

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 973 434**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.09.2018 PCT/KR2018/011205**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.03.2019 WO19059698**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2018 E 18859693 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2024 EP 3671935**

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

30 Prioridad:

21.09.2017 KR 20170121599

20.09.2018 KR 20180112635

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

20.06.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YANG, SEUNG YOON;
KOH, DONGWOOK y
YANG, DOO KYUNG**

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 973 434 T3

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

DESCRIPCIÓN

Electrolito para batería secundaria de litio y batería secundaria de litio que comprende el mismo

5 **[Campo técnico]**

Esta solicitud reivindica la prioridad y los beneficios de la solicitud de patente coreana n.º 10-2017-0121599, presentada ante la Oficina de Propiedad Intelectual de Corea el 21 de septiembre de 2017, y la solicitud de patente coreana n.º 10-2018-0112635, presentada ante la Oficina de Propiedad Intelectual de Corea el 20 de septiembre de 2018.

La presente invención se refiere a un electrolito para una batería secundaria de litio y a una batería secundaria de litio que incluye el mismo.

15 **[Antecedentes de la técnica]**

Con el reciente desarrollo de dispositivos electrónicos portátiles, vehículos eléctricos y sistemas de almacenamiento de energía de gran capacidad, ha surgido la demanda de baterías de gran capacidad. Una batería de litio-azufre es una batería secundaria que usa un material de la serie del azufre que tiene enlaces azufre-azufre (enlaces S-S) como material activo de electrodo positivo y que usa metal de litio como material activo de electrodo negativo, y el azufre, un material principal de un material activo de electrodo positivo, tiene las ventajas de ser muy abundante en cuanto a recursos, no tener toxicidad y tener un bajo peso atómico.

Además, una batería de litio-azufre tiene una capacidad de descarga teórica de 1672 mAh/g de azufre y una densidad de energía teórica de 2.600 Wh/kg, lo cual es muy alto en comparación con la densidad de energía teórica de otros sistemas de batería estudiados actualmente (batería de Ni-MH: 450 Wh/kg, batería de Li-FeS: 480 Wh/kg, batería de Li-MnO₂: 1.000 Wh/kg, batería de Na-S: 800 Wh/kg), y por tanto, ha recibido atención como batería que tiene una propiedad de alta densidad de energía.

Un problema que debe resolverse en primer lugar para comercializar una batería de litio-azufre son las propiedades de baja vida útil de la batería provocadas por el polisulfuro de litio. El polisulfuro de litio (Li₂S_x, x = 8, 6, 4, 2) es un producto intermedio producido durante una reacción electroquímica de una batería de litio-azufre y tiene una alta solubilidad para un electrolito orgánico. El polisulfuro de litio disuelto en el electrolito se difunde gradualmente hacia un electrodo negativo y está fuera del área de reacción electroquímica de un electrodo positivo y, por tanto, no puede participar en una reacción electroquímica del electrodo positivo, lo que da como resultado una pérdida de capacidad.

Además, la elución del polisulfuro de litio aumenta la viscosidad de un electrolito, disminuyendo la conductividad iónica, y el polisulfuro de litio reacciona con un electrodo negativo de metal de litio a través de una reacción de carga y descarga continua fijando sulfuro de litio (Li₂S) en la superficie del metal de litio, lo que provoca problemas de disminución de la actividad de reacción y empeoramiento de problemas de potencial.

En vista de lo anterior, se han realizado intentos para formar una capa capaz de proteger un electrodo negativo de metal de Li usando un aditivo de electrolito tal como LiNO₃, sin embargo, cuando se usa LiNO₃, se forma la capa protectora de Li mientras se consume LiNO₃, lo que conduce a un problema porque ya no es posible proteger el electrodo negativo de Li cuando se supera un límite en un proceso repetido de carga y descarga.

[Documentos de la técnica anterior]

50 **[Documentos de patentes]**

(Documento de patentes 1) Publicación de solicitud de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 2012-0122674 "Negative Electrode for Lithium Secondary Battery, Method for Preparing the Same and Lithium Secondary Battery Employing the Same"

(Documento de patentes 2) Publicación de solicitud de patente coreana abierta a consulta por el público n.º 2017-0103630 "Electrolyte for Lithium-Sulfur Battery and Lithium-Sulfur Battery Comprising Thereof" divulga un electrolito para una batería de litio-azufre que incluye una sal de litio, un disolvente no acuoso y un adsorbente de radicales.

60 **[Divulgación]**

[Problema técnico]

En vista de lo anterior, los inventores de la presente invención han estudiado una batería secundaria de litio, especialmente un aditivo añadido a un electrolito de una batería de litio-azufre, y como resultado, han completado la presente invención.

Por consiguiente, un aspecto de la presente invención proporciona un electrolito para una batería secundaria de litio que tiene un fenómeno de lanzadera reducido y que logra favorablemente la carga sin usar LiNO_3 .

5 Otro aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que incluye el electrolito.

[Solución técnica]

10 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un electrolito para una batería secundaria de litio que incluye un disolvente, una sal de litio y un aditivo, en el que el aditivo es el compuesto a base de diamina, xililen-diamina (XDA).

15 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye un electrodo positivo; un electrodo negativo de metal de litio; y el electrolito.

[Efectos ventajosos]

20 Un electrolito de la presente invención se usa en una batería secundaria de litio y es eficaz para reducir un fenómeno de lanzadera y lograr una carga favorable sin usar LiNO_3 .

[Descripción de los dibujos]

La figura 1 es un gráfico que presenta las propiedades de batería según el ejemplo 1 de la presente invención.

25 La figura 2 es un gráfico que presenta las propiedades de batería según el ejemplo 2 de la presente invención.

La figura 3 es un gráfico que presenta las propiedades de batería según el ejemplo comparativo 1 de la presente invención.

30 La figura 4 es un gráfico que presenta las propiedades de batería según el ejemplo comparativo 2 de la presente invención.

La figura 5 es un gráfico que presenta las propiedades de batería según el ejemplo 3 de la presente invención.

