

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 986 008**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.09.2018** **E 20185671 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2024** **EP 3742537**

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

30 Prioridad:

21.09.2017 KR 20170121950

19.09.2018 KR 20180112330

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

08.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 986 008 T3

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

DESCRIPCIÓN

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

5 **Campo técnico**

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

10 **Antecedentes de la técnica**

En línea con las tendencias de miniaturización, peso ligero, perfil delgado y portátiles en dispositivos electrónicos según el desarrollo de la industria de la información y las telecomunicaciones, ha aumentado la necesidad de baterías de alta densidad de energía usadas como fuentes de energía de tales dispositivos electrónicos.

15 Las baterías secundarias de litio, específicamente las baterías de iones de litio (LIB), como baterías que mejor pueden satisfacer la necesidad, se han adoptado como fuentes de energía de muchos dispositivos portátiles debido a la alta densidad de energía y la facilidad de diseño.

20 Recientemente, se requiere una batería secundaria de litio, que pueda mantener un rendimiento excelente no sólo a temperatura ambiente sino también en un entorno exterior más severo, tal como un entorno de alta temperatura o baja temperatura, a medida que se ha ampliado el alcance de las baterías secundarias de litio usadas desde pequeños dispositivos electrónicos convencionales hasta grandes dispositivos electrónicos, coches o redes inteligentes.

25 Una batería secundaria de litio usada actualmente se compone de un electrodo negativo a base de carbono capaz de intercalar y desintercalar iones de litio, un electrodo positivo formado por un óxido que contiene litio, y una disolución de electrolito no acuoso en la que se disuelve una cantidad apropiada de una sal de litio en un disolvente orgánico mixto a base de carbonato, en la que puede ser posible la carga y descarga, porque los iones de litio, que se desintercalan del electrodo positivo mediante la carga, transfieren energía mientras que se repite un fenómeno en el que los iones de litio se intercalan en el electrodo negativo, por ejemplo, partículas de carbono, y se desintercalan durante la descarga.

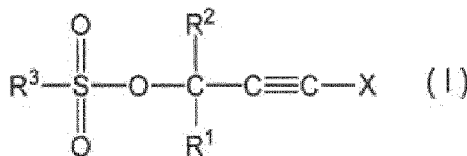
30 Los iones metálicos se disuelven de la superficie del electrodo positivo mientras que el material activo del electrodo positivo colapsa estructuralmente a medida que avanza la carga y descarga de la batería secundaria de litio. Los iones metálicos disueltos se electrodepositan sobre el electrodo negativo para degradar el electrodo negativo. El fenómeno de degradación tiende a acelerarse adicionalmente cuando aumenta el potencial del electrodo positivo o la batería se expone a altas temperaturas.

40 Para abordar esta limitación, se ha sugerido un método para añadir compuestos capaces de formar una capa protectora tal como una interfase sólido-electrolito (SEI) sobre la superficie del electrodo negativo en la disolución de electrolito no acuoso.

45 Sin embargo, puede producirse un caso en el que el rendimiento total de la batería secundaria se degrade debido a que los aditivos de la disolución de electrolito provocan otros efectos secundarios.

Por tanto, existe la necesidad continua de desarrollar una disolución de electrolito no acuoso que contiene un aditivo que puede mejorar el rendimiento y la estabilidad de la batería mientras que minimiza los efectos secundarios.

50 El documento JP 2011 238 373 A describe una disolución electrolítica que contiene al menos uno de compuesto de éster de dicarbonato, compuesto de ácido dicarboxílico, monofluorofosfato de litio y difluorofosfato de litio y al menos uno de compuesto de ácido oxálico insaturado y compuesto de ácido sulfónico insaturado. El documento EP 2 830 142 A1 describe una disolución electrolítica no acuosa preparada disolviendo una sal de electrolito en un disolvente no acuoso, en la que la disolución electrolítica no acuosa incluye $\text{LiPF}_2(-\text{OC}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})\text{O}-)_2$ y al menos un tipo de un compuesto que tiene un triple enlace carbono-carbono representado por la siguiente fórmula general (I):



60 en la que R^1 y R^2 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono y está opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno; y R^3 representa un grupo metilo o un grupo etilo, y X representa un átomo de hidrógeno o $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{OS}(=\text{O})_2\text{R}^3$. El documento US 6 479

191 B1 describe un electrolito para una batería secundaria de litio que comprende (i) un disolvente no acuoso, (ii) una sal de electrolito y (iii) un derivado de alquino o un derivado de carbonato de alquino. El documento EP 2 768 064 A1 se refiere a una composición de electrolito que contiene (i) al menos un disolvente orgánico aprótico, (ii) al menos una sal conductora, (iii) al menos un compuesto de alquino de una fórmula específica y (iv) opcionalmente al menos un aditivo adicional. El documento JP 2000 195545 A describe una disolución de electrolito que contiene al menos uno de los derivados de alquino representados por tres fórmulas diferentes. El documento US 2018/301758 A1 describe una disolución de electrolito no acuoso que se obtiene disolviendo una sal de electrolito en un disolvente no acuoso, y que se caracteriza por contener un 0,1-4 % en masa de 1,3-dioxano en la disolución de electrolito no acuoso, mientras que contiene adicionalmente un 0,1-4 % en masa de un compuesto que tiene un triple enlace carbono-carbono representado por una fórmula específica.

Documento de la técnica anterior

Publicación de solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2007-066864

Divulgación 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 que tiene capacidad de adsorción de iones metálicos y capaz de formar una película conductora iónica estable sobre la superficie de un electrodo.

Otro aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio en la que se mejora un fenómeno anómalo de caída de tensión 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;

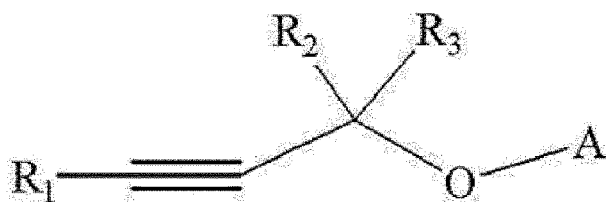
un compuesto representado por la fórmula 1 como primer aditivo;

difluorofosfato de litio (LiPO_2F_2 , a continuación en el presente documento, denominado "LiDFP") como segundo aditivo, y

tetravinilsilano como tercer aditivo,

en la que el primer aditivo y el segundo aditivo se incluyen cada uno independientemente en una cantidad del 0,01 % en peso al 8,5 % en peso basado en la cantidad total de la disolución de electrolito no acuoso.

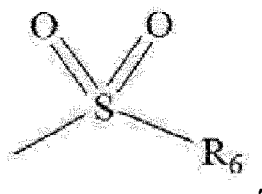
(Fórmula 1)



En la fórmula 1,

R_1 a R_3 son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y

A es,



en la que R_4 y R_6 son cada uno independientemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo arilo sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, o $-O-R_5$; y

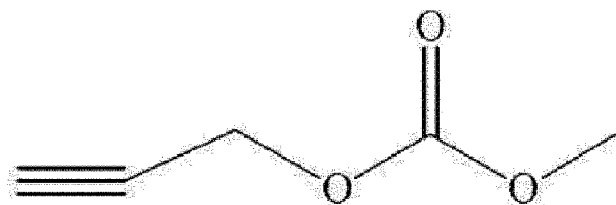
5 R_5 es un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquililo sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, o un grupo arilo sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 12 átomos de carbono.

10 Específicamente, el grupo alquilo sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono que está sustituido con al menos un elemento halógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono está sustituido con un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, en el que el elemento halógeno es preferiblemente flúor.

15 Además, el grupo arilo sustituido que tiene de 6 a 12 átomos de carbono es un grupo fenilo sustituido con al menos un elemento halógeno o un grupo fenilo sustituido con un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, en el que el elemento halógeno es preferiblemente flúor. El grupo arilo no sustituido que tiene de 6 a 12 átomos de carbono es un grupo fenilo.

