

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 977 806**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.02.2019** **PCT/KR2019/001705**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.08.2019** **WO19156539**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2019** **E 19751925 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2024** **EP 3648233**

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

30 Prioridad:

12.02.2018 KR 20180016782

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

30.08.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KIM, HYUN SEUNG;
LEE, CHUL HAENG;
YU, SUNG HOON y
LEE, HYUN YEONG

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 977 806 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 comprende la misma

Campo técnico

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente coreana n.º 2018-0016782, presentada el 12 de febrero de 2018 en la Oficina Coreana de Propiedad Intelectual.

Campo técnico

La presente invención se refiere a una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, que incluye un aditivo de disolución de electrolito no acuoso que tiene un excelente efecto de retirar un producto de descomposición generado a partir de una sal de litio, y a una batería secundaria de litio en la que se mejoran las características de almacenamiento a alta temperatura al incluir el mismo.

Antecedentes de la técnica

Existe la necesidad de desarrollar tecnología para almacenar y utilizar eficientemente la energía eléctrica a medida que se desarrollan dispositivos de TI personales y redes informáticas con el desarrollo de la sociedad de la información y aumenta la dependencia concomitante de la sociedad en su conjunto de la energía eléctrica.

Entre las tecnologías desarrolladas con este propósito, una tecnología basada en baterías secundarias es la tecnología más adecuada para diversas aplicaciones. Puesto que una batería secundaria puede miniaturizarse para ser aplicable a un dispositivo de TI personal y puede aplicarse a un vehículo eléctrico y un dispositivo de almacenamiento de energía, surge un interés en la batería secundaria. Entre estas tecnologías de batería secundaria, las baterías de iones de litio, que son sistemas de baterías que tienen la densidad de energía teóricamente más alta, están en el foco de atención, y se usan actualmente en diversos dispositivos.

A diferencia de los primeros días en los que se aplicó metal de litio directamente al sistema, la batería de iones de litio se compone de 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 y un separador.

Entre ellos, se ha realizado una cantidad significativa de investigación sobre la disolución de electrolito mientras que la disolución de electrolito se conoce como un componente que afecta en gran medida a la estabilidad y seguridad de la batería de iones de litio.

La disolución de electrolito para una batería de iones de litio se compone de una sal de litio, un disolvente orgánico que disuelve la sal de litio y un aditivo funcional, en la que la selección adecuada de estos componentes es importante para mejorar las propiedades electroquímicas de la batería. Como sal de litio representativa usada actualmente, están usándose LiPF_6 , LiBF_4 , LiFSI (fluorosulfonil-imiduro de litio, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$), LiTFSI (bis(trifluorometanosulfonil)imiduro de litio, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$) o LiBOB (bis(oxalato)borato de litio, $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) y, con respecto al disolvente orgánico, se usa un disolvente orgánico basado en éster o disolvente orgánico basado en éter.

Con respecto a la batería de iones de litio, se ha sugerido un aumento de la resistencia y una disminución de la capacidad durante la carga y descarga o el almacenamiento a altas temperaturas como un problema grave en la degradación del rendimiento, y una de las causas del problema sugerido es una reacción secundaria provocada por el deterioro de la disolución de electrolito a altas temperaturas, particularmente el deterioro debido a la descomposición de la sal a altas temperaturas. En un caso en el que se activa un subproducto de la sal y luego descompone las películas formadas en las superficies del electrodo positivo y el electrodo negativo, existe el problema de disminución de la capacidad de pasivación de la película y, como resultado, esto puede provocar una descomposición adicional de la disolución de electrolito y la autodescarga concomitante.

En particular, con respecto a un electrodo negativo entre los materiales de electrodo de la batería de iones de litio, se usa principalmente un electrodo negativo basado en grafito, en el que, con respecto al grafito, puesto que su potencial de funcionamiento es de 0,3 V (frente a Li/Li^+) o menos, que es menor que una ventana de estabilización electroquímica de una disolución de electrolito usada en la batería de iones de litio, se reduce y se descompone la disolución de electrolito usada actualmente. El producto reducido y descompuesto transmite iones de litio, pero forma una interfase de electrolito sólido (SEI) que suprime la descomposición adicional de la disolución de electrolito. Sin embargo, en un caso en el que la SEI no tiene suficiente capacidad de pasivación hasta tal punto que puede suprimir la descomposición adicional de la disolución de electrolito, puesto que la disolución de electrolito se descompone adicionalmente durante el almacenamiento, se autodescarga el grafito cargado y, como resultado, se

produce un fenómeno en el que se reduce el potencial de toda la batería.

Uno de los factores que pueden afectar a la capacidad de pasivación es un ácido, tal como HF y PF₅, producido por la pirólisis de LiPF₆, una sal de litio usada ampliamente en la batería de iones de litio. A medida que se deteriora la superficie del electrodo debido a un ataque de ácido, se produce la disolución del metal de transición en el electrodo positivo para aumentar la resistencia, y puede reducirse la capacidad mediante la pérdida de centros redox. Puesto que los iones metálicos así disueltos se electrodepositan sobre el electrodo negativo, aumenta la capacidad irreversible por el consumo de electrones debido a la electrodeposición del metal y la descomposición adicional del electrolito y, por tanto, no sólo puede reducirse la capacidad de la celda, sino que también puede aumentar la resistencia y puede autodescargarse el electrodo negativo de grafito.

Por tanto, para mantener la capacidad de pasivación de la SEI a altas temperaturas, puede ser una solución eficaz introducir un aditivo de disolución de electrolito que incluya dobles o triples enlaces que puedan descomponerse bien por reducción, o suprimir el daño de la película retirando subproductos generados debido al calor/humedad, por ejemplo, productos de descomposición, tales como HF y PF₅, generado a partir de LiPF₆ como sal de litio.

Los documentos JP S61 208758 A, JP S58 87779 A, US 3 716 410 A, DE 10 2015 218653 A1, US 2015/140445 A1 y KR 2014 0073301 A divulgan electrolitos.

(Documento de la técnica anterior) Publicación abierta a consulta por el público de solicitud de patente coreana n.º 2013-0116036

Descripción de la invención

Problema técnico

Un aspecto de la presente invención proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que incluye un aditivo de disolución de electrolito no acuoso que tiene un excelente efecto de retirar un producto de descomposición generado a partir de una sal de litio que puede generarse en la disolución de electrolito.

Otro aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio en la que se mejoran las características de almacenamiento a alta temperatura incluyendo la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio.

Solución técnica

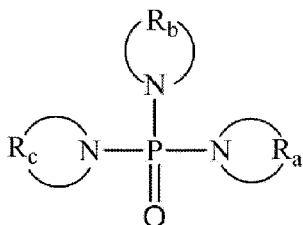
Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que incluye:

una sal de litio;

un disolvente orgánico; y

un compuesto representado por la siguiente fórmula 1, como aditivo.