[Mejor modo]

A continuación, se describirá la presente invención con detalle para que los expertos habituales en la técnica puedan implementar fácilmente la presente invención. Sin embargo, la presente invención puede implementarse de diversas formas diferentes y no se limita a los ejemplos descritos en el presente documento.

Electrolito para batería secundaria de litio

40 La presente invención se refiere a un electrolito para una batería secundaria de litio que usa el compuesto a base de diamina, xililen-diamina (XDA) como aditivo para reducir el fenómeno de lanzadera y lograr favorablemente la carga sin usar LiNO_3 .

50 Mientras realizaban estudios sobre una composición de electrolito que tiene un fenómeno de lanzadera reducido y logra una carga favorable sin usar LiNO_3 , los inventores de la presente invención han identificado que se obtienen propiedades de batería excelentes suficientes para reemplazar LiNO_3 , cuando se usa un electrolito que incluye una pequeña cantidad del aditivo compuesto de a base de diamina, xililen-diamina (XDA) en una batería secundaria de litio.

55 Tal efecto del compuesto a base de diamina aparece más claramente dependiendo del contenido del compuesto a base de diamina incluido en el electrolito. Específicamente, tal como se muestra en el ejemplo experimental 1 que se describirá más adelante, se identifica que se obtienen propiedades de batería excelentes suficientes para reemplazar el LiNO_3 cuando se usa un electrolito que incluye una pequeña cantidad de un aditivo de xililen-diamina (XDA).

60 En cuanto al contenido, el compuesto a base de diamina de la presente invención descrito anteriormente puede incluirse en, como un ejemplo, del 0,01 % en peso al 1,0 % en peso, preferiblemente del 0,05 % en peso al 0,5 % en peso, y más preferiblemente en del 0,1 % en peso al 0,3 % en peso con respecto al 100 % en peso del electrolito. Cuando el contenido del compuesto a base de diamina es menor del 0,01 % en peso, es posible que no se obtenga el efecto descrito anteriormente de la presente invención, es decir, propiedades de batería excelentes suficientes para reemplazar el LiNO_3 , y cuando el contenido es mayor del 1,0 % en peso, se consume Li de una manera similar a cuando se usa LiNO_3 existente, y se forma una capa protectora gruesa que funciona como capa resistiva cuando se acciona una batería y, como resultado, disminuye la capacidad de descarga y se obtiene un efecto adverso en las

propiedades de vida útil. Por tanto, se controla el contenido apropiadamente dentro del intervalo mencionado.

El electrolito para una batería secundaria de litio de la presente invención incluye un disolvente, y en el presente documento, el disolvente no está particularmente limitado siempre que se use como disolvente de un electrolito usado en una batería secundaria de litio, especialmente, una batería de litio-azufre. Específicamente, pueden usarse como disolvente uno o más tipos de disolventes no acuosos seleccionados del grupo que consiste en disolventes a base de carbonato, a base de éster, a base de éter, a base de cetona, a base de alcohol y apróticos.

Como el disolvente a base de carbonato, pueden usarse carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo (DPC), carbonato de metilpropilo (MPC), carbonato de etilpropilo (EPC), carbonato de metiletilo (MEC), carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de butileno (BC) o similar, sin embargo, el disolvente a base de carbonato no se limita a los mismos.

Como el disolvente a base de éster, pueden usarse acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de 1,1-dimetiletilo, propionato de metilo, propionato de etilo, γ -butirolactona, decanólida, valerolactona, mevalonolactona, caprolactona, o similar, sin embargo, el disolvente a base de éster no se limita a los mismos.

Como el disolvente a base de éter, pueden usarse dietil éter, dipropil éter, dibutil éter, dimetoximetano (DMM), trimetoximetano (TMM), dimetoxietano (DME), dietoxietano (DEE), diglima, triglima, tetraglima, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dimetil éter de polietilenglicol, o similar, sin embargo, el disolvente a base de éter no se limita a los mismos.

Como el disolvente a base de cetona, puede usarse, por ejemplo, ciclohexanona, o similar. Además, como el disolvente a base de alcohol, pueden usarse alcohol etílico, alcohol isopropílico, o similar, y como el disolvente aprótico, pueden usarse nitrilos tales como acetonitrilo, amidas tales como dimetilformamida, dioxolanos tales como 1,3-dioxolano (DOL), sulfolano o similar.

Además, como el disolvente a base de alcohol, pueden usarse alcohol etílico, alcohol isopropílico, o similar, y como el disolvente aprótico, pueden usarse nitrilos tales como R-CN (R es un grupo hidrocarbonado C2 a C20 que tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica), y puede incluir un anillo aromático con dobles enlaces o un enlace éter), amidas tales como dimetilformamida, dioxolanos tales como 1,3-dioxolano (DOL), sulfolano, o similar.

El disolvente no acuoso puede usarse solo o como mezcla de más de uno, y la razón de mezclado cuando se mezcla más de uno puede controlarse apropiadamente dependiendo del rendimiento objetivo de la batería.

Como el disolvente no acuoso, se usa preferiblemente un disolvente a base de éter. Se prefiere el disolvente a base de éter ya que tiene alta compatibilidad con el metal de litio que se convierte en un electrodo negativo de una batería secundaria de litio, especialmente una batería de litio-azufre, y es capaz de aumentar la eficiencia, la vida útil por ciclo y la seguridad de la batería. Además, el disolvente a base de éter tiene un alto número donador y aumenta de ese modo el grado de disociación de una sal de litio al quelar un catión de litio, garantiza fácilmente la reactividad del azufre al aumentar la solubilidad para el polisulfuro de litio y tiene una migración de iones libres debido a su baja viscosidad y, por tanto, puede mejorar significativamente la conductividad iónica del electrolito.

El disolvente a base de éter puede ser éter lineal, éter cíclico o un disolvente mixto de los mismos.