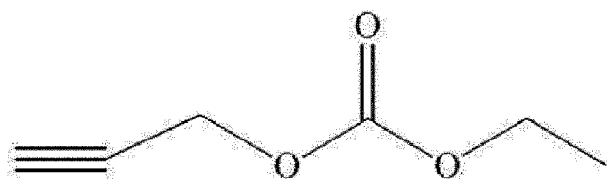
20 Además, el compuesto representado por la fórmula 1, como primer aditivo, puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en los compuestos representados por las fórmulas 1j a 1p. Según la divulgación, la disolución de electrolito no acuoso también puede incluir al menos un aditivo adicional seleccionado del grupo que consiste en los compuestos representados por las fórmulas 1a a 1i.

25 (Fórmula 1a)

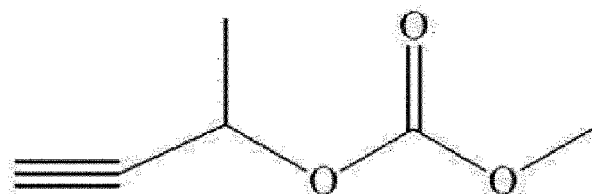


(Fórmula 1b)

30

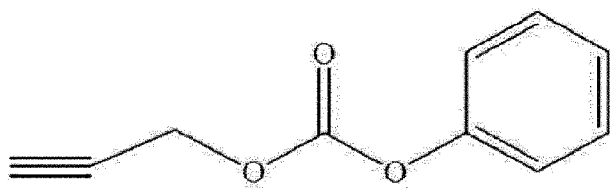


(Fórmula 1c)

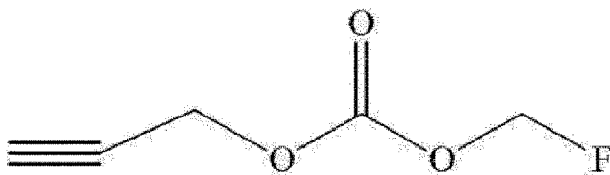


35

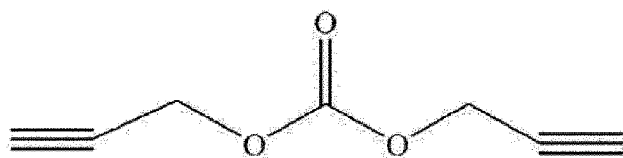
(Fórmula 1d)



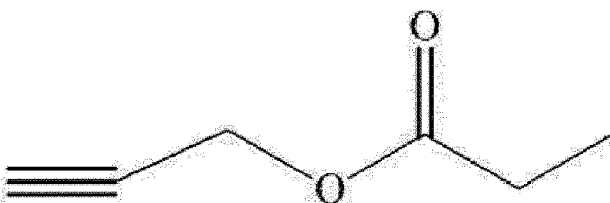
(Fórmula 1e)



(Fórmula 1f)



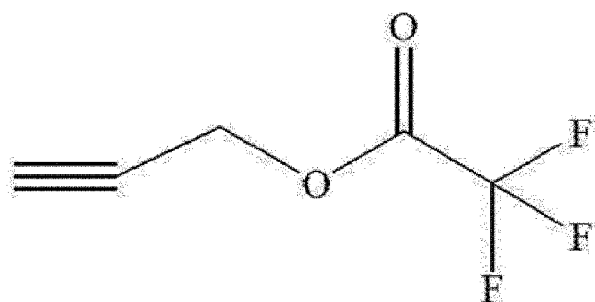
(Fórmula 1g)



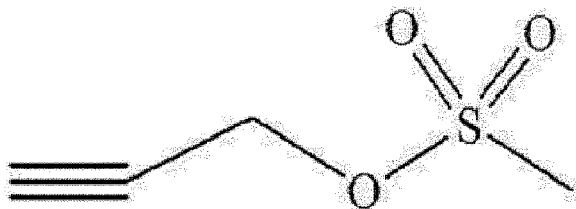
(Fórmula 1h)



(Fórmula 1i)

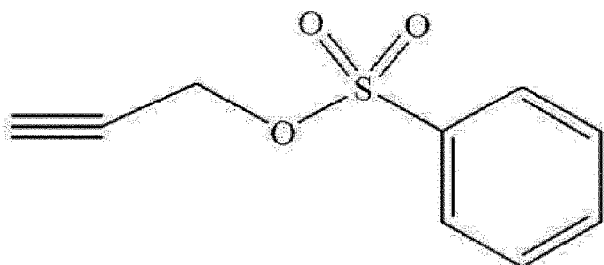


(Fórmula 1j)



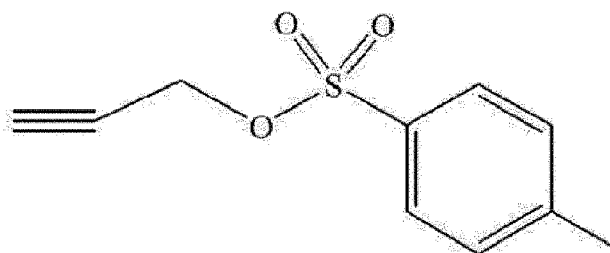
5

(Fórmula 1k)



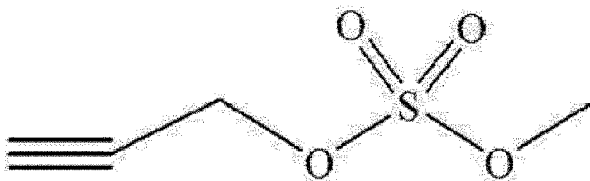
10

(Fórmula 1l)



15

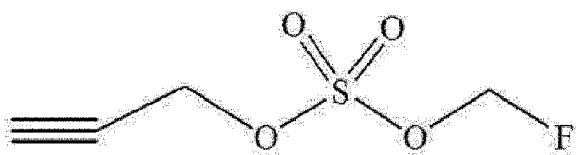
(Fórmula 1m)

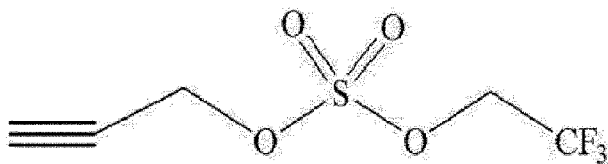


(Fórmula 1n)

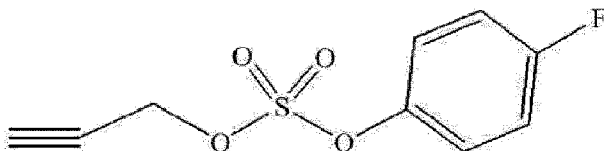
20

(Fórmula 1o)





(Fórmula 1p)



El compuesto representado por la fórmula 1, como primer aditivo, puede incluirse en una cantidad del 0,1 % en peso al 7 % en peso, por ejemplo, del 0,1 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio.

El difluorofosfato de litio, como segundo aditivo, se incluye en una cantidad del 0,1 % en peso al 7 % en peso, por ejemplo, del 0,1 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio.

La disolución de electrolito no acuoso incluye además tetravinilsilano como tercer aditivo.

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

Según la presente invención, una disolución de electrolito no acuoso, que puede formar una película que tiene excelente estabilidad sobre una superficie de un electrodo y puede suprimir un efecto secundario en una batería provocado por los iones metálicos del electrodo positivo o materia extraña metálica que puede incluirse en el procedimiento de preparación, puede prepararse incluyendo un compuesto que contiene un grupo propargilo que tiene capacidad de adsorción de iones metálicos, como primer aditivo, y un segundo aditivo en forma de sal, tal como difluorofosfato de litio (LiDFP). Además, puede prepararse una batería secundaria de litio en la se mejora un fenómeno anómalo de caída de tensión durante el almacenamiento a alta temperatura y se mejoran las características de duración de la vida útil por ciclo y el rendimiento del almacenamiento a alta temperatura incluso durante la carga a alta tensión incluyendo la disolución de electrolito no acuoso.

Modo para llevar a cabo la invención

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

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

Se entenderá además que los términos “incluyen”, “comprenden” o “tienen”, cuando se usan en esta memoria descriptiva, especifican la presencia de características, números, etapas, elementos o combinaciones de los mismos mencionados, pero no excluyen la presencia o adición de una o más de otras características, números, etapas, elementos o combinaciones de los mismos.