[Fórmula 1]



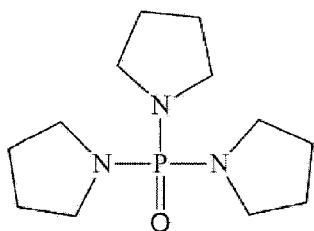
En la fórmula 1,

R_a a R_c incluyen independientemente, cada uno, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en -CR₁H-CR₂H-CR₃H- (donde R₁, R₂ y R₃ son independientemente, cada uno, hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 2 átomos de carbono), -CR₄H-CR₅H-CR₆H-CR₇H- (donde R₄, R₅, R₆ y R₇ son independientemente, cada uno, hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 2 átomos de carbono) y -CR₈H-CR₉H-CR₁₀H-CR₁₁H-CR₁₂H- (donde R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ y R₁₂ son independientemente, cada uno, hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 2 átomos de carbono).

Más específicamente, en la fórmula 1, R_a a R_c pueden incluir independientemente, cada uno, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

- 5 Más específicamente, el compuesto representado por la fórmula 1 puede incluir un compuesto representado por la fórmula 1a a continuación.

[Fórmula 1a]



El compuesto representado por la fórmula 1 puede incluirse en una cantidad del 0,1 % en peso al 2,0 % en peso, por ejemplo, del 0,1 % en peso al 1,7 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

- 15 Además, la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio puede incluir además al menos un aditivo adicional seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de carbonato cíclico, un compuesto de carbonato sustituido con halógeno, un compuesto de sulfona, un compuesto de sulfato, un compuesto de fosfato, un compuesto de borato, un compuesto de nitrilo, un compuesto de benceno, un compuesto de amina, un compuesto de silano y un compuesto de sal de litio.

Según otro aspecto 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.

Efectos ventajosos

En la presente invención, puede prepararse una batería secundaria de litio que tiene características de capacidad de descarga inicial y de almacenamiento a alta temperatura mejoradas proporcionando una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que incluye un compuesto basado en una base de Lewis capaz de secuestrar un producto de descomposición, tal como HF o PF_5 , provocado por la descomposición aniónica de una sal de litio en la batería durante la carga y descarga.

Breve descripción de los dibujos

Los siguientes dibujos adjuntos a la memoria descriptiva ilustran ejemplos preferidos de la presente invención a modo de ejemplo, y sirven para permitir que los conceptos técnicos de la presente invención se entiendan adicionalmente junto con la descripción detallada de la invención facilitada a continuación y, por tanto, la presente invención no debe interpretarse sólo con el contenido en tales dibujos.

La figura 1 es un gráfico que ilustra un grado de cambio en la tensión en circuito abierto (OCV) de celdas según el tiempo de almacenamiento a alta temperatura en el ejemplo experimental 1 de la presente invención;

la figura 2 es un gráfico que ilustra los resultados de la evaluación de la retención de capacidad de descarga y de la tasa de aumento de resistencia según el tiempo de almacenamiento de la batería secundaria de litio del ejemplo experimental 2 de la presente invención; y

la figura 3 es un gráfico que ilustra las retenciones de capacidad de descarga según los ciclos de las baterías secundarias de litio del ejemplo experimental 3 de la presente invención.

Modo para llevar a cabo la invención

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

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

En una batería secundaria de litio convencional, puesto que se forman películas con capacidad de pasivación en las superficies de un electrodo positivo y un electrodo negativo mientras que se descompone una disolución de electrolito no acuoso durante la carga y descarga iniciales, pueden mejorarse significativamente las características de almacenamiento a alta temperatura. Sin embargo, tales películas pueden degradarse por un ácido, tal como HF y PF₅, producido por la pirólisis de LiPF₆, una sal de litio usada ampliamente en una batería de iones de litio. La resistencia superficial del electrodo aumenta debido a un cambio en la estructura de la superficie mientras se produce la disolución de elementos de metal de transición en el electrodo positivo debido al ataque de ácido, y puede reducirse la capacidad porque se reduce la capacidad teórica mientras que los elementos metálicos, como centros redox, se pierden. Además, puesto que los iones de metal de transición así disueltos se electrodepositan sobre el electrodo negativo reaccionando en un intervalo de potencial de reducción fuerte, los iones de metal de transición no sólo consumen electrones, sino que destruyen la película cuando se electrodepositan y, por consiguiente, la superficie del electrodo negativo queda expuesta para provocar una reacción de descomposición de electrolito adicional. Como resultado, existe una limitación en cuanto a que se reduce de manera continua la capacidad de una celda mientras que aumenta la resistencia del electrodo negativo y aumenta la capacidad irreversible.

Por tanto, la presente invención intenta proporcionar una disolución de electrolito no acuoso, que puede impedir la degradación de una interfase de electrolito sólido (SEI) durante el almacenamiento a alta temperatura o la disolución del metal de transición en el electrodo positivo mediante la inclusión de un aditivo basado en una base de Lewis, como aditivo de disolución de electrolito no acuoso, en una batería para retirar un ácido provocado por la descomposición de una sal de litio, y una batería secundaria de litio que incluye la misma.

Disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio

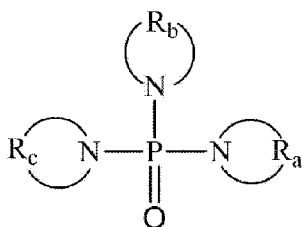
Específicamente, en una realización de la presente invención, se proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que incluye:

una sal de litio;

un disolvente orgánico; y

un compuesto representado por la siguiente fórmula 1, como aditivo.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1,

R_a a R_c comprenden independientemente, cada uno, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en -CR₁H-CR₂H-CR₃H-, donde R₁, R₂ y R₃ son independientemente, cada uno, hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 2 átomos de carbono; -CR₄H-CR₅H-CR₆H-CR₇H-, donde R₄, R₅, R₆ y R₇ son independientemente, cada uno, hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 2 átomos de carbono; y -CR₈H-CR₉H-CR₁₀H-CR₁₁H-CR₁₂H-, donde R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ y R₁₂ son independientemente, cada uno, hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 2 átomos de carbono.

(1) Sal de litio

En primer lugar, en la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención, cualquier sal de litio usada normalmente en una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio puede usarse como la sal de litio sin limitación y, por ejemplo, la sal de litio puede incluir Li⁺ como catión, y puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, B₁₀Cl₁₀⁻, AlCl₄⁻, AlO₄⁻, PF₆⁻, CF₃SO₃⁻, CH₃CO₂⁻, CF₃CO₂⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, CH₃SO₃⁻, (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, BF₂C₂O₄⁻, BC₄O₈⁻, PF₄C₂O₄⁻, PF₂C₄O₈⁻, (CF₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, (CF₃)₆P⁻, C₄F₉SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻ y SCN⁻ como anión.

Específicamente, la sal de litio puede incluir un único material seleccionado del grupo que consiste en LiCl, LiBr, LiI,

LiBF₄, LiClO₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiAlCl₄, LiAlO₂, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCH₃CO₂, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiCH₃SO₃, LiFSI (bis(fluorosulfonil)imiduro de litio, LiN(SO₂F)₂), LiBETI (bisperfluoroetanosulfonimiduro de litio, LiN(SO₂CF₂CF₃)₂) y LiTFSI (bis(trifluorometanosulfon)imiduro de litio, LiN(SO₂CF₃)₂), o una mezcla de dos o más de los mismos. Además de ellos, puede usarse sin limitación una sal de litio usada habitualmente en una disolución de electrolito de una batería secundaria de litio.