Los ejemplos no limitativos del éter lineal pueden incluir uno o más tipos seleccionados del grupo que consiste en dimetil éter, dietil éter, dipropil éter, dibutil éter, diisobutil éter, etilmetil éter, etilpropil éter, etilerc-butil éter, dimetoximetano, trimetoximetano, dimetoxietano, dietoxietano, dimetoxipropano, dimetil éter de dietilenglicol, dietil éter de dietilenglicol, dimetil éter de trietilenglicol, dimetil éter de tetraetilenglicol, divinil éter de etilenglicol, divinil éter de dietilenglicol, divinil éter de trietilenglicol, dimetilen éter de dipropilenglicol, éter de butilenglicol, etilmetil éter de dietilenglicol, isopropilmetil éter de dietilenglicol, butilmetil éter de dietilenglicol, terc-butiletal éter de dietilenglicol y etilmetil éter de etilenglicol.

Los ejemplos no limitativos del éter cíclico pueden incluir uno o más tipos seleccionados del grupo que consiste en dioxolano, metil-dioxolano, dimetil-dioxolano, vinil-dioxolano, metoxidioxolano, etilmetil-dioxolano, oxano, dioxano, trioxano, tetrahidrofurano, metiltetrahidrofurano, dimetiltetrahidrofurano, dimetoxitetrahidrofurano, etoxitetrahidrofurano, dihidropirano, tetrahidropirano, furano y metilfurano.

Preferiblemente, el disolvente a base de éter puede ser 1,3-dioxolano, 1,2-dimetoxietano, tetrahidrofurano, 2,5-dimetilfurano, furano, 2-metilfurano, 1,4-oxano, 4-metil-1,3-dioxolano, dimetil éter de tetraetilenglicol o un disolvente mixto de los mismos.

Más específicamente, el disolvente a base de éter puede ser un disolvente mixto seleccionando un tipo de cada uno del éter lineal y el éter cíclico, y en el presente documento, la razón de mezclado puede ser de desde 5:95 hasta 95:5 en una razón en volumen.

Según una realización de la presente invención, el disolvente mixto puede ser un disolvente mixto de 1,3-dioxolano (DOL) y 1,2-dimetoxietano (DME). En este caso, el disolvente mixto puede ser un disolvente que mezcla el DOL y el DME en una razón en volumen de 5:95 a 95:5, preferiblemente de 30:70 a 70:30, y más preferiblemente de 40:60 a 60:40.

Mientras tanto, el electrolito para una batería secundaria de litio de la presente invención incluye una sal de litio para aumentar la conductividad iónica. La sal de litio no está particularmente limitada en la presente invención, y aquellas que pueden usarse habitualmente en una batería secundaria de litio, especialmente, una batería de litio-azufre, pueden usarse sin límite.

Específicamente, la sal de litio puede ser de un tipo seleccionado del grupo que consiste en LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiC₄BO₈, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, (C₂F₅SO₂)₂NLi, (SO₂F)₂NLi, (CF₃SO₂)₃CLi, bis(oxalato)borato de litio, oxalildifluoroborato de litio, litio-4,5-diciano-2-(trifluorometil)imidazol, dicianotriazolato de litio, tiocianato de litio, cloroborano-litio, ácido carboxílico alifático inferior-litio (en el presente documento, alifático inferior puede significar, por ejemplo, alifático que tiene de 1 a 5 átomos de carbono), tetrafenilborato de litio, imiduro de litio y combinaciones de los mismos, y preferiblemente, pueden usarse (CF₃SO₂)₂NLi, (C₂F₅SO₂)₂NLi, (SO₂F)₂NLi, y similares.

La concentración de la sal de litio se puede determinar considerando la conductividad iónica, y similares, y puede ser de desde 0,1 M hasta 4,0 M (mol/L) como ejemplo, preferiblemente desde 0,5 M hasta 2,0 M, y más preferiblemente desde 0,5 M hasta 1,5 M. Cuando la concentración de sal de litio es menor que el intervalo mencionado anteriormente, es difícil garantizar la conductividad iónica adecuada para el accionamiento de la batería, y cuando la concentración es mayor que el intervalo mencionado anteriormente, aumenta la viscosidad del electrolito disminuyendo la movilidad de los iones de litio, y puede disminuir el rendimiento de la batería debido a un aumento de la reacción de descomposición de la propia sal de litio y, por tanto, se controla apropiadamente la concentración dentro del intervalo mencionado anteriormente.

Además, el electrolito para una batería secundaria de litio de la presente invención no incluye un compuesto que tiene un enlace N-O en la molécula, específicamente, LiNO₃.

Incluir el compuesto que tiene un enlace N-O en la molécula, tal como LiNO₃, en un electrolito tiene la ventaja de que se forma una capa capaz de proteger un electrodo negativo de metal de Li. Sin embargo, puesto que se forma la capa protectora de Li mientras se consume LiNO₃, existe el problema de que ya no es posible proteger el electrodo negativo de Li cuando se supera un límite en un proceso repetido de carga y descarga, y los inventores de la presente invención añaden el compuesto a base de diamina, xililen-diamina (XDA) como aditivo capaz de reemplazar el compuesto que tiene un enlace N-O en la molécula tal como LiNO₃ y, como resultado, no se incluye el compuesto que tiene un enlace N-O en la molécula tal como LiNO₃.

Ejemplos específicos del compuesto que tiene un enlace N-O en la molécula pueden ser un compuesto a base de nitrato o nitrito, un nitrocompuesto, y similares. Como ejemplo, el compuesto que tiene un enlace N-O en la molécula puede seleccionarse del grupo que consiste en nitrato de litio, nitrato de potasio, nitrato de cesio, nitrato de bario, nitrato de amonio, nitrito de litio, nitrito de potasio, nitrito de cesio, nitrito de amonio, nitrato de metilo, nitrato de dialquil-imidazolio, nitrato de guanidina, nitrato de imidazolio, nitrato de piridinio, nitrito de etilo, nitrito de propilo, nitrito de butilo, nitrito de pentilo, nitrito de octilo, nitrometano, nitropropano, nitrobutano, nitrobenzeno, dinitrobenzeno, nitropiridina, dinitropiridina, nitrotolueno, dinitrotolueno, N-óxido de piridina, N-óxido de alquilpiridina y tetrametilpiperidiniloxilo.

