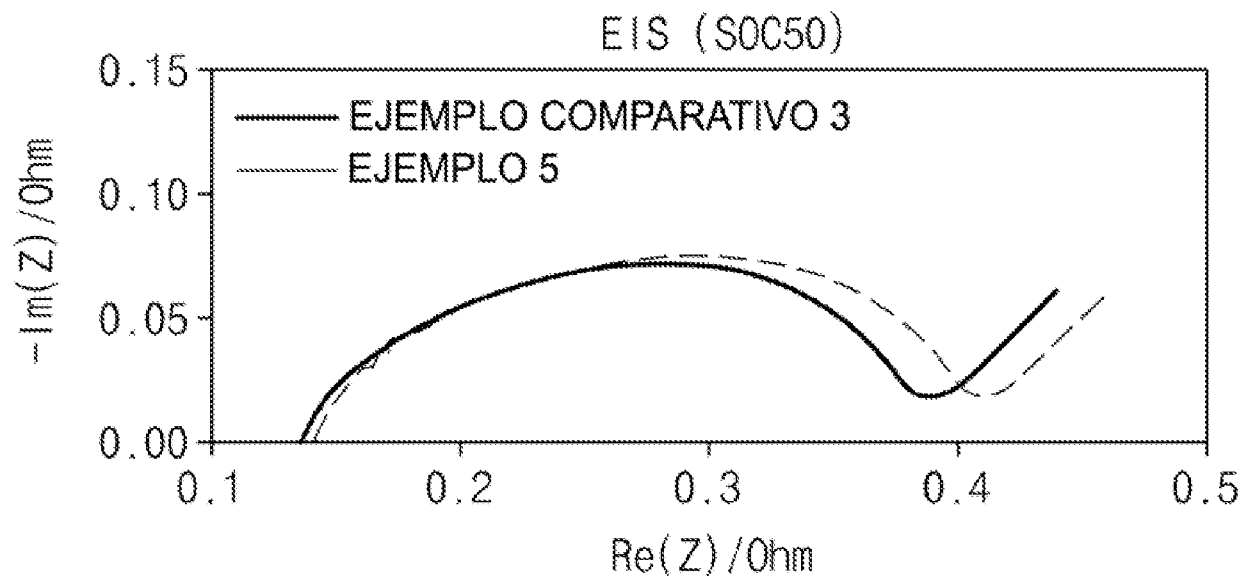


FIG.4

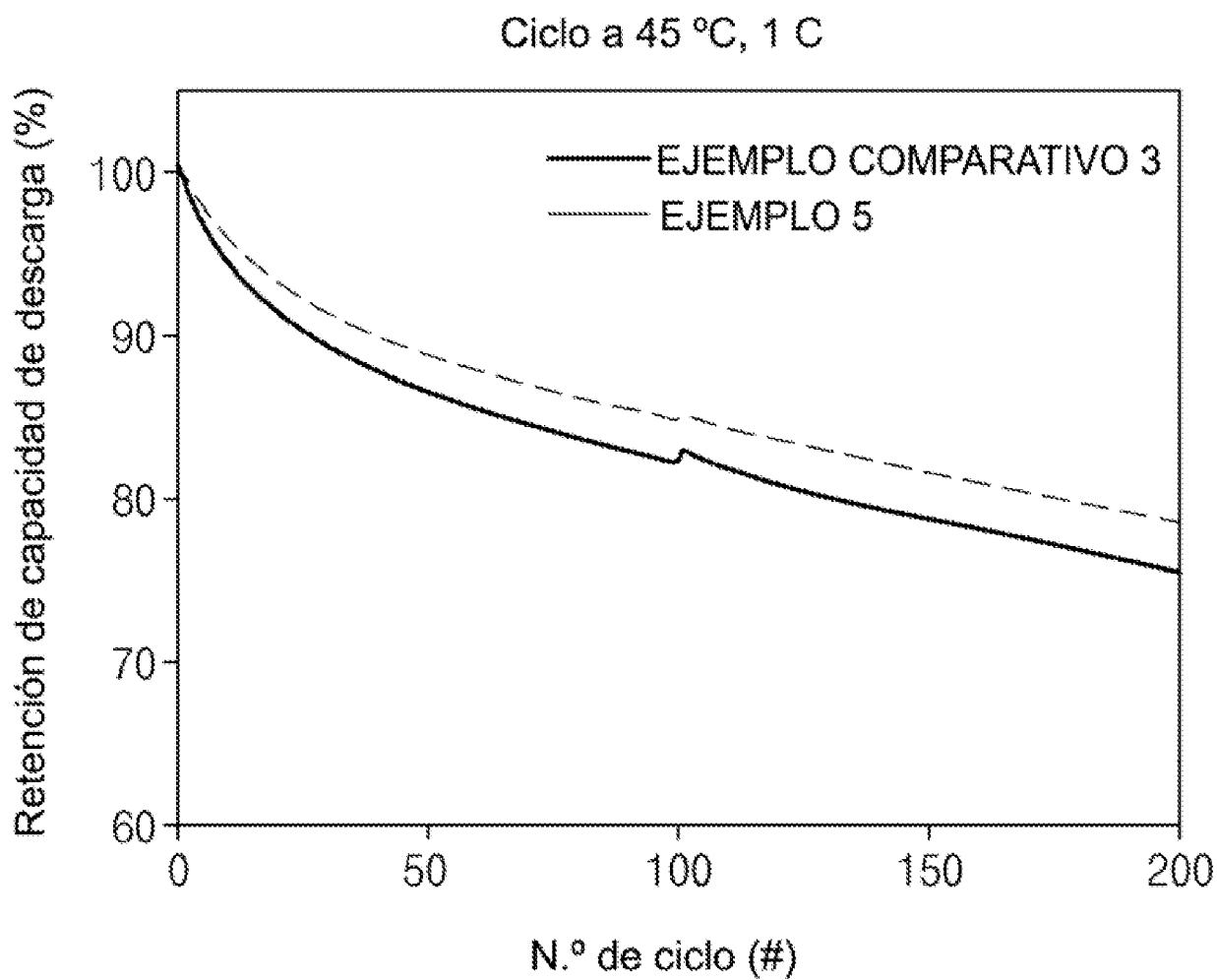


FIG.5