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

En un caso en el que la concentración de la sal de litio es menor de 0,8 M, el efecto de mejora de las características de ciclo y producción a baja temperatura durante el almacenamiento a alta temperatura de la batería secundaria de litio es insignificante, y, en un caso en el que 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.

(2) Disolvente orgánico

Además, en la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, el disolvente orgánico puede incluir al menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en un disolvente orgánico basado en carbonato cíclico, un disolvente orgánico basado en carbonato lineal, un disolvente orgánico basado en éster lineal y un disolvente orgánico basado en éster cíclico.

Específicamente, el disolvente orgánico puede incluir un disolvente orgánico basado en carbonato cíclico, un disolvente orgánico basado en carbonato lineal y un disolvente orgánico mixto de los mismos.

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

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 etil-metilo (EMC), carbonato de metilpropilo y carbonato de etilpropilo, y el disolvente orgánico basado en carbonato lineal puede incluir específicamente carbonato de etil-metilo (EMC).

Además, el disolvente orgánico puede incluir además un disolvente orgánico basado en éster lineal y/o un disolvente orgánico basado en éster cíclico en un disolvente orgánico mixto del disolvente orgánico basado en carbonato cíclico y el disolvente orgánico basado en carbonato lineal para preparar una disolución de electrolito que tiene alta conductividad iónica.

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

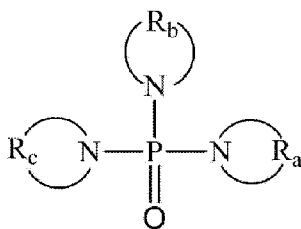
Además, el disolvente orgánico basado en éster cíclico puede incluir al menos un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, σ -valerolactona y ϵ -caprolactona.

El disolvente orgánico puede usarse añadiendo un disolvente orgánico usado normalmente 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

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]



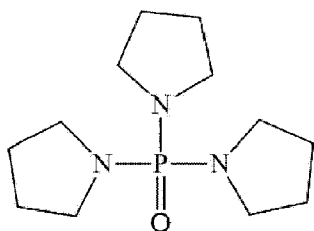
5 En la fórmula 1,

R_a a R_c incluyen independientemente, cada uno, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en -CR₁H-CR₂H-CR₃H- (donde R₁, R₂ y R₃ son independientemente, cada uno, hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 2 átomos de carbono), -CR₄H-CR₅H-CR₆H-CR₇H- (donde R₄, R₅, R₆ y R₇ son independientemente, cada uno, hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 2 átomos de carbono) y -CR₈H-CR₉H-CR₁₀H-CR₁₁H-CR₁₂H- (donde R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ y R₁₂ son independientemente, cada uno, hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 2 átomos de carbono).

Más específicamente, en la fórmula 1, R_a a R_c pueden incluir independientemente, cada uno, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en -CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂- y -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-.

Más específicamente, un ejemplo representativo del compuesto de fórmula 1 puede ser un compuesto representado por la fórmula 1a a continuación.

[Fórmula 1a]



El compuesto de fórmula 1 puede incluirse en una cantidad del 0,1 % en peso al 2,0 % en peso, particularmente del 0,1 % en peso al 1,7 % en peso, y más particularmente del 0,5 % en peso al 1,5 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

En un caso en el que el aditivo se incluye en una cantidad dentro del intervalo anterior, puede prepararse una batería secundaria que tiene un rendimiento general más mejorado. Si la cantidad del aditivo es menor del 0,1 % en peso, puede retirarse HF o PF₅, pero el efecto de retirada puede ser insignificante a lo largo del tiempo y, si la cantidad del aditivo es mayor del 2,0 % en peso, puede aumentar la resistencia durante el almacenamiento a alta temperatura debido a una reacción secundaria provocada por la descomposición de la cantidad excesiva del aditivo.

Por tanto, en un caso en el que el aditivo se incluye en una cantidad del 0,1 % en peso o más, particularmente, el 0,5 % en peso o más, y se incluye en una cantidad del 2,0 % en peso o menos, particularmente el 1,7 % en peso o menos, y más particularmente el 1,5 % en peso o menos, el aditivo puede retirar más eficazmente el ácido, tal como HF y PF₅, como producto de descomposición de la sal de litio mientras se suprimen desventajas tales como una reacción secundaria provocada por el aditivo, reducción de la capacidad y aumento de la resistencia.

Tal como se ha descrito anteriormente, en la presente invención, puesto que un compuesto basado en una base de Lewis que contiene un elemento de nitrógeno, tal como el compuesto representado por la fórmula 1, se incluye como aditivo de disolución de electrolito, puede abordarse una limitación, tal como la degradación de la SEI o la disolución del metal de transición en el electrodo positivo, retirando un subproducto que provoca el deterioro de la batería a altas temperaturas, por ejemplo, el ácido que puede generarse por la descomposición de la sal de litio.

Por ejemplo, con respecto al compuesto representado por la fórmula 1, un grupo funcional P=O actúa como base de Lewis y reacciona con un ácido de Lewis, tal como HF o PF₅, que es un producto de descomposición producido por la descomposición de un anión, para ser capaz de secuestrar el ácido de Lewis, y un elemento de nitrógeno terciario, como grupo donador de electrones fuerte unido a P, hace posible mantener considerablemente fuerte la capacidad como base de Lewis. Por tanto, puesto que puede suprimirse el comportamiento de degradación debido a una reacción química de las películas sobre la superficie del electrodo positivo o el electrodo negativo provocado por

el ácido de Lewis, es posible impedir la descomposición adicional de la disolución de electrolito de la batería debido a la destrucción de la película y, además, pueden mejorarse las características de almacenamiento a alta temperatura al aliviar la autodescarga de la batería secundaria.

5 (4) Aditivos adicionales

Además, para impedir que se descomponga una disolución de electrolito no acuoso para provocar el colapso del electrodo negativo en un entorno de alta producción, o mejorar adicionalmente las características de descarga a alta tasa y a baja temperatura, la estabilidad a alta temperatura, la protección frente a la sobrecarga y un efecto de supresión del hinchamiento de la batería a altas temperaturas, la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio de la presente invención puede incluir además aditivos adicionales en la disolución de electrolito no acuoso, si es necesario.

Como ejemplo representativo, el aditivo adicional puede incluir al menos un aditivo adicional seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de carbonato cíclico, un compuesto de carbonato sustituido con halógeno, un compuesto de sultona, un compuesto de sulfato, un compuesto de fosfato, un compuesto de borato, un compuesto de nitrilo, un compuesto de benceno, un compuesto de amina, un compuesto de silano y un compuesto de sal de litio.

El compuesto de carbonato cíclico puede incluir carbonato de vinileno (VC) o carbonato de vinil-etileno.

El compuesto de carbonato sustituido con halógeno puede incluir carbonato de fluoroetileno (FEC).