Antes de describir la presente invención, las expresiones “a” y “b” en la descripción de “de a a b átomos de carbono” en la memoria descriptiva indica cada una el número de átomos de carbono incluidos en un grupo funcional específico. Es decir, el grupo funcional puede incluir de “a” a “b” átomos de carbono. Por ejemplo, la expresión “grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono” indica un grupo alquilo que incluye de 1 a 5 átomos de carbono, es decir, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH₂(CH₂)CH₃, -CH(CH₂)CH₃ y -CH(CH₂)CH₂CH₃.

Además, en la presente memoria descriptiva, la expresión “grupo arilo” indica un grupo funcional en el que un átomo de hidrógeno se substrahe de un grupo hidrocarbonado aromático, en el que el grupo arilo incluye un grupo fenilo, un

grupo tolilo, un grupo xileno o un grupo naftilo.

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

Además, en la presente memoria descriptiva, la expresión “%” indica % en peso a menos que se indique lo contrario de manera explícita.

En general, cuando se produce la sobrecarga de una batería secundaria, la estructura de un material activo de electrodo positivo pasa a un estado inestable mientras que una cantidad excesiva de iones de litio se descarga de un electrodo positivo. Como resultado, se libera oxígeno del material activo de electrodo positivo, y el oxígeno liberado provoca una reacción de descomposición de una disolución de electrolito. La disolución de materia extraña metálica, tal como cobalto (Co), manganeso (Mn) y níquel (Ni), del material activo de electrodo positivo aumenta por el colapso estructural del material activo de electrodo positivo y una reacción secundaria con la disolución de electrolito, y la materia extraña metálica disuelta se mueve a un electrodo negativo y precipita como dendritas sobre una superficie del electrodo negativo para provocar un microcortocircuito entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. El rendimiento total de la batería se degrada mientras que un fenómeno anómalo de caída de tensión, en el que se reduce la tensión de la batería, se produce debido al cortocircuito. En este caso, el fenómeno de baja tensión también puede ser provocado por la materia extraña metálica que se incluye en las materias primas de la batería de litio o que se incorporan en un procedimiento de preparación.

En la presente invención, para mejorar estas limitaciones, se proporciona una disolución de electrolito no acuoso que incluye un compuesto, que realiza una función de pasivación para impedir que la materia extraña metálica disuelta crezca sobre la superficie del electrodo negativo como dendritas adsorbiendo iones metálicos, como primer aditivo, y un compuesto capaz de formar una película que tiene estabilidad térmica mejorada sobre la superficie del electrodo como segundo aditivo.

Además, en la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio en la que se mejora el fenómeno anómalo de caída de tensión durante el almacenamiento a alta temperatura y se mejoran las características de duración de la vida útil por ciclo y el rendimiento del almacenamiento a alta temperatura incluso durante la carga a alta tensión incluyendo la disolución de electrolito no acuoso.

Disolución de electrolito no acuoso

Específicamente, se proporciona una disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio que incluye:

una sal de litio;

un disolvente orgánico;

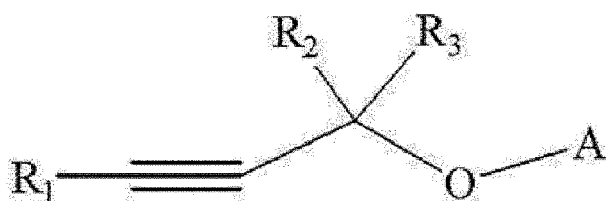
un compuesto representado por la fórmula 1 como primer aditivo;

difluorofosfato de litio (LiDFP) como segundo aditivo, y

tetravinilsilano como tercer aditivo,

en la que el primer aditivo y el segundo aditivo se incluyen cada uno independientemente en una cantidad del 0,01 % en peso al 8,5 % en peso basado en la cantidad total de la disolución de electrolito no acuoso.

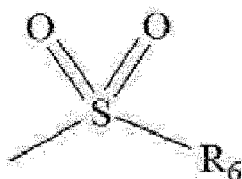
(Fórmula 1)



En la fórmula 1,

R₁ a R₃ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y

A es,



5

en la que R_4 y R_6 son cada uno independientemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo arilo sustituido o no sustituido que tiene 6 a 12 átomos de carbono, o $-O-R_5$; y

10 R_5 es un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquínilo sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, o un grupo arilo sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 12 átomos de carbono.

15 Específicamente, el grupo alquilo sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono que está sustituido con al menos un elemento halógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono que está sustituido con un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, en el que el elemento halógeno es preferiblemente flúor.

20 Además, el grupo arilo sustituido que tiene 6 a 12 átomos de carbono es un grupo fenilo sustituido con al menos un elemento halógeno o un grupo fenilo sustituido con un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, en el que el elemento halógeno es preferiblemente flúor. El grupo arilo no sustituido que tiene 6 a 12 átomos de carbono es un grupo fenilo.

(1) Sal de litio

25 En primer lugar, en la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria según la realización de la presente invención, puede usarse cualquier sal de litio normalmente usada en una disolución de electrolito para una batería secundaria de litio como la sal de litio anterior sin limitación, y, por ejemplo, la sal de litio puede incluir Li^+ como catión, y puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , $B_{10}Cl_{10}^-$, AlO_4^- , $AlCl_4^-$, PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $BF_2C_2O_4^-$, $BC_4O_8^-$, $PF_4C_2O_4^-$, $PF_2C_4O_8^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- y $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ como anión. Específicamente, la sal de litio puede incluir un único material seleccionado del grupo que consiste en $LiCl$, $LiBr$, LiI , $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiPF_6$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiCH_3CO_2$, bisperfluoroetanosulfonimida de litio ($LiBETI$, $LiN(SO_2CF_2CF_3)_2$), fluorosulfonilimida de litio ($LiFSI$, $LiN(SO_2F)_2$) y (bis)trifluorometanosulfonimida de litio ($LiTFSI$, $LiN(SO_2CF_3)_2$) o una mezcla de dos o más de los mismos. Además, la sal de litio puede incluir específicamente un único material seleccionado del grupo que consiste en $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiCH_3CO_2$, $LiCF_3CO_2$, $LiFSI$, $LiTFSI$ y $LiBETI$, o una mezcla de dos o más de los mismos. Sin embargo, la sal de litio no incluye $LiDFP$, como sal de litio del segundo aditivo.

40 La sal de litio puede cambiarse de manera apropiada en un intervalo utilizable normalmente, pero puede incluirse en una concentración de 0,1 M a 3 M, por ejemplo, de 0,8 M a 2,5 M en la disolución de electrolito. En un caso en el que la concentración de la sal de litio es de 0,1 M o menos, pueden degradarse las características de duración de la vida útil por ciclo y las características de capacidad de la batería secundaria de litio y, en un caso en el que la concentración de la sal de litio es mayor de 3 M, puede reducirse relativamente el efecto de formación de película.

45 (2) Disolvente orgánico

El disolvente orgánico no está limitado siempre que pueda minimizar la descomposición debido a una reacción de oxidación durante la carga y descarga de la batería secundaria y puede presentar características deseadas con el aditivo. Por ejemplo, puede usarse un disolvente a base de éter, un disolvente a base de éster o un disolvente a base de amida solos o como mezcla de dos o más de los mismos.

Como disolvente a base de éter entre los disolventes orgánicos, puede usarse uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en dimetil éter, dietil éter, dipropil éter, metiletil éter, metilpropil éter y etilpropil éter, o una mezcla de dos o más de los mismos, pero la presente invención no se limita a los mismos.

Además, el disolvente a base de éster puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de carbonato cíclico, un compuesto de carbonato lineal, un compuesto de éster lineal y un compuesto de éster cíclico.

Entre estos compuestos, ejemplos específicos del compuesto de carbonato cíclico pueden ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno, carbonato de vinileno y carbonato de fluoroetileno (FEC), o una mezcla de dos o más de los mismos.

Además, ejemplos específicos del compuesto de carbonato lineal pueden ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dipropilo, carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de metilpropilo y carbonato de etilpropilo, o una mezcla de dos o más de los mismos, pero la presente invención no se limita a los mismos.

Ejemplos específicos del compuesto de éster lineal pueden ser uno cualquiera 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, o una mezcla de dos o más de los mismos, pero la presente invención no se limita a los mismos.

Ejemplos específicos del compuesto de éster cíclico pueden ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, σ -valerolactona y ε -caprolactona, o una mezcla de dos o más de las mismas, pero la presente invención no se limita a las mismas.