Un método para preparar el electrolito no está particularmente limitado en la presente invención, y en la preparación pueden usarse métodos habituales conocidos en la técnica.

Batería secundaria de litio

Una batería secundaria de litio según la presente invención usa el electrolito para una batería secundaria de litio según la presente invención como electrolito y presenta de ese modo propiedades de batería de un fenómeno de lanzadera reducido y se logra una carga favorable sin usar LiNO₃. La batería secundaria de litio, especialmente una batería de litio-azufre, incluye un electrodo positivo que incluye un compuesto de azufre, un electrodo negativo que incluye metal de litio o una aleación de litio y, además de los mismos, puede incluir un separador proporcionado entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

La constitución del electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador de la batería secundaria de litio no está particularmente limitada en la presente invención y puede seguir constituciones conocidas en la técnica.

Electrodo positivo

El electrodo positivo según la presente invención incluye un material activo de electrodo positivo formado sobre un colector de corriente de electrodo positivo.

Como el colector de corriente de electrodo positivo, pueden usarse todos aquellos capaces de usarse como colector de corriente en la técnica y, específicamente, pueden usarse preferiblemente aluminio espumado, níquel espumado, o similar que tengan una conductividad excelente.

El material activo de electrodo positivo incluye un compuesto de azufre, y el compuesto de azufre puede incluir azufre elemental (S_8), compuestos de la serie del azufre o mezclas de los mismos. El compuesto de la serie del azufre puede ser específicamente Li_2S_n ($n \geq 1$), un compuesto de organoazufre, un polímero de carbono-azufre $((C_2S_x)_n)$: $x =$ de 2,5 a 50, $n \geq 2$, o similar. Estos pueden usarse como material compuesto con un conductor, puesto que un material de azufre por sí solo no tiene conductividad eléctrica.

El conductor puede ser poroso. Por consiguiente, como conductor, pueden usarse sin límite aquellos que tengan porosidad y conductividad y, por ejemplo, pueden usarse materiales a base de carbono que tengan porosidad. Como tales materiales a base de carbono, pueden usarse negro de carbono, grafito, grafeno, carbono activo, fibra de carbono, y similares. Además, también pueden usarse fibras metálicas tales como malla de metal; polvos metálicos tales como cobre, plata, níquel y aluminio; o materiales conductores orgánicos tales como derivados de polifenileno. Los materiales conductores pueden usarse o bien solos o bien como mezcla.

El electrodo positivo puede incluir además un aglutinante para la unión del material activo de electrodo positivo y el conductor y para la unión del colector de corriente. El aglutinante puede incluir una resina termoplástica o una resina termoendurecible. Por ejemplo, pueden usarse polietileno, poli(óxido de etileno), polipropileno, politetrafluoroetileno (PTFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), caucho de estireno-butadieno, un copolímero de tetrafluoroetileno-perfluoro-alquilvinil éter, un copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno, un copolímero de fluoruro de vinilideno-clorotrifluoroetileno, un copolímero de etileno-tetrafluoroetileno, un policlorotrifluoroetileno, un copolímero de fluoruro de vinilideno-pentafluoropropileno, un copolímero de propileno-tetrafluoroetileno, un copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno, un copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno-tetrafluoroetileno, un copolímero de fluoruro de vinilideno-perfluorometilvinil éter-tetrafluoroetileno, un copolímero de etileno-ácido acrílico, y similares, o bien solos o bien como mezcla; sin embargo, el aglutinante no se limita a los mismos, y pueden usarse todos aquellos que pueden usarse como aglutinantes en la técnica.

Tal electrodo positivo puede prepararse usando métodos habituales y, específicamente, puede prepararse recubriendo una composición para formar una capa de material activo de electrodo positivo preparada mezclando un material activo de electrodo positivo, un conductor y un aglutinante en un disolvente orgánico sobre un colector de corriente y secando el resultado, y selectivamente, moldeando por compresión el resultado sobre el colector de corriente para mejorar la densidad del electrodo. En el presente documento, como el disolvente orgánico, se usan preferiblemente aquellos capaces de dispersar uniformemente el material activo de electrodo positivo, el aglutinante y el conductor, y de evaporarse fácilmente. Específicamente, pueden incluirse acetonitrilo, metanol, etanol, tetrahidrofurano, agua, alcohol isopropílico, y similares.

Electrodo negativo

El electrodo negativo según la presente invención incluye un material activo de electrodo negativo formado sobre un colector de corriente de electrodo negativo.

El colector de corriente de electrodo negativo puede seleccionarse específicamente del grupo que consiste en cobre, acero inoxidable, titanio, plata, paladio, níquel, aleaciones de los mismos y combinaciones de los mismos. El acero inoxidable puede tratarse en superficie con carbono, níquel, titanio o plata, y pueden usarse aleaciones de aluminio-cadmio como la aleación. Además de esto, también pueden usarse carbono cocido, polímeros no conductores cuya superficie se trata con un conductor, polímeros conductores, o similares.

Como el material activo de electrodo negativo, puede usarse un material capaz de intercalar o desintercalar de manera reversible iones de litio (Li^+), un material capaz de formar de manera reversible un compuesto que contiene litio reaccionando con iones de litio, metal de litio o una aleación de litio. Los ejemplos del material capaz de intercalar o desintercalar de manera reversible iones de litio (Li^+) pueden incluir carbono cristalino, carbono amorfo o una mezcla de los mismos. Los ejemplos de materiales capaces de formar de manera reversible un compuesto que contiene litio reaccionando con iones de litio (Li^+) pueden incluir óxido de estaño, nitrato de titanio o silicio. Los ejemplos de la aleación de litio pueden incluir aleaciones de litio (Li) y metales seleccionados del grupo que consiste en sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs), francio (Fr), berilio (Be), magnesio (Mg), calcio (Ca), estroncio (Sr), bario (Ba), radio (Ra), aluminio (Al) y estaño (Sn).

El electrodo negativo puede incluir además un aglutinante para la unión del material activo de electrodo negativo y el conductor y para la unión del colector de corriente, y específicamente, el aglutinante es el mismo que el aglutinante del electrodo positivo descrito anteriormente.