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

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

El compuesto de fosfato puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en difluoro-bis(oxalato)fosfato de litio, difluoro-fosfato de litio, fosfato de tetrametiltrimetilsililo, fosfito de trimetilsililo, fosfato de tris(2,2,2-trifluoroetilo) y fosfito de tris(trifluoroetilo).

El compuesto de borato puede incluir borato de tetrafenilo y oxalildifluoroborato de litio.

El compuesto de nitrilo puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en succinonitrilo, adiponitrilo, acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, valeronitrilo, caprilonitrilo, heptanonitrilo, ciclopentano-carbonitrilo, ciclohexano-carbonitrilo, 2-fluorobenzonitrilo, 4-fluorobenzonitrilo, difluorobenzonitrilo, trifluorobenzonitrilo, fenilacetonitrilo, 2-fluorofenilacetonitrilo y 4-fluorofenilacetonitrilo.

El compuesto de benceno puede incluir fluorobenceno, el compuesto de amina puede incluir trietanolamina o etilendiamina, y el compuesto de silano puede incluir tetravinilsilano.

El compuesto de sal de litio es un compuesto diferente de la sal de litio incluida en la disolución de electrolito no acuoso, en el que el compuesto de sal de litio puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en LiPO_2F_2 , LiODFB , LiBOB (bis(oxalato)borato de litio ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) y LiBF_4 .

En un caso en el que, entre estos aditivos adicionales, se incluye carbonato de vinileno, carbonato de vinil-etileno o succinonitrilo, puede formarse una SEI más robusta en la superficie del electrodo negativo durante un proceso de activación inicial de la batería secundaria.

En un caso en el que se incluye LiBF_4 , puede mejorarse la estabilidad a alta temperatura de la batería secundaria suprimiendo la generación de gas que puede generarse debido a la descomposición de la disolución de electrolito a altas temperaturas.

Pueden mezclarse y usarse dos o más de los aditivos adicionales, y los aditivos adicionales pueden incluirse en una cantidad del 0,01 % en peso al 50 % en peso, particularmente del 0,01 % en peso al 10 % en peso, y preferiblemente del 0,05 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

En un caso en el que la cantidad de los aditivos adicionales es menor del 0,01 % en peso, el efecto de mejora de la producción a baja temperatura, las características de almacenamiento a alta temperatura y las características de duración de vida a alta temperatura es insignificante y, en un caso en el que la cantidad de los aditivos adicionales es mayor del 50 % en peso, puede producirse excesivamente una reacción secundaria en la disolución de electrolito durante la carga y descarga de la batería. Particularmente, si se añade la cantidad excesiva de los aditivos para formar una SEI, los aditivos para formar una SEI pueden no descomponerse suficientemente a altas temperaturas de modo que los aditivos pueden estar presentes en forma de un material sin reaccionar o precipitados en la

disolución de electrolito a temperatura ambiente. Por consiguiente, puede producirse una reacción secundaria en la que se degradan las características de vida útil o resistencia de la batería secundaria.

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.

10 Después de que se forma 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, y se aloja en una carcasa de batería, puede prepararse la batería secundaria de litio de la presente invención inyectando la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención.

15 Puede prepararse la batería secundaria de litio de la presente invención según un método convencional conocido en la técnica y usado, y el método de preparación de la batería secundaria de litio de la presente invención es específicamente tal como se describe a continuación.

(1) Electrodo positivo

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

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

30 El material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de intercalar y desintercalar litio de manera reversible, en el que el material activo de electrodo positivo puede incluir específicamente un óxido de metal compuesto de litio que incluye litio y al menos un metal tal como cobalto, manganeso, níquel o aluminio. Específicamente, el óxido de metal compuesto de litio puede incluir óxido basado en litio y manganeso (por ejemplo, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , etc.), óxido basado en litio y cobalto (por ejemplo, LiCoO_2 , etc.) óxido basado en litio y níquel (por ejemplo, LiNiO_2 , etc.), óxido basado en litio, níquel y 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 y cobalto (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-y_1}\text{Co}_{y_1}\text{O}_2$ (donde $0 < y_1 < 1$) óxido basado en litio, manganeso y cobalto (por ejemplo, $\text{LiCo}_{1-y_2}\text{Mn}_{y_2}\text{O}_2$ (donde $0 < y_2 < 1$), $\text{LiMn}_{2-z_1}\text{Co}_{z_1}\text{O}_4$ (donde $0 < z_1 < 2$), etc.), óxido basado en litio, níquel, manganeso y cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r_1})\text{O}_2$ (donde $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r_1 < 1$ y $p+q+r_1=1$) o $\text{Li}(\text{Ni}_{p_1}\text{Co}_{q_1}\text{Mn}_{r_2})\text{O}_4$ (donde $0 < p_1 < 2$, $0 < q_1 < 2$, $0 < r_2 < 2$ y $p_1+q_1+r_2=2$), etc.), u óxido de litio, níquel, cobalto y metal de transición (M) (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{p_2}\text{Co}_{q_2}\text{Mn}_{r_3}\text{M}_{s_2})\text{O}_2$ (donde M se selecciona del grupo que consiste en aluminio (Al), hierro (Fe), vanadio (V), cromo (Cr), titanio (Ti), tántalo (Ta), magnesio (Mg) y molibdeno (Mo), y p_2 , q_2 , r_3 y s_2 son fracciones atómicas de cada elemento independiente, en las que $0 < p_2 < 1$, $0 < q_2 < 1$, $0 < r_3 < 1$, $0 < s_2 < 1$ y $p_2+q_2+r_3+s_2=1$ etc.), y puede incluirse uno cualquiera de los mismos o dos o más compuestos de los mismos. Entre estos materiales, en cuanto a la mejora de las características de capacidad y la estabilidad de la batería, el óxido de metal compuesto de litio puede incluir LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , óxido de litio, níquel, manganeso y 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 y aluminio (por ejemplo, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, etc.) y, teniendo en cuenta un efecto de mejora significativo debido al control de los tipos y razones de contenido de los componentes que constituyen el óxido de metal compuesto de litio, el óxido de metal compuesto de litio puede ser $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 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.

55 El material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso, por ejemplo, del 90 % en peso al 99 % en peso, basado en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo. En un caso en el que la cantidad del material activo de electrodo positivo es del 80 % en peso o menos, puesto que se reduce la densidad de energía, puede reducirse la capacidad.

60 El aglutinante es un componente que ayuda en la unión entre el material activo y el agente conductor y en la unión con el colector de corriente, en el que el aglutinante se añade habitualmente en una cantidad del 1 % en peso al 30 % en peso basado en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo. Ejemplos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un monómero de etileno-propileno-dieno, un caucho de estireno-butadieno, un caucho fluorado, diversos copolímeros, y similares.