Particularmente, entre los disolventes a base de éster, puesto que el compuesto a base de carbonato cíclico disocia bien la sal de litio en el electrolito debido a la alta permitividad como disolvente orgánico altamente viscoso. Por tanto, puede prepararse una disolución de electrolito que tenga alta conductividad eléctrica cuando el compuesto a base de carbonato cíclico anterior se mezcla con el compuesto a base de carbonato lineal de baja viscosidad y baja permitividad, tal como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo, en una razón apropiada y se usa.

(3) Primer aditivo

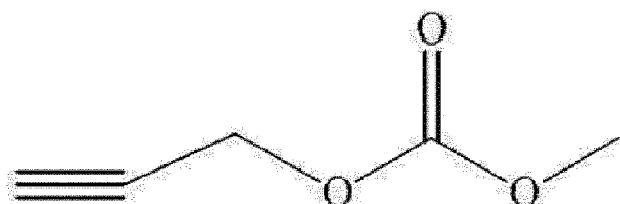
Además, la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención incluye un compuesto representado por la fórmula 1 como primer aditivo.

Es decir, puesto que el compuesto representado por la fórmula 1, que se incluye como primer aditivo, incluye tanto (i) un grupo propargilo que tiene un triple enlace que se sabe que tiene capacidad de adsorción de iones metálicos como (ii) un átomo de oxígeno en su estructura, el compuesto representado por la fórmula 1 puede adsorberse fácilmente en materia extraña metálica, tal como hierro (Fe), Co, Mn y Ni, disuelta del electrodo positivo o materia extraña metálica, tal como cobre (Cu), disuelta del electrodo negativo durante la carga y descarga, o materia extraña metálica incorporada de materias primas o en el procedimiento de preparación. Como resultado, puesto que el compuesto representado por la fórmula 1 puede suprimir el crecimiento de la materia extraña metálica disuelta para dar dendritas en el electrodo negativo, puede mejorarse el fenómeno anómalo de caída de tensión durante el almacenamiento a alta temperatura debido a la materia extraña metálica disuelta.

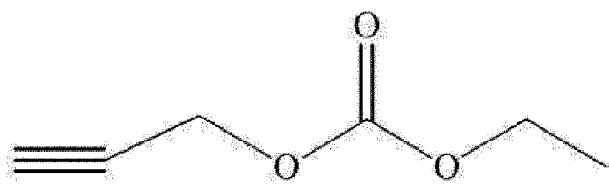
Además, puesto que el compuesto representado por la fórmula 1 que contiene el grupo propargilo puede reducirse sobre la superficie del electrodo negativo para formar una película conductora iónica estable sobre la superficie del electrodo negativo cuando se alcanza una tensión predeterminada durante la carga y descarga, puede suprimirse una reacción de descomposición adicional de la disolución de electrolito y, además, pueden mejorarse el fenómeno anómalo de caída de tensión de la batería secundaria, las características de duración de la vida útil por ciclo y el rendimiento del almacenamiento a alta temperatura facilitando la intercalación y desintercalación de los iones de litio en y desde el electrodo negativo incluso durante la sobrecarga o el almacenamiento a alta temperatura.

El compuesto representado por la fórmula 1, que se incluye como primer aditivo, puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en los compuestos representados por las fórmulas 1j a 1p. Según la divulgación, la disolución de electrolito no acuoso también puede incluir al menos un aditivo adicional seleccionado del grupo que consiste en los compuestos representados por las fórmulas 1a a 1i.

(Fórmula 1a)

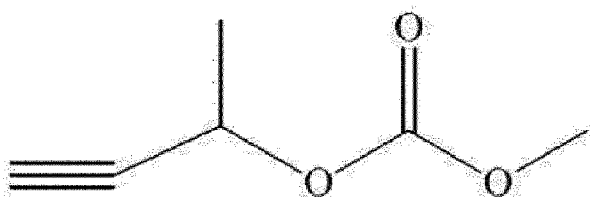


(Fórmula 1b)

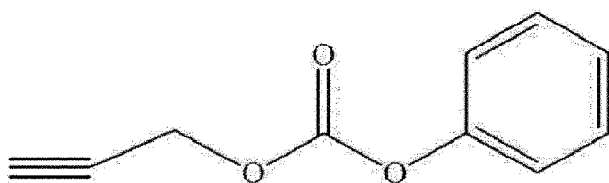


(Fórmula 1c)

5

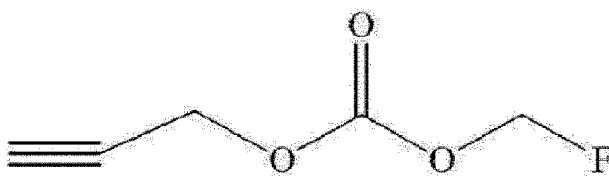


(Fórmula 1d)



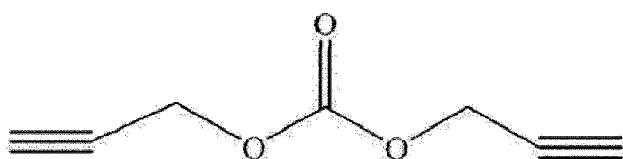
10

(Fórmula 1e)



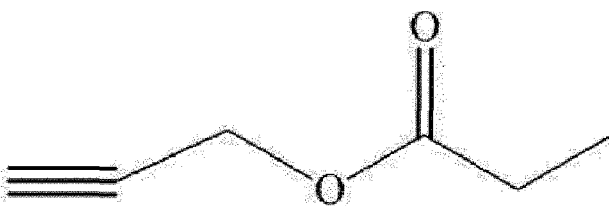
15

(Fórmula 1f)

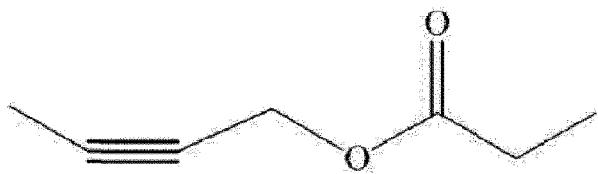


20

(Fórmula 1g)

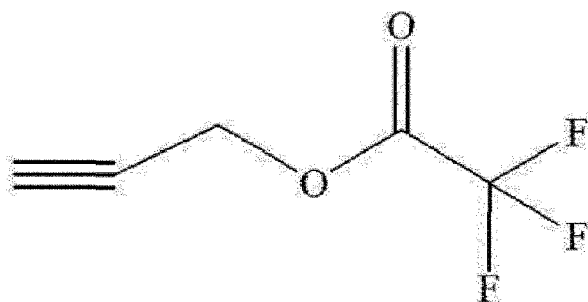


(Fórmula 1h)

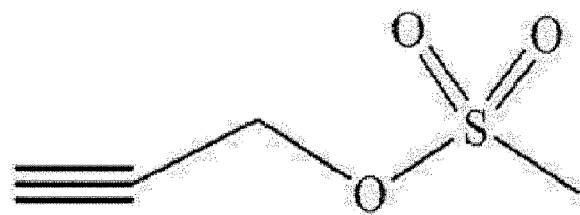


(Fórmula 1i)

5

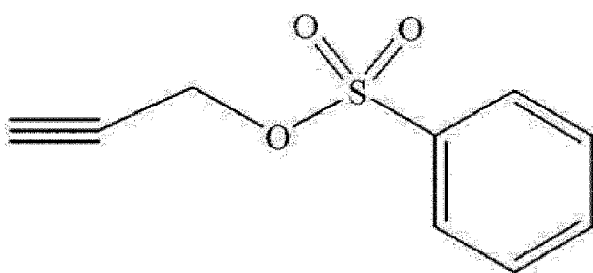


(Fórmula 1j)



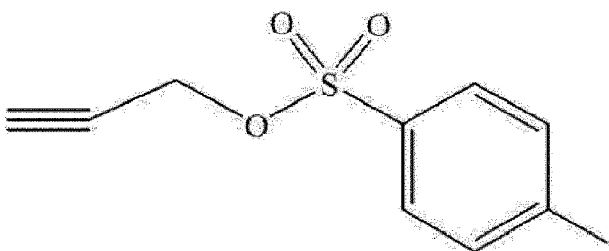
10

(Fórmula 1k)