Además, puede usarse preferiblemente un electrodo negativo de metal de litio como electrodo negativo según la presente invención.

Separador

5 Puede proporcionarse un separador habitual entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. El separador es un separador físico que tiene la función de separar físicamente electrodos, y pueden usarse sin límite particular los usados habitualmente como separador, y particularmente, se prefieren aquellos que tienen una excelente capacidad de retención de humedad del electrolito mientras que tienen baja resistencia para la migración de iones del electrolito.

10 Además, el separador permite la transferencia de iones de litio entre el electrodo positivo y el electrodo negativo mientras separa o aísla el electrodo positivo y el electrodo negativo entre sí. Un separador de este tipo puede estar formado con materiales porosos y no conductores o aislantes. El separador puede ser un elemento independiente tal como una película o una capa de recubrimiento añadida al electrodo positivo y/o al electrodo negativo.

15 Específicamente, pueden usarse películas poliméricas porosas, por ejemplo, películas poliméricas porosas preparadas con un polímero a base de poliolefina tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno y un copolímero de etileno/metacrilato, o bien solos o bien como materiales laminados de los mismos, o telas no tejidas porosas habituales, por ejemplo, telas no tejidas compuestas por fibra de vidrio de alto punto de fusión o fibra de poli(tereftalato de etileno), sin embargo, el separador no se limita a los mismos.

25 El electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador incluidos en la batería secundaria de litio pueden prepararse, cada uno, usando componentes y métodos de preparación habituales, y aunque no están particularmente a los mismos, el aspecto de la batería secundaria de litio puede incluir un tipo de cilindro, un tipo cuadrado, un tipo de bolsa, un tipo de botón que usa una lata, y similares.

A continuación en el presente documento, se proporcionan ejemplos preferidos para ilustrar la presente invención; sin embargo, los siguientes ejemplos tienen únicamente propósitos ilustrativos.

30 Ejemplo: Preparación de electrolito

[Ejemplo 1]

35 Se preparó un electrolito añadiendo una concentración 1 M de $(\text{SO}_2\text{F}_3)_2\text{NLi}$ a un disolvente mezclando dioxolano (DOL) y dimetoxietano (DME) a 1:1 (v/v), y añadiendo el 0,1 % en peso de xililen-diamina (XDA) basado en el peso total del electrolito al mismo.

[Ejemplo 2]

40 Se preparó un electrolito de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se añadió el 0,2 % en peso de xililen-diamina (XDA).

[Ejemplo 3]

45 Se preparó un electrolito de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se añadió el 0,1 % en peso de LiNO_3 junto con el 0,1 % en peso de xililen-diamina (XDA).

[Ejemplo comparativo 1]

50 Se preparó un electrolito de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que no se añadió XDA.

[Ejemplo comparativo 2]

55 Se preparó un electrolito de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se añadió 2,4,6-trimetil-anilina en lugar de XDA.

Ejemplo experimental 1: Evaluación del rendimiento de la batería

(Preparación del electrodo de litio y azufre)

60 Se mezclaron el 90 % en peso de azufre, el 5 % en peso de negro de carbono y el 5 % en peso de poli(óxido de etileno) con acetonitrilo para preparar una suspensión de material activo de electrodo positivo. Se recubrió con la suspensión de material *activo* de electrodo positivo sobre un colector de corriente de aluminio y se secó el resultado para preparar un electrodo positivo que tenía un tamaño de $30 \text{ mm}^2 \times 50 \text{ mm}^2$ y una cantidad de carga de 65 5 mAh/cm^2 .

Además, se empleó como electrodo negativo metal de litio con un grosor de 50 μm . Para eliminar una capa nativa formada sobre el metal de litio, se hizo avanzar el pulido en una cámara sellada con guantes usando un cepillo.

5 Se colocaron el electrodo positivo y el electrodo negativo preparados uno frente al otro, y se proporcionó un separador de polietileno que tenía un grosor de 20 μm entre los mismos, y se llenó el resultado con cada uno de los electrolitos de los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 y 2 para fabricar una celda de botón.

(Evaluación del rendimiento de la batería)

10 Para evaluar el efecto del contenido de XDA incluido en el electrolito y la inclusión de nitrato de litio sobre el rendimiento de la batería, se midieron y compararon la capacidad específica y el potencial de celda para cada una de las baterías de litio-azufre de los ejemplos 1 a 3 y los ejemplos comparativos 1 y 2, mientras se hacían avanzar 3 ciclos en las siguientes condiciones, y se muestran los resultados del ejemplo 1 en la figura 1, los resultados del ejemplo 2 en la figura 2, los resultados del ejemplo comparativo 1 en la figura 3, los resultados del ejemplo comparativo 2 en la figura 4, y los resultados del ejemplo 3 en la figura 5.

15 Condiciones de carga y descarga: se repitieron la descarga y la carga 2,5 veces con una densidad de corriente de 0,1 C. Se avanzó la descarga hasta una tensión de límite inferior de 1,8 V (frente a Li/Li^+), y se avanzó la carga hasta una tensión de límite superior de 2,5 V (frente a Li/Li^+).

20 Cuando se examinan los resultados de la figura 1 a la figura 5, en el ejemplo comparativo 1 se produjo un retardo de carga, un fenómeno en el que aumenta la capacidad de carga sin completarse la carga cuando se alcanzan 2,5 V durante la carga, y se sabe que esto está provocado por un fenómeno de lanzadera de polisulfuro de litio.

25 Por otro lado, se observó que las baterías que usaban los electrolitos del ejemplo 1 y del ejemplo 2, que incluían XDA, tenían un retardo de carga reducido que se produjo en el ejemplo comparativo 1 y, en particular, aumentó significativamente el efecto en el ejemplo 2 con un alto contenido de XDA.

30 Además, se observó que la batería que usaba el electrolito del ejemplo comparativo 2 que incluía un compuesto de amina general tenía un retardo de carga como en el ejemplo comparativo 1, y la carga normal no avanzaba.