65 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 basado en el peso total del

contenido de sólidos en la suspensión 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 monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas 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 obtenga la viscosidad deseable cuando se incluyen el material activo de electrodo positivo, así como selectivamente el aglutinante y el agente conductor. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad tal que la concentración del contenido de sólidos en la suspensión que incluye el material activo de electrodo positivo, así como selectivamente el aglutinante y el agente conductor, esté en un intervalo del 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 de electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo, un aglutinante, un agente conductor y un disolvente, y luego 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, por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono cocido, cobre o acero inoxidable que se trata en su superficie con uno de carbono, níquel, titanio, plata, o similar, una aleación de aluminio-cadmio, o similar. Además, de manera similar al colector de electrodo positivo, el colector de electrodo negativo puede tener una rugosidad superficial fina para mejorar la fuerza 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 no doparse y doparse 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 usado generalmente en una batería secundaria de iones de litio y, como ejemplo típico, puede usarse carbono cristalino, carbono amorfo o ambos de los mismos. Ejemplos del carbono cristalino pueden ser grafito tal como grafito artificial o grafito natural 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 de mesofase y coques cocidos.

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), zinc (Zn), bario (Ba), radio (Ra), germanio (Ge), aluminio (Al) y estaño (Sn), o una aleación de litio y el 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_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , Bi_2O_5 , $\text{Li}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$) y $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: manganeso (Mn), Fe, Pb o Ge; Me': Al, boro (B), fósforo (P), Si, elementos de los grupos I, II y III de la tabla periódica, o halógeno; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$), como óxido compuesto de metal.

El material, que puede estar dopado y no dopado 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 ellos. El elemento Y puede seleccionarse del grupo que consiste en Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, escandio (Sc), itrio (Y), Ti, zirconio (Zr), hafnio (Hf), rutherfordio (Rf), V, niobio (Nb), Ta, dubnio (Db), Cr, Mo, tungsteno (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 óxido de metal de transición puede incluir óxido compuesto de titanio que contiene litio (LTO), óxido de vanadio y óxido de litio y vanadio.

- 5 El material activo de electrodo negativo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso basado en el peso total de contenido de sólidos en la suspensión 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 basado en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo negativo. Ejemplos del aglutinante pueden ser poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un copolímero de monómero de etileno-propileno-dieno, un caucho de estireno-butadieno, un caucho fluorado, 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 basado en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo negativo. Cualquier agente conductor puede usarse 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 conductor tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxido 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 obtenga la viscosidad deseable cuando se incluyen el material activo de electrodo negativo, así como selectivamente el aglutinante y el agente conductor. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad tal que la concentración del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo negativo que incluye el material activo de electrodo negativo, así como selectivamente el aglutinante y el agente conductor, esté en un intervalo del 50 % en peso al 75 % en peso, por ejemplo, del 50 % en peso al 65 % en peso.

35 (3) Separador

40 Una película polimérica porosa típica usada generalmente, por ejemplo, una película polimérica 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 los mismos.

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

50 A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle según los ejemplos. Sin embargo, la invención puede realizarse de muchas formas diferentes y no debe interpretarse como limitada a las realizaciones expuestas en el presente documento. Más bien, estas realizaciones de ejemplo se proporcionan de modo que esta descripción sea exhaustiva y completa, y transmita completamente el alcance de la presente invención a los expertos en la técnica.

55 Ejemplos

Ejemplo 1.

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio)

60 Se preparó una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio añadiendo 1 g del compuesto representado por la fórmula 1a a 99 g de un disolvente orgánico no acuoso (carbonato de etileno (EC):carbonato de etil-metilo (EMC) = razón en volumen de 3:7) en el que se disolvió LiPF_6 1,2 M.

(Preparación de semicelda de tipo botón)

65 Se añadieron un material activo de electrodo positivo (óxido de litio, níquel, cobalto y manganeso,

Li(Ni_{0,8}Co_{0,1}Mn_{0,1})O₂ un agente conductor (negro de carbono) y un aglutinante (poli(fluoruro de vinilideno)) a *N*-metil-2-pirrolidona (NMP) en una razón en peso de 97,5:1:1,5 para preparar una suspensión de electrodo positivo (contenido de sólidos del 60 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo positivo de 15 µm de grosor (película delgada de Al) con la suspensión de electrodo positivo, se secó y se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo.

Después de disponer un separador de polipropileno poroso entre el electrodo positivo y un electrodo negativo de metal de Li en una sala seca, se inyectó la disolución de electrolito no acuoso preparada anteriormente para preparar una semicelda de tipo botón.

Ejemplo 2.

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso y una semicelda de tipo botón que incluía la misma, de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se añadieron 1,5 g del compuesto representado por la fórmula 1a a 98,5 g del disolvente orgánico no acuoso durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso.

Ejemplo 3.

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso y una semicelda de tipo botón que incluye la misma, de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se añadieron 2 g del compuesto representado por la fórmula 1a a 98 g del disolvente orgánico no acuoso durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso.

Ejemplo 4.

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio)

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio añadiendo 0,5 g del compuesto representado por la fórmula 1a, 0,1 g de tetravinilsilano, 1,0 g de difluorofosfato de litio, 1,0 g de sulfato de etileno, 0,5 g de 1,3-propano-sultona, 0,2 g de LiBF₄ y 6,0 g de fluorobenceno a 90,7 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de etil-metilo = razón en volumen de 3:7) en el que se disolvieron LiPF₆ 0,7 M y LiFSI 0,3 M.

(Preparación del conjunto de electrodos)

Se añadieron un material activo de electrodo positivo (Li(Ni_{0,8}Co_{0,1}Mn_{0,1})O₂; NCM), un agente conductor (negro de carbono) y un aglutinante (poli(fluoruro de vinilideno)) a *N*-metil-2-pirrolidona (NMP) en una razón en peso de 97,5:1:1,5 para preparar una suspensión de electrodo positivo (contenido de sólidos: el 50 % en peso). Se recubrió una película delgada de aluminio (Al) de 12 µm de grosor, como colector de electrodo positivo, con la suspensión de electrodo positivo, se secó y se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo.

Se añadieron un material activo de electrodo negativo (SiO:grafito=razón en peso de 5:95), un aglutinante (SBR-CMC) y un agente conductor (negro de carbono) a agua, como disolvente, a una razón en peso de 95:3,5:1,5 para preparar una suspensión de mezcla de electrodo negativo (contenido de sólidos: el 60 % en peso). Se recubrió una película delgada de cobre (Cu) de 6 µm de grosor, como colector de electrodo negativo, con la suspensión de mezcla de electrodo negativo, se secó y se prensó con rodillo para preparar un electrodo negativo.

Se apilaron secuencialmente el electrodo positivo, un separador poroso basado en poliolefina recubierto con partículas inorgánicas (Al₂O₃), y el electrodo negativo, para preparar un conjunto de electrodos.

(Preparación de batería secundaria)

Se alojó el conjunto de electrodos montado anteriormente, en una carcasa de batería de tipo bolsa, y se inyectó la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio en la misma para preparar una batería secundaria de litio de tipo bolsa.

Ejemplo comparativo 1.

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio)

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso disolviendo LiPF₆ para tener una concentración de 1,2 M en un disolvente orgánico no acuoso (carbonato de etileno (EC): carbonato de etil-metilo (EMC) = razón en volumen de 3:7).

(Preparación de semicelda de tipo botón)

Se preparó una semicelda de tipo botón de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó la disolución

de electrolito no acuoso preparada anteriormente en lugar de la disolución de electrolito no acuoso del ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 2.