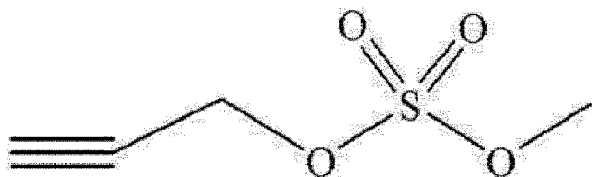


15

(Fórmula 1l)

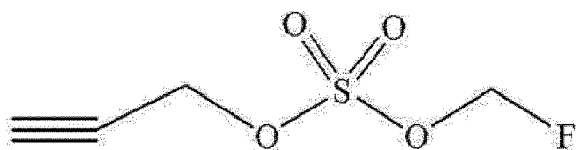


(Fórmula 1m)



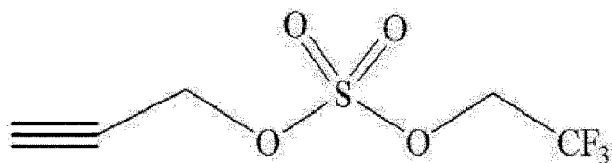
5

(Fórmula 1n)



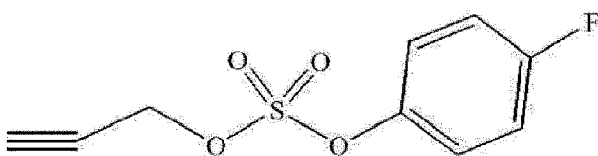
10

(Fórmula 1o)



15

(Fórmula 1p)



Específicamente, el compuesto representado por la fórmula 1 puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en los compuestos representados por las fórmulas 1a a 1f (que no forman parte del contenido reivindicado).

20

Es decir, dado que los compuestos representados por las fórmulas 1a a 1f contienen un grupo “-OCO₂R₄” que tiene un tamaño más pequeño que el de un anión sulfonato contenido en los compuestos representados por las fórmulas 1j a 1l, la reactividad con un disolvente orgánico a base de carbonato, tal como carbonato de etileno, es mejor mientras que aumenta la agresividad de los aniones. Por tanto, los compuestos representados por las fórmulas 1a a 1f pueden formar una película de pasivación que tiene mayor estabilidad sobre la superficie del electrodo en comparación con los compuestos representados por las fórmulas 1j a 1l. Además, con respecto a los compuestos representados por las fórmulas 1m a 1p que contienen un grupo -OSO₂-OR₅ en el que un grupo alcóxido que contiene oxígeno (-OR₅), como grupo de retirada de electrones, está unido a un grupo “-OSO₂-”, puesto que la descomposición por reducción es más sencilla, los compuestos representados por las fórmulas 1m a 1p pueden formar una película que tiene mayor estabilidad en comparación con los compuestos representados por las fórmulas 1j a 1l en los que “R₆”, que es un grupo funcional que proporciona una carga negativa deslocalizada que no contiene oxígeno, está unido directamente al grupo “OSO₂”.

25

30

El compuesto representado por la fórmula 1, como primer aditivo, se incluye en una cantidad del 0,01 % en peso al 8,5 % en peso, y puede incluirse particularmente en una cantidad del 0,1 % en peso al 7 % en peso, más particularmente del 0,1 % en peso al 5 % en peso, y lo más particularmente del 0,5 % en peso al 3 % en peso basado en la cantidad total de la disolución de electrolito no acuoso.

35

Dado que el compuesto representado por la fórmula 1 se incluye en una cantidad dentro del intervalo anterior, puede

prepararse una batería secundaria que tiene un rendimiento total más mejorado. Por ejemplo, cuando la cantidad del primer aditivo es menor del 0,01 % en peso, el efecto de mejorar el fenómeno anómalo de caída de tensión puede ser insignificante. Específicamente, cuando la cantidad del primer aditivo es del 0,1 % en peso o más, por ejemplo, el 0,5 % en peso o más, puede obtenerse un efecto de estabilización o un efecto de supresión de la disolución durante la formación de una interfase electrolito-sólido (SEI) mientras se suprime un aumento de la resistencia tanto como sea posible y, cuando la cantidad del aditivo es del 7 % en peso o menos, por ejemplo, el 5 % en peso o menos, el efecto de supresión de la disolución máximo puede obtenerse dentro del aumento de la en resistencia que puede acomodarse.

Normalmente, en una batería secundaria de litio, una clase de capa de pasivación se forma en una posición donde existe unión a la superficie en un electrodo positivo de la batería o una posición activada durante la carga y descarga mediante una reacción electroquímica de descomposición por oxidación de una disolución de electrolito. La capa de pasivación aumenta la impedancia para la intercalación conjunta de iones de litio en un material activo de electrodo positivo. Además, durante los ciclos de carga y descarga repetidos, se produce el colapso estructural de LiCoO_2 , LiMn_2O_4 o LiNiO_2 , como material activo de electrodo positivo, o una reacción de disolución química por la disolución de electrolito de modo que materias extrañas de cobalto (Co), manganeso (Mn), níquel (Ni), hierro (Fe) y aluminio (Al) se disuelven del material activo de electrodo positivo. Estas reacciones no sólo conducen a una degradación del rendimiento del propio electrodo positivo, sino también provocan un fenómeno en el que las materias extrañas metálicas disueltas se precipitan y electrodepositan sobre la superficie de un electrodo negativo. Además, puesto que la materia extraña metálica electrodepositada en el electrodo negativo reduce la movilidad de los iones de litio mientras que presenta una alta reactividad con respecto a la disolución de electrolito, aumenta una reacción irreversible según la carga y descarga debido a una reducción en la cantidad de litio y, como resultado, se reducen la capacidad y la eficiencia de carga y descarga de la batería.

Normalmente, se ha propuesto un método en el que la disolución de la materia extraña metálica presente en la batería se suprime incluyendo un aditivo en la disolución de electrolito. Sin embargo, no se sabe cuánto durará la reacción de supresión por el aditivo y, además, puesto que el efecto de supresión se reduce a lo largo del tiempo, el fenómeno de baja tensión puede producirse cuando ya no se suprime la disolución de la materia extraña metálica.

Por tanto, en la presente invención, puede suprimirse la disolución de iones metálicos del electrodo positivo o la materia extraña metálica, que puede incluirse en el procedimiento de preparación, y puede formarse una película estable sobre las superficies del electrodo negativo y el electrodo positivo incluyendo el compuesto que incluye un grupo propargilo que tiene capacidad de adsorción de iones metálicos, un componente de aditivo de disolución de electrolito no acuoso, como primer aditivo.

(4) Segundo aditivo

Una película orgánica formada sobre la superficie del electrodo positivo mediante el compuesto representado por la fórmula 1 tiene la limitación de que es térmicamente inestable. Por tanto, para mejorar tal limitación en la presente invención, puede formarse una película, en la que se mejora la estabilidad térmica incluyendo un componente inorgánico sobre la superficie del electrodo positivo, usando adicionalmente el segundo aditivo en forma de sal, tal como LiDfP, como segundo componente de aditivo juntos en la disolución de electrolito no acuoso.

En este caso, en la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la presente invención, el difluorofosfato de litio, como segundo aditivo, se incluye en una cantidad del 0,01 % en peso al 8,5 % en peso, y puede incluirse en una cantidad particularmente del 0,1 % en peso al 7 % en peso, más particularmente del 0,1 % en peso al 5 % en peso, y lo más particularmente del 0,5 % en peso al 3 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

Dado que el segundo aditivo se incluye en una cantidad dentro del intervalo anterior, puesto que puede formarse una película que tiene excelente estabilidad térmica sobre la superficie del electrodo, puede mejorarse la salida de la batería secundaria.

Si la cantidad del segundo aditivo es menor del 0,01 % en peso, el efecto de formación de SEI puede ser insignificante. Específicamente, en un caso en el que el segundo aditivo se incluye en una cantidad del 0,01 % en peso o más, por ejemplo, el 0,1 % en peso o más, la superficie del electrodo puede estabilizarse mediante un procedimiento de formación de la SEI en una batería de iones de litio, y pueden mejorarse las características de ciclo y las características de capacidad después del almacenamiento a alta temperatura. Además, si el segundo aditivo se incluye en una cantidad del 7 % en peso o menos, por ejemplo, el 5 % en peso o menos, puede suprimirse una reacción secundaria debido a la cantidad excesiva del aditivo.