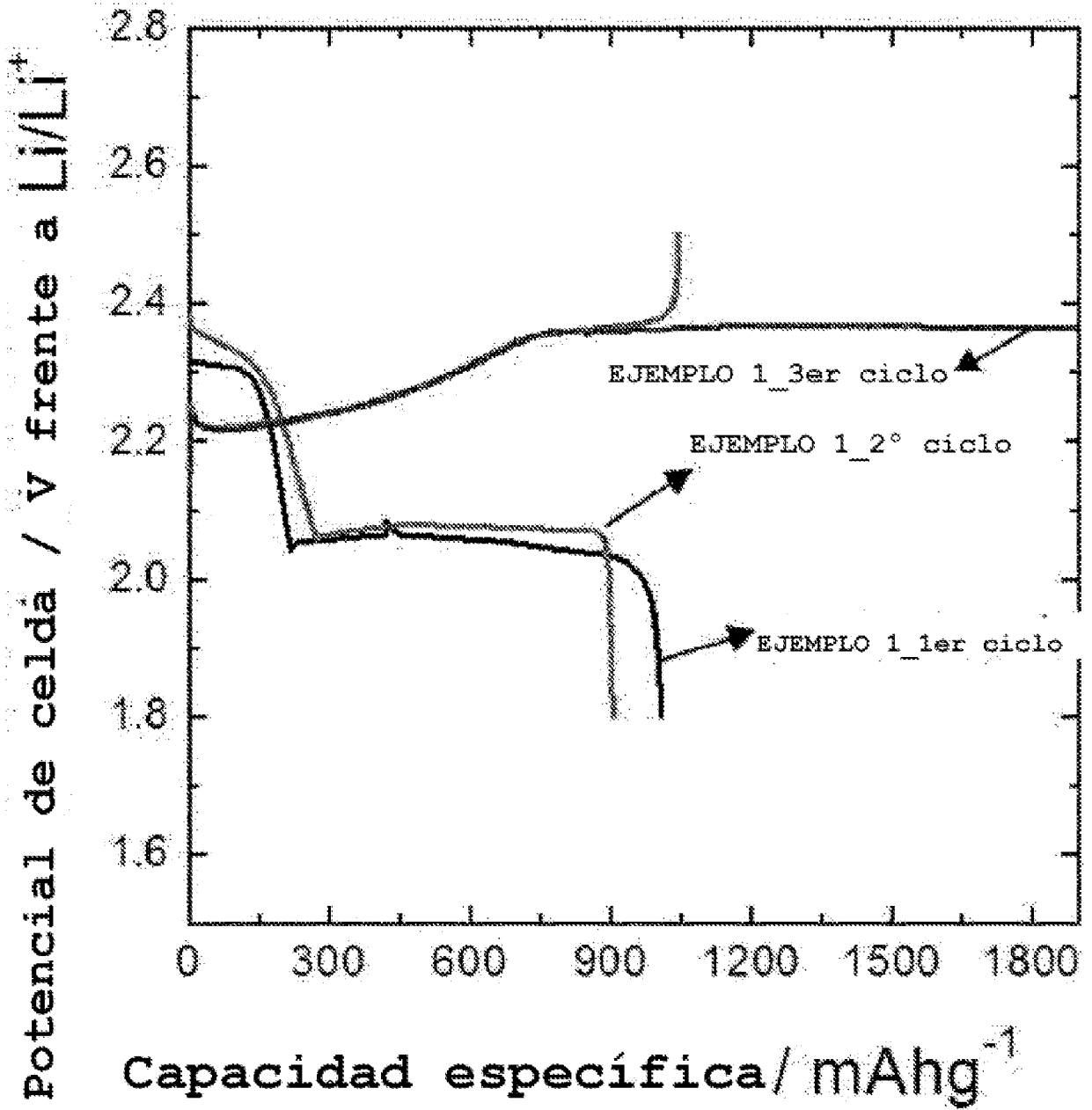
35 También se observó que, en la batería que usaba el electrolito del ejemplo 3 que incluía también LiNO_3 , el LiNO_3 y el XDA actuaron a la vez e, incluso cuando se usó una pequeña cantidad del aditivo, se obtuvo un accionamiento estable en comparación con cuando solo se usó XDA.

40 A través de los resultados descritos anteriormente, se identificaron los efectos del electrolito que usa XDA, un compuesto de diamina, como aditivo en lugar de iLiNO_3 , y se observó que se reducía el fenómeno de lanzadera del polisulfuro de litio, y normalmente se lograba la carga cuando aumentaba el contenido de aditivo.