5 (Preparación de disolución de electrolito no acuoso para batería secundaria de litio)

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio añadiendo 0,1 g de tetravinilsilano, 1,0 g de difluorofosfato de litio, 1,0 g de sulfato de etileno, 0,5 g de 1,3-propano-sultona, 0,2 g de LiBF_4 y 6,0 g de fluorobenceno a 91,2 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno:carbonato de etil-metilo = razón en volumen de 3:7) en el que se disolvieron LiPF_6 0,7 M y LiFSI 0,3 M.

(Preparación de batería secundaria)

15 Se preparó una batería secundaria de litio de tipo bolsa de la misma manera que en el ejemplo 4, excepto que se usó la disolución de electrolito no acuoso preparada anteriormente en lugar de la disolución de electrolito no acuoso del ejemplo 4.

Ejemplos experimentales

20 Ejemplo experimental 1.

Se pusieron 6 de cada una de las semiceldas de tipo botón de los ejemplos 1 a 3 preparadas en sala seca y las semiceldas de tipo botón del ejemplo comparativo 1 preparadas en sala seca, en un termostato a 25 °C durante 24 horas y luego se cargaron y descargaron a una corriente constante-tensión constante (CC-CV) de 0,1 C en un intervalo de tensión de 3,00 V a 4,25 V (frente a Li/Li^+). En este caso, se establecieron las condiciones de terminación de corriente de CV en 0,05 C. Se establecieron la carga y descarga anteriores se fijaron como un ciclo, y se realizaron 5 ciclos de carga y descarga.

30 Después de realizar los 5 ciclos de carga y descarga, se cargaron las semiceldas de tipo botón a 4,25 V a temperatura ambiente en las mismas condiciones, se midieron los cambios en la OCV (tensión de circuito abierto) cada 10 horas, 15 horas y 20 horas mientras se pusieron las semiceldas de tipo botón en una cámara de alta temperatura a 60 °C y se presentan los resultados de las mismas en la figura 1.

35 Haciendo referencia a la figura 1, con respecto a las semiceldas de tipo botón preparadas en los ejemplos 1 a 3, la disminución de la OCV no era grande, a menos de -0,03 V incluso después de 20 horas después del almacenamiento a alta temperatura pero, con respecto a la semicelda de tipo botón del ejemplo comparativo 1 que incluía la disolución de electrolito no acuoso sin un aditivo, puede entenderse que la disminución de la OCV era grande después de 20 horas después del almacenamiento a alta temperatura.

40 Es decir, en un caso en el que el cambio en OCV era grande tal como en el ejemplo comparativo 1, esto indicó que la autodescarga del electrodo positivo era grave y se degradó la capacidad. Por el contrario, puesto que las semiceldas de tipo botón de los ejemplos 1 a 3 tenían una pequeña disminución de la OCV, puede entenderse que se alivió la autodescarga de la batería.

45 Con respecto a la semicelda de tipo botón del ejemplo 3 que incluía la disolución de electrolito no acuoso que contenía el 2 % en peso del aditivo en comparación con las semiceldas de tipo botón de los ejemplos 1 y 2, la disminución de la OCV era menor que la de la semicelda de tipo botón del ejemplo comparativo 1, pero puede entenderse que la disminución de la OCV era relativamente mayor que la de las baterías secundarias de los ejemplos 1 y 2 porque aumentó la resistencia del electrodo mientras que aumentó la cantidad del aditivo descompuesto.

Ejemplo experimental 2. Evaluación de las características de almacenamiento a alta temperatura

55 Después de que se activase cada una de las baterías secundarias preparadas en el ejemplo 4 y el ejemplo comparativo 2 a una CC de 0,1 C, se realizó desgasificación. Posteriormente, se cargó cada batería secundaria a una CC de 0,33 C hasta 4,20 V en condiciones de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 25 °C, luego se sometió a un punto de corte de corriente de 0,05 C y se descargó a una CC de 0,33 C hasta 2,5 V. Se establecieron la carga y descarga anteriores como un ciclo y se realizaron 3 ciclos.

60 Posteriormente, se midió la capacidad de descarga inicial usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A), se ajustó un estado de carga (SOC) al 50 %, y se aplicó entonces un pulso de 2,5 C durante 10 segundos para calcular la resistencia inicial a través de una diferencia entre una tensión antes de la aplicación de pulsos y una tensión después de la aplicación de pulsos.

65 A continuación, se recargó cada batería secundaria a una CC de 0,33 C hasta un SOC del 100 % y luego se almacenó a una alta temperatura de 60 °C durante 4 semanas. En este caso, se realizaron la carga y descarga a

CC-CV a una CC de 0,33 C cada dos semanas después del almacenamiento a alta temperatura, y luego se midió la capacidad de descarga después del almacenamiento a alta temperatura usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

5 Se sustituyeron la capacidad de descarga inicial medida y la capacidad de descarga después del almacenamiento a alta temperatura medida cada dos semanas en la siguiente ecuación (1) para calcular la retención de capacidad de descarga después del almacenamiento a alta temperatura, y se presentan los resultados de las mismas en la figura 2.

10 En este caso, después de medir la capacidad de descarga cada dos semanas después del almacenamiento a alta temperatura, se calculó la resistencia cada dos semanas después del almacenamiento a alta temperatura a través de una caída de tensión obtenida en un estado en el que se sometió cada una de las baterías secundarias a un pulso de descarga a 2,5 C durante 10 segundos a un SOC del 50 %, se sustituyó la resistencia en la siguiente ecuación (2) para calcular una tasa de aumento de resistencia (%), y se presentan los resultados de la misma en la figura 2. En este caso, se calculó la caída de tensión usando el equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

20 Ecuación (1): Retención de capacidad de descarga (%) = (capacidad de descarga cada dos semanas después de almacenamiento a alta temperatura / capacidad de descarga inicial) x 100

Ecuación (2): Tasa de aumento de resistencia (%) = {(resistencia cada dos semanas después de almacenamiento a alta temperatura – resistencia inicial) / resistencia inicial} x 100

25 Haciendo referencia a la figura 2, con respecto a la batería secundaria del ejemplo 4 que incluía la disolución de electrolito no acuoso que contiene el aditivo de disolución de electrolito no acuoso de la presente invención, puede confirmarse que la retención de capacidad de descarga (%) y la tasa de aumento de resistencia (%) mejoraron significativamente después de dos semanas después del almacenamiento a alta temperatura en comparación con las de la batería secundaria del ejemplo comparativo 2.

30 Es decir, con respecto a la batería secundaria que incluye la disolución de electrolito no acuoso del ejemplo 4 de la presente invención, puesto que la disolución de electrolito no acuoso incluía el aditivo capaz de retirar un subproducto de sal de litio (HF/PF_5) que se formaba por la descomposición de la sal de litio (LiPF_6) incluida en la disolución de electrolito no acuoso, puede considerarse que se suprimen la disolución del metal de transición en el electrodo positivo y la degradación de la SEI en la superficie del electrodo negativo, que se produjeron por el subproducto de sal de litio, en comparación con la batería secundaria que incluye la disolución de electrolito no acuoso del ejemplo comparativo 2.