(5) Tercer aditivo

Además, puesto que la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la presente invención incluye además tetravinilsilano como tercer aditivo, el tetravinilsilano está unido con el compuesto representado por la fórmula 1, como primer aditivo, para ser capaz de formar una película doble o triple más fuerte

sobre la superficie del electrodo negativo.

El tercer aditivo puede incluirse en una cantidad del 0,01 % en peso al 5 % en peso, particularmente del 0,01 % en peso al 3 % en peso, y más particularmente del 0,1 % en peso al 3 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.

En un caso en el que el tercer aditivo se incluye en una cantidad dentro del intervalo anterior, puede prepararse una batería secundaria que tenga un rendimiento total más mejorado. Por ejemplo, en un caso en el que el tercer aditivo se incluye en una cantidad del 0,01 % en peso o más, existe un efecto de mejora de la durabilidad de la SEI mientras que se suprime el aumento de la resistencia tanto como sea posible, y, en un caso en el que el tercer aditivo se incluye en una cantidad del 5 % en peso o menos, existe un efecto de mantenimiento a largo plazo y reparación de la SEI dentro de aumento de la resistencia que puede acomodarse.

(6) Cuarto aditivo para formar la SEI

Además, para mejorar adicionalmente las características de descarga de alta tasa a baja temperatura, estabilidad a alta temperatura, protección contra sobrecarga y un efecto de mejora del hinchamiento durante el almacenamiento a alta temperatura, la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención puede incluir además un aditivo para formar una SEI que puede formar una película conductora iónica más estable sobre la superficie del electrodo, si es necesario.

Específicamente, como ejemplo representativo, el aditivo adicional puede incluir al menos un aditivo para formar una SEI que se selecciona del grupo que consiste en un compuesto a base de sultona, un compuesto a base de carbonato sustituido con halógeno, un compuesto a base de nitrilo, un compuesto a base de sulfito cíclico y un compuesto a base de carbonato cíclico.

El compuesto a base de sultona puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,3-propanosultona (PS), 1,4-butanosultona, etanosultona, 1,3-propenosultona (PRS), 1,4-butenosultona y 1-metil-1,3-propenosultona. El compuesto a base de sultona puede incluirse en una cantidad del 0,3 % en peso al 5 % en peso, por ejemplo, del 1 % 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 del compuesto a base de sultona en la disolución de electrolito no acuoso es mayor del 5 % en peso, puesto que se forma una película gruesa debido a la cantidad excesiva del aditivo, puede producirse la degradación de la salida y un aumento de la resistencia.

Además, el compuesto a base de carbonato sustituido con halógeno puede incluir carbonato de fluoroetileno (FEC) y puede incluirse en una cantidad del 5 % en peso o menos basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso. En un caso en el que la cantidad del compuesto a base de carbonato sustituido con halógeno es mayor del 5 % en peso, puede deteriorarse el rendimiento de hinchamiento de la celda.

Además, el compuesto a base de nitrilo puede incluir al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en succinonitrilo (NA), adiponitrilo (Adn), acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, valerionitrilo, caprilonitrilo, heptanonitrilo, ciclopentanocarbonitrilo, ciclohexanocarbonitrilo, 2-fluorobenzonitrilo, 4-fluorobenzonitrilo, difluorobenzonitrilo, trifluorobenzonitrilo, fenilacetónitrilo, 2-fluorofenilacetónitrilo y 4-fluorofenilacetónitrilo.

El compuesto a base de nitrilo puede incluirse en una cantidad del 5 % en peso al 8 % en peso, por ejemplo, del 6 % en peso al 8 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso. En un caso en el que la cantidad total del compuesto a base de nitrilo en la disolución de electrolito no acuoso es mayor del 8 % en peso, puesto que la resistencia aumenta debido a un aumento en la película formada sobre la superficie del electrodo, puede deteriorarse el rendimiento de la batería.

Además, el compuesto a base de sulfito cíclico puede incluir sulfito de etileno, sulfito de metiletileno, sulfito de etiletileno, sulfito de 4,5-dimetiletileno, sulfito de 4,5-dietiletileno, sulfito de propileno, sulfito de 4,5-dimetilpropileno, sulfito de 4,5-dietilpropileno, sulfito de 4,6-dimetilpropileno, sulfito de 4,6-dietilpropileno y sulfito de 1,3-butileneglicol, y puede incluirse en una cantidad del 5 % en peso o menos basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso. En un caso en el que la cantidad del compuesto a base de sulfito cíclico es mayor del 5 % en peso, puesto que se forma una película gruesa debido a la cantidad excesiva del aditivo, puede producirse la degradación de la salida y el aumento de la resistencia.

El compuesto a base de carbonato cíclico puede incluir carbonato de vinileno (VC) o carbonato de viniletileno, y puede incluirse en una cantidad de 3 % en peso o menos basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso. En un caso en el que la cantidad del compuesto a base de carbonato cíclico en la disolución de electrolito no acuoso es mayor del 3 % en peso, pueden deteriorarse del rendimiento de inhibición de hinchamiento de celda.

Batería secundaria

También se proporciona una batería secundaria de litio que incluye la disolución de electrolito de la presente

invención.

La batería secundaria de litio de la presente invención puede prepararse inyectando la disolución de electrolito no acuoso de la presente invención en un conjunto de electrodos compuesto por un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo.

En este caso, puede usarse cualquier electrodo positivo, electrodo negativo y separador, que se haya usado normalmente en la preparación de una batería secundaria de litio, como electrodo positivo, electrodo negativo y separador que constituyen el conjunto de electrodos.

(1) Electrodo positivo

En primer lugar, el electrodo positivo puede prepararse formando una capa de mezcla de material de electrodo positivo sobre un colector de electrodo positivo. La capa de mezcla de material de electrodo positivo puede formarse recubriendo el 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.

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, carbón cocido, o aluminio o acero inoxidable que se trata superficialmente con uno de carbono, níquel, titanio, plata, o similares.

El material activo de electrodo positivo es un compuesto capaz de intercalar y desintercalar de manera reversible litio, en el que el material activo de electrodo positivo puede incluir específicamente un óxido compuesto de litio-metal que incluye litio y al menos un metal tal como cobalto, manganeso, níquel o aluminio. Específicamente, el óxido compuesto de litio-metal puede incluir óxido a base de litio-manganeso (por ejemplo, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , etc.), óxido a base de litio-cobalto (por ejemplo, LiCoO_2 , etc.), óxido a base de litio-níquel (por ejemplo, LiNiO_2 , etc.), óxido a base de litio-níquel-manganeso (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (donde $0 < Y < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ (donde $0 < Z < 2$), etc.), óxido a base de litio-níquel-cobalto (por ejemplo, $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Co}_{Y1}\text{O}_2$ (donde $0 < Y1 < 1$), óxido a base de litio-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{LiCo}_{1-Y2}\text{Mn}_{Y2}\text{O}_2$ (donde $0 < Y2 < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Co}_{Z1}\text{O}_4$ (donde $0 < Z1 < 2$), etc.), óxido a base de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r)\text{O}_2$ (donde $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r < 1$ y $p+q+r=1$) o $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$ (donde $0 < p1 < 2$, $0 < q1 < 2$, $0 < r2 < 2$ y $p1+q1+r2=2$), etc.) o óxido de litio-níquel-cobalto-metal de transición (M) (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{M}_{s2})\text{O}_2$ (donde M se selecciona del grupo que consiste en aluminio (Al), hierro (Fe), vanadio (V), cromo (Cr), titanio (Ti), tántalo (Ta), magnesio (Mg) y molibdeno (Mo), y $p2$, $q2$, $r3$ y $s2$ son fracciones atómicas de cada uno de los elementos independientes, donde $0 < p2 < 1$, $0 < q2 < 1$, $0 < r3 < 1$, $0 < s2 < 1$ y $p2+q2+r3+s2=1$), 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 estabilidad de la batería, el óxido compuesto de litio-metal puede incluir LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , óxido de litio-níquel-manganeso-cobalto (por ejemplo, $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$, o $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$), u óxido de litio-níquel-cobalto-aluminio (por ejemplo, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, etc.). El material activo de electrodo positivo puede incluirse en una cantidad del 40 % en peso al 90 % en peso, por ejemplo, del 40 % en peso al 75 % en peso basado en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo positivo.