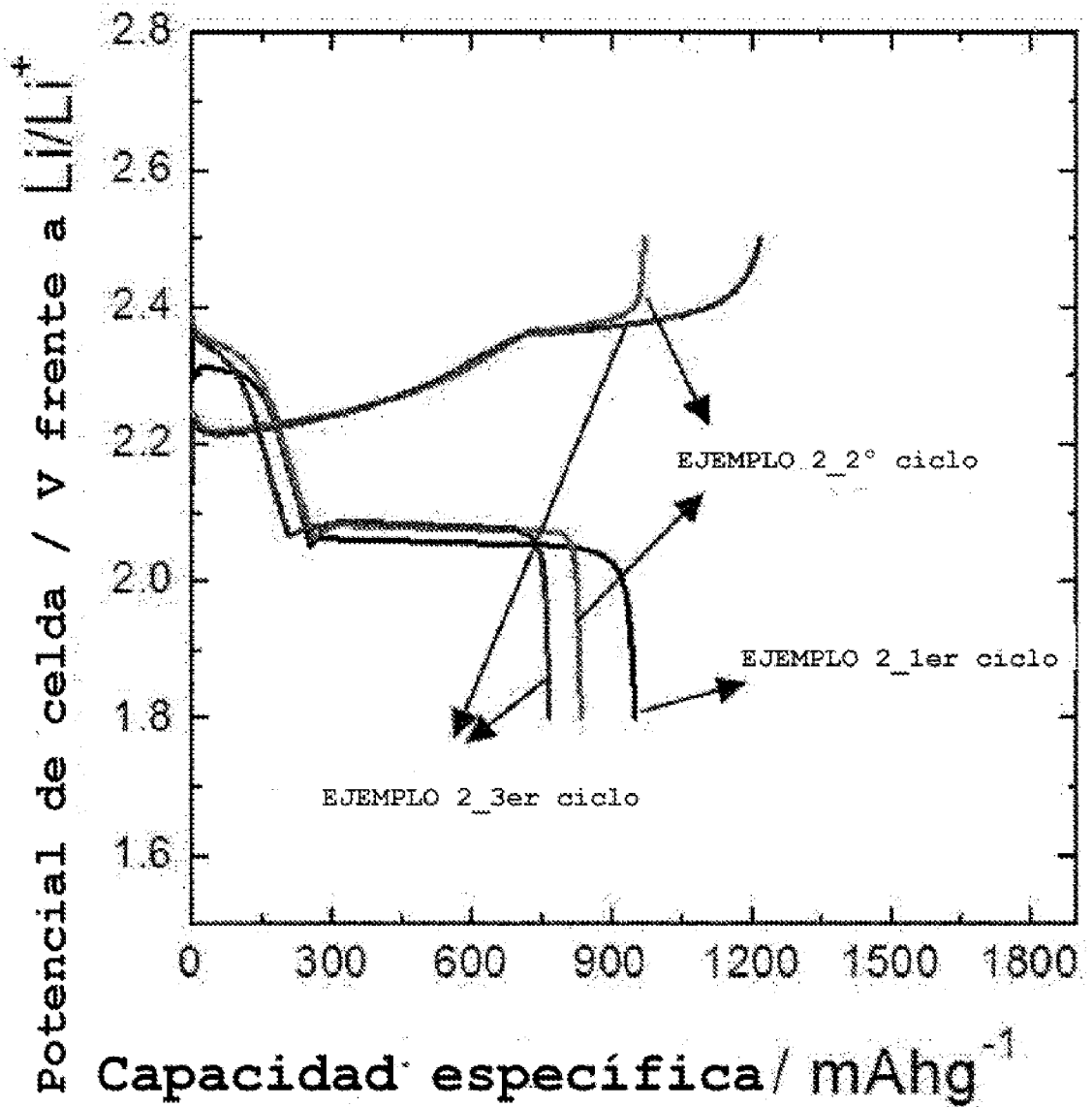
REIVINDICACIONES

1. Electrolito para una batería secundaria de litio, que comprende:
 - 5 un disolvente;
 - una sal de litio; y
 - 10 un aditivo,
 - en el que el aditivo es xililen-diamina (XDA).
2. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el disolvente comprende uno o más disolventes no acuosos seleccionados del grupo que consiste en disolvente a base de carbonato, disolvente a base de éster, disolvente a base de éter, disolvente a base de cetona, disolvente a base de alcohol y disolvente aprótico.
3. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que la sal de litio comprende una o más seleccionadas del grupo que consiste en LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiC₄BO₈, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, (C₂F₅SO₂)₂NLi, (SO₂F)₂NLi, (CF₃SO₂)₃CLi, bis(oxalato)borato de litio, oxalildifluoroborato de litio, litio-4,5-diciano-2-(trifluorometil)imidazol, dicianotriazolato de litio, tiocianato de litio, cloroborano-litio, ácido carboxílico alifático inferior-litio, tetrafenilborato de litio e imiduro de litio.
4. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que la sal de litio está presente en una concentración de 0,1 M a 4 M.
5. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el aditivo está presente en una cantidad del 0,01 % en peso al 1,0 % en peso basado en el 100 % en peso del electrolito.
6. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el aditivo está presente en una cantidad del 0,05 % en peso al 0,5 % en peso basado en el 100 % en peso del electrolito.
7. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en el que el aditivo se incluye en del 0,1 % en peso al 0,3 % en peso.
8. Electrolito para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, que no incluye un compuesto que tiene un enlace N-O.
9. Batería secundaria de litio que comprende:
 - 40 un electrodo positivo;
 - un electrodo negativo; y
 - 45 el electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Batería secundaria de litio según la reivindicación 9, en la que el electrodo positivo comprende un compuesto de azufre y el electrodo negativo comprende metal de litio o una aleación de litio.