Ejemplo experimental 3. Evaluación de las características de ciclo

40 Después de que se realizó el proceso de formación de cada una de las baterías secundarias de litio preparadas en el ejemplo 4 y el ejemplo comparativo 2, a una CC de 0,1 C, se realizó desgasificación.

45 Posteriormente, se cargó cada batería secundaria a una CC de 0,33 C hasta 4,20 V en condiciones de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 25 °C, luego se sometió a un punto de corte de corriente de 0,05 C y se descargó a una CC de 0,33 C hasta 2,5 V. Se establecieron la carga y descarga anteriores como un ciclo y se realizaron 3 ciclos.

50 Posteriormente, se midió la capacidad de descarga inicial usando el equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

55 A continuación, se cargó cada batería secundaria a una CC de 0,33 C hasta 4,20 V en condiciones de corriente constante-tensión constante (CC-CV) a 45 °C, luego se sometió a un punto de corte de corriente de 0,05 C y se descargó a una CC de 0,33 C hasta 2,50 V. Se establecieron la carga y descarga anteriores como un ciclo y se realizaron 50 ciclos de carga y descarga. Se midió la capacidad de descarga después de 50 ciclos a 45 °C usando un equipo de carga/descarga PNE-0506 (fabricante: PNE SOLUTION Co., Ltd., 5 V, 6 A).

Se calculó la retención de capacidad de descarga (%) después de 50 ciclos a alta temperatura usando la siguiente ecuación (3), y se presentan los resultados de la misma en la figura 3.

60 Ecuación (3): Retención de capacidad de descarga (%) después de 50 ciclos = (capacidad de descarga después de 50 ciclos / capacidad de descarga inicial) x 100

65 Haciendo referencia a la figura 3, con respecto a la batería secundaria de litio del ejemplo 4 que incluye la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención, puesto que se redujo la pérdida irreversible de litio debida a la destrucción de la SEI incluso después de 50 ciclos a una alta temperatura, puede entenderse que mejoró la retención de capacidad de descarga de la batería en comparación con la de la batería secundaria de litio del ejemplo

comparativo 2.

REIVINDICACIONES

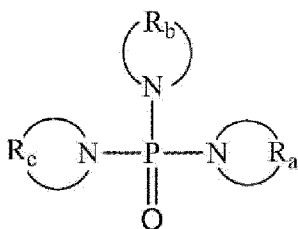
1. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, comprendiendo la disolución de electrolito no acuoso:

una sal de litio;

un disolvente orgánico; y

un compuesto representado por la fórmula 1, como aditivo:

[Fórmula 1]



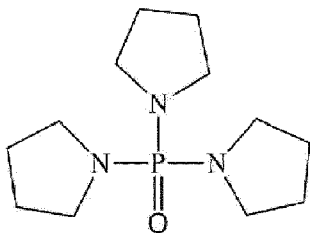
en la que, en la fórmula 1,

R_a a R_c comprenden independientemente, cada uno, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en -CR₁H-CR₂H-CR₃H-, donde R₁, R₂ y R₃ son independientemente, cada uno, hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 2 átomos de carbono; -CR₄H-CR₅H-CR₆H-CR₇H-, donde R₄, R₅, R₆ y R₇ son independientemente, cada uno, hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 2 átomos de carbono; y -CR₈H-CR₉H-CR₁₀H-CR₁₁H-CR₁₂H-, donde R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ y R₁₂ son independientemente, cada uno, hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 2 átomos de carbono.

2. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que, en la fórmula 1, R_a a R_c comprenden independientemente, cada uno, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en -CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂- y -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-.

3. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el compuesto de 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 se incluye en una cantidad del 0,1 % en peso al 2,0 % en peso basado en el 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 se incluye en una cantidad del 0,1 % en peso al 1,7 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

6. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, que comprende además al menos un aditivo adicional seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de carbonato cíclico, un compuesto de carbonato sustituido con halógeno, un compuesto de sulfona, un compuesto de sulfato, un compuesto de fosfato, un compuesto de borato, un compuesto de nitrilo, un compuesto de benceno, un compuesto de amina, un compuesto de silano y un compuesto de sal de litio.