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) (PVDF), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno, un caucho fluorado, diversos copolímeros, y similares.

El agente conductor 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.

Puede usarse cualquier agente conductor sin limitación particular siempre que tenga una conductividad adecuada sin provocar cambios químicos adversos en la batería, y, por ejemplo, puede usarse un material conductor tal como: grafito; un material a base de carbono tal como negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico; fibras conductoras tales como fibras de carbono o fibras de metal; polvo de metal tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno.

El 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 de manera selectiva 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 de manera selectiva el aglutinante y el agente conductor está en un intervalo del 10 % en peso al 70 % en peso, por ejemplo, del 20 % en peso al 60 % en peso.

(2) Electrodo negativo

Además, el electrodo negativo puede prepararse formando una capa de mezcla de material de electrodo negativo sobre un colector de electrodo negativo. La capa de mezcla de material de electrodo negativo puede formarse recubriendo el colector de electrodo negativo con una suspensión 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 generalmente tiene 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, carbón cocido, cobre o acero inoxidable que se trata superficialmente con uno de carbono, níquel, titanio, plata, o similares, una aleación de aluminio-cadmio, o similares. Además, de manera similar al colector de electrodo positivo, el colector de electrodo negativo puede tener rugosidad superficial fina para mejorar la fuerza de adhesión con el material activo de electrodo negativo, y el colector de electrodo negativo puede usarse en diversas formas tales como una película, una lámina, una hoja, 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 un único material seleccionado del grupo que consiste en un óxido compuesto que titanio que contiene litio (LTO); un material a base de carbono tal como carbono no grafitizable y carbono a base de grafito; un óxido metálico complejo tal como $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$) y $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: manganeso (Mn), hierro (Fe), plomo (Pb) o germanio (Ge); Me': aluminio (Al), boro (B), fósforo (P), silicio (Si), elementos de los grupos I, II y III de la tabla periódica, o halógeno; $0 \leq x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$); un metal de litio; una aleación de litio; una aleación a base de silicio; una aleación a base de estaño; un óxido metálico tal como SnO , SnO_2 , 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 y Bi_2O_5 ; y un polímero conductor, tal como poliacetileno, o una mezcla de dos o más de los mismos.

El material activo de electrodo negativo puede incluirse en una cantidad del 80 % en peso al 99 % en peso basado en el peso total del contenido de sólidos en la suspensión de electrodo negativo.

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) (PVDF), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, un polímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), a EPDM sulfonado, un caucho de estireno-butadieno, un caucho fluorado, y diversos copolímeros de los mismos.

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. Puede usarse cualquier agente conductor sin limitación particular siempre que tenga conductividad sin provocar cambios químicos adversos en la batería y, por ejemplo, puede usarse un material conductor, tal como: grafito tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, y negro térmico; fibras conductoras tales como fibras de carbono y fibras de metal; polvo de metal tal como polvo de fluorocarbono, polvo de aluminio y polvo de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como fibras cortas monocristalinas de óxido de zinc y fibras cortas monocristalinas de titanato de potasio; óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; o derivados de polifenileno.

El 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 de manera selectiva el aglutinante y el agente conductor. Por ejemplo, el disolvente puede incluirse en una cantidad tal que una concentración del contenido de sólidos en la suspensión que incluye el material activo de electrodo negativo, así como de manera selectiva el aglutinante y el agente conductor está en un intervalo del 50 % en peso al 75 % en peso, por ejemplo, del 50 % en peso al 65 % en peso.

Además, el separador desempeña un papel en el bloqueo de un cortocircuito interno entre ambos electrodos y en la impregnación del electrolito, en el que, después de mezclar una resina polimérica, una carga y un disolvente para preparar una composición de separador, la composición de separador se recubre directamente sobre el electrodo y se seca para formar una película de separador, o, después de la composición de separador se somete a colada sobre un soporte y se seca, el separador puede prepararse laminando una película de separador desprendida del

soporte sobre el electrodo.

Una película polimérica porosa usada normalmente, por ejemplo, una película polimérica porosa preparada a partir de un polímero a base de poliolefina, tal como un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/hexeno y un copolímero de etileno/metacrilato, puede usarse sola o en una laminación con la misma como separador. Además, puede usarse un material textil no tejido poroso típico, por ejemplo, un material textil no tejido formado por fibras de vidrio o fibras de poli(tereftalato de etileno) de alto punto de fusión, pero la presente invención no se limita a las mismas.

En este caso, el separador poroso puede tener generalmente un diámetro de poro de 0,01 μm a 50 μm y una porosidad del 5 % al 95 %. Además, el separador poroso puede tener generalmente un grosor de 5 μm a 300 μm .

La forma de la batería secundaria de litio de la presente invención no está particularmente limitada, pero puede usarse una de tipo cilíndrico usando una lata, una de tipo prismático, una de tipo bolsa o una de tipo botón.

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

Ejemplos

Ejemplo de referencia 1 (que no forma parte del contenido reivindicado)

(Preparación de disolución de electrolito no acuoso)

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso añadiendo 1 g del compuesto de fórmula 1a, como primer aditivo, y 1 g de LiDfP, como segundo aditivo, a 98 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno (EC):carbonato de etilmetilo (EMC)= razón en volumen de 30:70) en la que se disolvió LiPF_6 1,0 M.

(Preparación de electrodo positivo)

Se añadieron óxido compuesto de litio y cobalto (LiCoO_2) como partículas de material activo de electrodo positivo, negro de carbono como agente conductor, y poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), como aglutinante, a N-metil-2-pirrolidona (NMP), como disolvente, en una razón de 90:5:5 (% en peso) para preparar una suspensión de material activo de electrodo positivo (contenido de sólidos del 50 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo positivo de 100 μm (película delgada de Al) con la suspensión de material activo de electrodo positivo, se secó y se prensó con rodillo para preparar un electrodo positivo.

(Preparación de electrodo negativo)

Se añadieron grafito natural, como material activo de electrodo negativo, PVDF como aglutinante, y negro de carbono, como agente conductor, a NMP, como disolvente, en una razón de 95:2:3 (% en peso) para preparar una suspensión de material activo de electrodo negativo (contenido de sólidos del 60 % en peso). Se recubrió un colector de electrodo negativo de 90 μm de grosor (película delgada de Cu) con la suspensión de material activo de electrodo negativo, se secó y se prensó con rodillo para preparar un electrodo negativo.

(Preparación de batería secundaria)

Después de que se preparara un conjunto de electrodos apilando una película porosa de polietileno, como separador, con el electrodo positivo y el electrodo negativo preparados mediante los métodos descritos anteriormente, se colocó el conjunto de electrodos en una carcasa de batería, se inyectó la disolución de electrolito no acuoso en la misma, y se selló la carcasa de batería para preparar una batería secundaria de litio (capacidad de batería de 5,5 mAh). En este caso, se dispusieron partículas de Fe que tienen un diámetro de 280 μm a 330 μm entre el electrodo positivo y el separador.

Ejemplo de referencia 2 (que no forma parte del contenido reivindicado)

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso y una batería secundaria que la incluía de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1 excepto que se añadió el compuesto de fórmula 1b, en lugar del compuesto de fórmula 1a, durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso.

Ejemplo de referencia 3 (que no forma parte del contenido reivindicado)

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso y una batería secundaria que la incluía de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1 excepto que se añadió el compuesto de fórmula 1n, en lugar del compuesto de fórmula 1a, durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso.

5 Ejemplo de referencia 15 (que no forma parte del contenido reivindicado)

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso y una batería secundaria que la incluía de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1 excepto que se añadió el compuesto de fórmula 1o, en lugar del compuesto de fórmula 1a, durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso.

10

Ejemplo de referencia 16 (que no forma parte del contenido reivindicado)

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso y una batería secundaria que la incluía de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1 excepto que se añadió el compuesto de fórmula 1p, en lugar del compuesto de fórmula 1a, durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso.