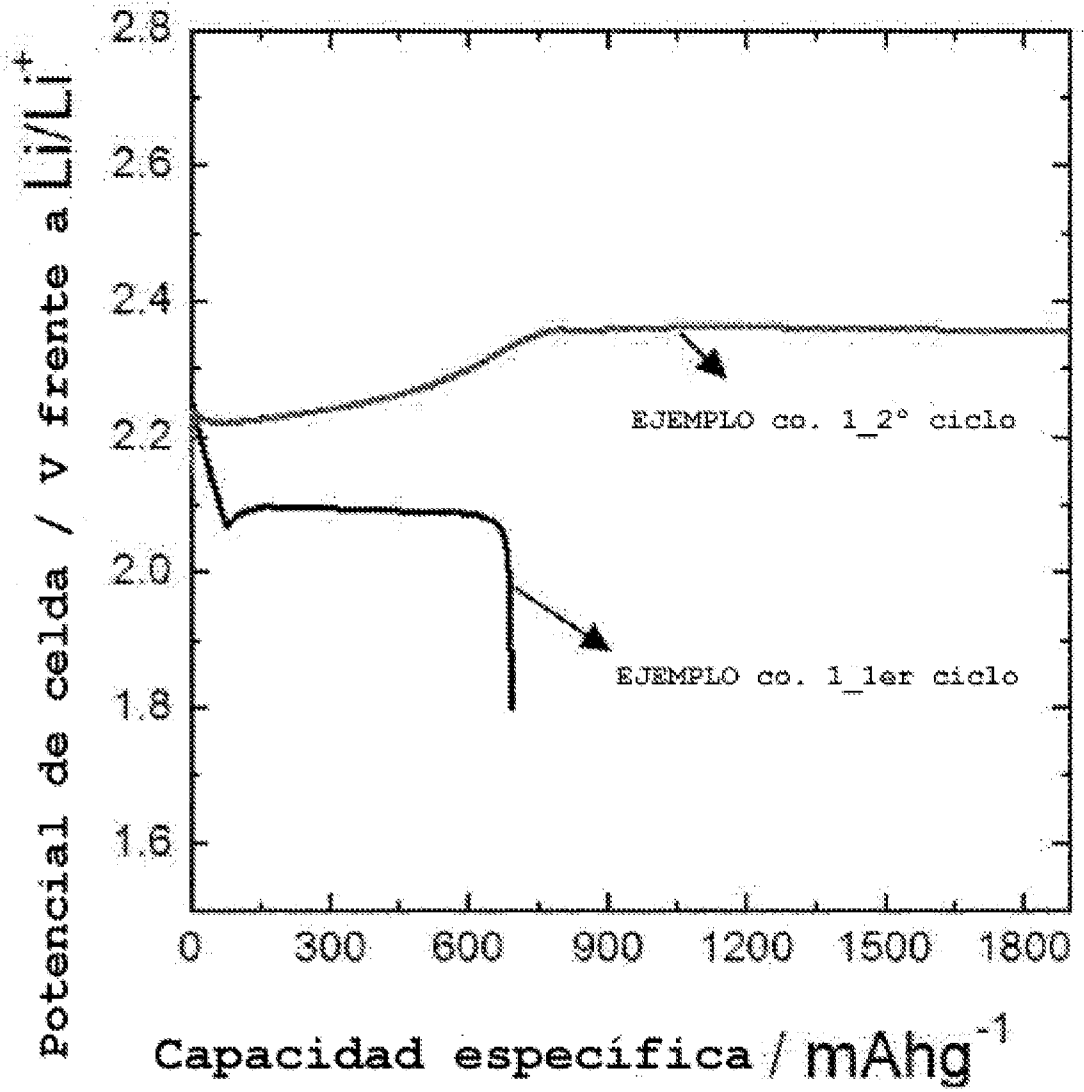
[Figura 1]



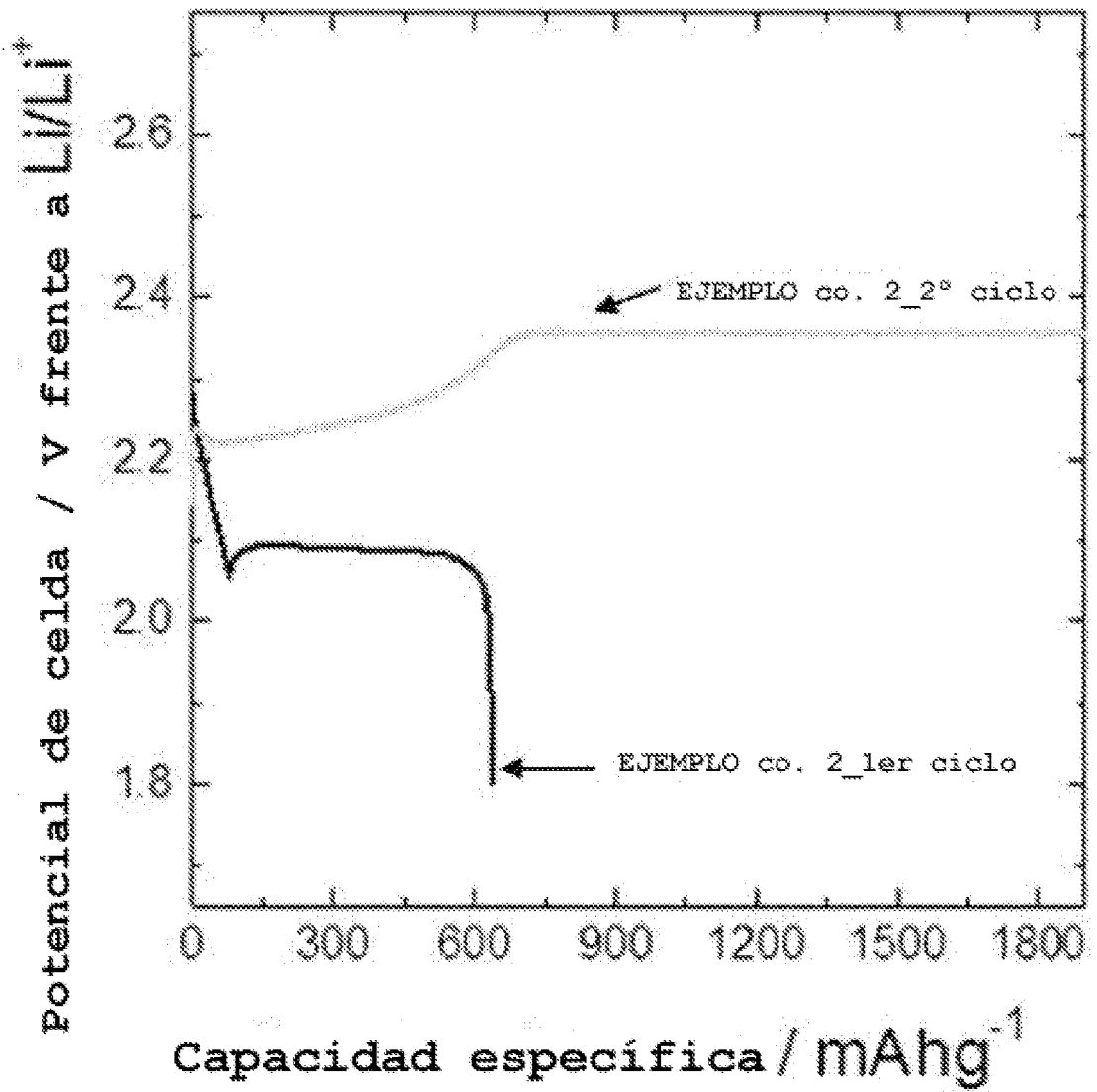
【Figura 2】



[Figura 3]



[Figura 4]



[Figura 5]