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

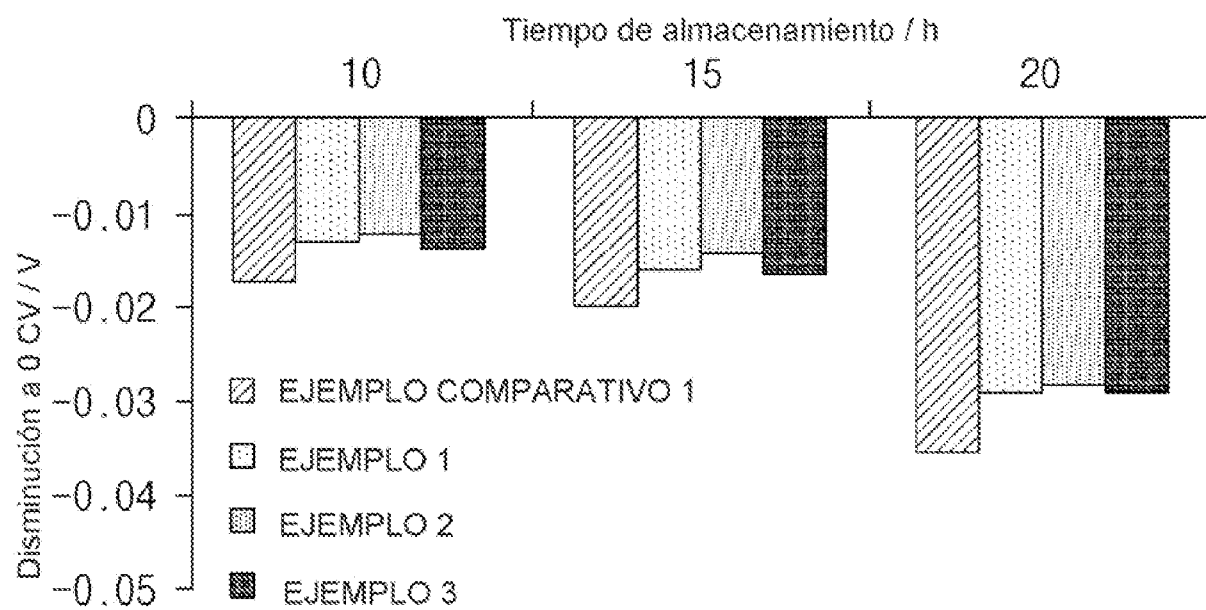


FIG.1

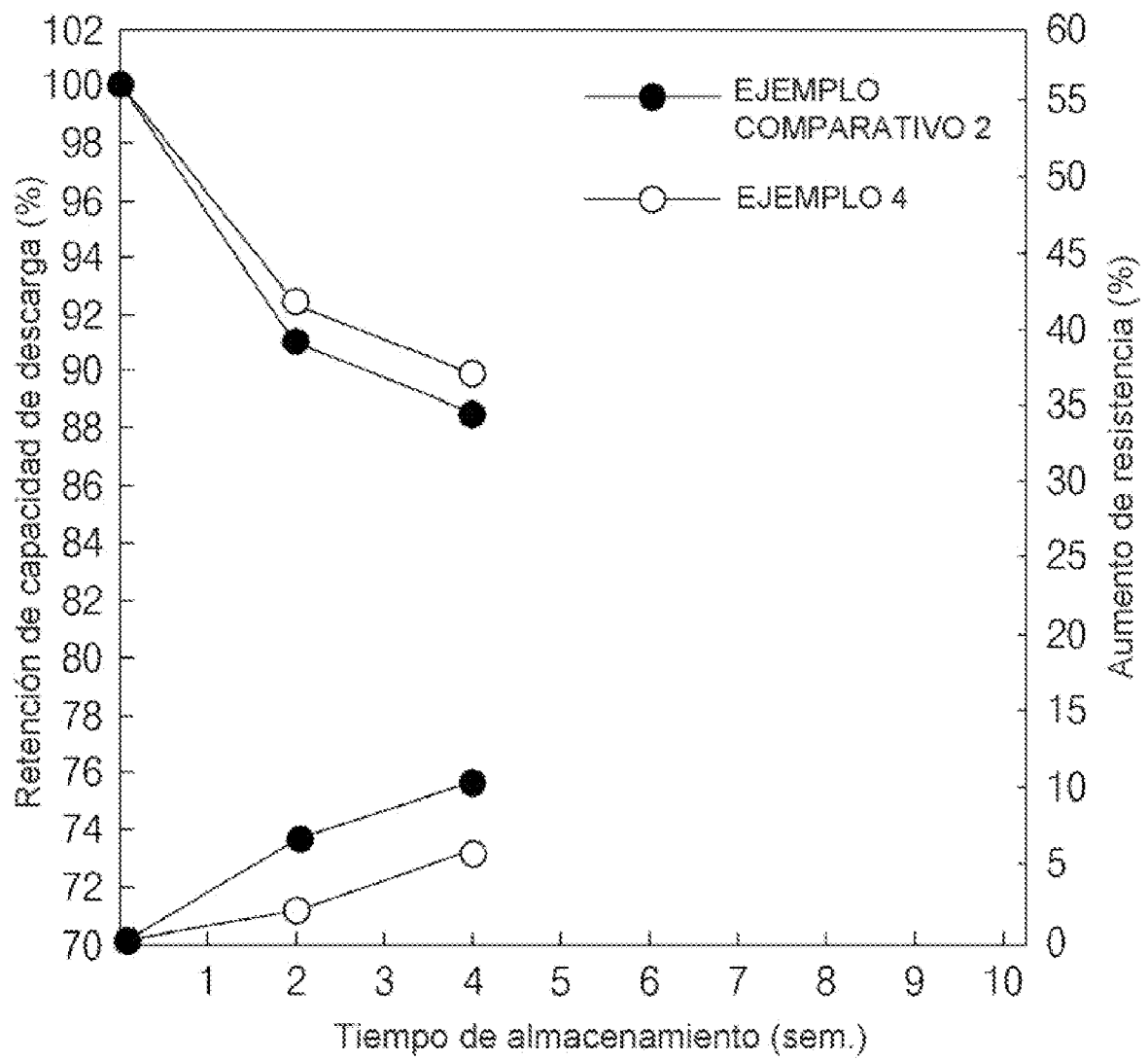


FIG.2

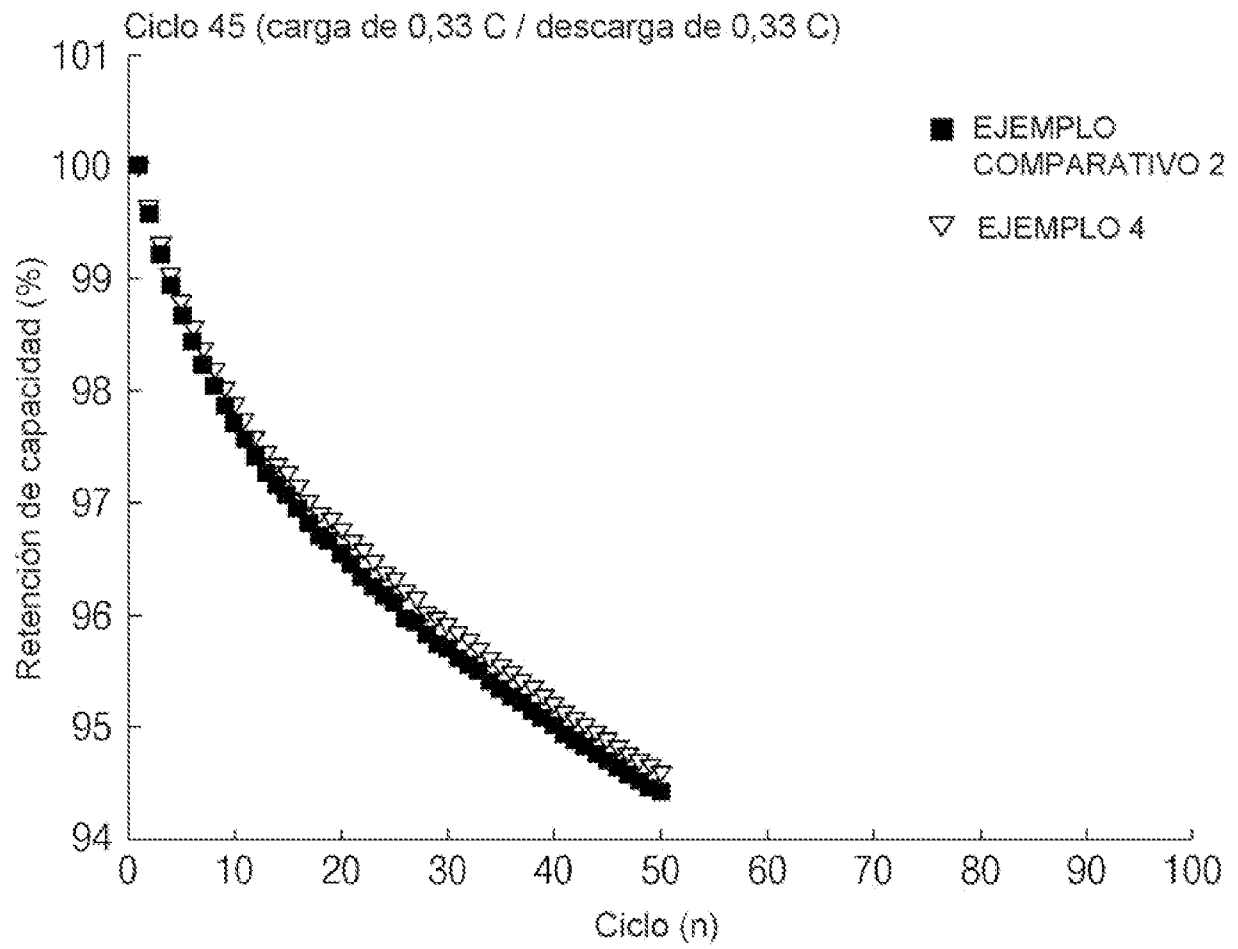


FIG.3