15

Ejemplo de referencia 17 (que no forma parte del contenido reivindicado)

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso de la presente invención añadiendo 1 g del compuesto de fórmula 1a, como primer aditivo, 1 g de LiDFP, como segundo aditivo, y 0,2 g de tetravinilsilano, como tercer aditivo, a 97,8 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno (EC):carbonato de etilmetilo (EMC)= razón en volumen de 30:70), en la que se disolvió LiPF_6 1,0 M, durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso.

20

Posteriormente, se preparó una batería secundaria que incluía la disolución de electrolito no acuoso de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1.

25

Ejemplo 1

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso de la presente invención añadiendo 1 g del compuesto de fórmula 1k, como primer aditivo, 1 g de LiDFP, como segundo aditivo, y 0,2 g de tetravinilsilano, como tercer aditivo, a 97,8 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno (EC):carbonato de etilmetilo (EMC)= razón en volumen de 30:70), en la que se disolvió LiPF_6 1,0 M, durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso.

30

Posteriormente, se preparó una batería secundaria que incluía la disolución de electrolito no acuoso de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1.

35

Ejemplo de referencia 18 (que no forma parte del contenido reivindicado)

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso añadiendo 7 g del compuesto de fórmula 1a, como primer aditivo, y 7 g de LiDFP, como segundo aditivo, a 86 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno (EC):carbonato de etilmetilo (EMC)= razón en volumen de 30:70), en la que se disolvió LiPF_6 1,0 M, durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso.

40

Posteriormente, se preparó una batería secundaria que incluía la disolución de electrolito no acuoso de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1.

45

Ejemplo de referencia 19 (que no forma parte del contenido reivindicado)

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso añadiendo 5 g del compuesto de fórmula 1a, como primer aditivo, y 5 g de LiDFP, como segundo aditivo, a 90 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno (EC):carbonato de etilmetilo (EMC)= razón en volumen de 30:70), en la que se disolvió LiPF_6 1,0 M, durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso.

50

Posteriormente, se preparó una batería secundaria que incluía la disolución de electrolito no acuoso de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1.

55

Ejemplo comparativo 1

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso y una batería secundaria de litio que la incluía de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1 excepto que no se incluyeron ni el primer ni el segundo aditivo durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso en el ejemplo de referencia 1.

60

Ejemplo comparativo 2

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso incluyendo 1 g del compuesto de fórmula 1a, como primer aditivo, en 99 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno (EC):carbonato de etilmetilo (EMC)= razón en volumen de

65

30:70), en la que se disolvió LiPF_6 1,0 M, y no incluyendo un segundo aditivo durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso.

Se preparó una batería secundaria de litio que incluía la disolución de electrolito no acuoso de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1.

Ejemplo comparativo 3

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso incluyendo 1 g de un segundo aditivo en 99 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno (EC):carbonato de etilmetilo (EMC)= razón en volumen de 30:70), en la que se disolvió LiPF_6 1,0 M, y no incluyendo un primer aditivo durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso.

Se preparó una batería secundaria de litio que incluía la disolución de electrolito no acuoso de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1.

Ejemplo comparativo 4

Se prepararon una disolución de electrolito no acuoso y una batería secundaria de litio que la incluía de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1 excepto que se incluyó un compuesto de la siguiente fórmula 2, en lugar del primer aditivo, durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso.

[Fórmula 2]



Ejemplo comparativo 5

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso añadiendo 13 g del compuesto de fórmula 1a, como primer aditivo, y 7 g de LiDFP, como segundo aditivo, a 80 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno (EC):carbonato de etilmetilo (EMC)= razón en volumen de 30:70), en la que se disolvió LiPF_6 1,0 M, durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso.

Posteriormente, se preparó una batería secundaria que incluía la disolución de electrolito no acuoso de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1.

Ejemplo comparativo 6

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso añadiendo 7 g del compuesto de fórmula 1a, como primer aditivo, y 13 g de LiDFP, como segundo aditivo, a 80 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno (EC):carbonato de etilmetilo (EMC)= razón en volumen de 30:70), en la que se disolvió LiPF_6 1,0 M, durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso.

Posteriormente, se preparó una batería secundaria que incluía la disolución de electrolito no acuoso de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1.

Ejemplo comparativo 7

Se preparó una disolución de electrolito no acuoso añadiendo 10 g del compuesto de fórmula 1a, como primer aditivo, y 10 g de LiDFP, como segundo aditivo, a 80 g de un disolvente orgánico (carbonato de etileno (EC):carbonato de etilmetilo (EMC)= razón en volumen de 30:70), en la que se disolvió LiPF_6 1,0 M, durante la preparación de la disolución de electrolito no acuoso.

Posteriormente, se preparó una batería secundaria que incluía la disolución de electrolito no acuoso de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1.

Ejemplos experimentales

Ejemplo experimental 1.

Después de que se prepararan ocho muestras para cada una de las baterías secundarias de litio preparadas en los

ejemplos de referencia 1 a 19, el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 a 7, se cargó cada batería secundaria a una corriente constante de 0,1 C hasta una tensión de 4,2 V a 25 °C. Después de eso, se cargó cada batería secundaria a una tensión constante de 4,2 V y se terminó la carga cuando la corriente de carga se hizo de 0,275 mA. Después de eso, después de que se dejara reposar cada batería durante 10 minutos, se descargó cada batería a una corriente constante de 0,5 C hasta una tensión de 3,0 V. Se comprobó y se indicó el número de baterías secundarias cargables y descargables entre las ocho baterías secundarias preparadas en cada ejemplo y ejemplo comparativo en la siguiente tabla 1.

[Tabla 1]

Ejemplos	Sal de litio	Cantidad de disolvente orgánico añadida (g)	Primer aditivo		Cantidad de segundo aditivo añadida (g)	Cantidad de tercer aditivo añadida (g)	El número de baterías cargables y descargables (cargables/preparadas)
			Fórmula	Cantidad de adición (g)			
Ej. de ref. 1	LiPF ₆ 1,0 M	98	1a	1	1	-	8/8
Ej. de ref. 2	LiPF ₆ 1,0 M	98	1b	1	1	-	7/8
Ej. de ref. 3	LiPF ₆ 1,0 M	98	1c	1	1	-	7/8
Ej. de ref. 4	LiPF ₆ 1,0 M	98	1d	1	1	-	7/8
Ej. de ref. 5	LiPF ₆ 1,0 M	98	1e	1	1	-	6/8
Ej. de ref. 6	LiPF ₆ 1,0 M	98	1f	1	1	-	7/8
Ej. de ref. 7	LiPF ₆ 1,0 M	98	1g	1	1	-	6/8
Ej. de ref. 8	LiPF ₆ 1,0 M	98	1h	1	1	-	6/8
Ej. de ref. 9	LiPF ₆ 1,0 M	98	1i	1	1	-	7/8
Ej. de ref. 10	LiPF ₆ 1,0 M	98	1j	1	1	-	6/8
Ej. de ref. 11	LiPF ₆ 1,0 M	98	1k	1	1	-	6/8
Ej. de ref. 12	LiPF ₆ 1,0 M	98	1l	1	1	-	6/8
Ej. de ref. 13	LiPF ₆ 1,0 M	98	1m	1	1	-	7/8
Ej. de ref. 14	LiPF ₆ 1,0 M	98	1n	1	1	-	7/8
Ej. de ref. 15	LiPF ₆ 1,0 M	98	1o	1	1	-	7/8
Ej. de ref. 16	LiPF ₆ 1,0 M	98	1p	1	1	-	6/8
Ej. de ref. 17	LiPF ₆ 1,0 M	97,8	1a	1	1	0,2	8/8
Ejemplo 1	LiPF ₆ 1,0 M	97,8	1k	1	1	0,2	7/8
Ej. de ref. 18	LiPF ₆ 1,0 M	86	1a	7	7	-	8/8
Ej. de ref. 19	LiPF ₆ 1,0 M	90	1a	5	5	-	8/8

Ejemplo comparativo 1	LiPF ₆ 1,0 M	100	-	-	-	-	1/8
Ejemplo comparativo 2	LiPF ₆ 1,0 M	99	1a	1	-	-	7/8
Ejemplo comparativo 3	LiPF ₆ 1,0 M	99	-	-	1	-	2/8
Ejemplo comparativo 4	LiPF ₆ 1,0 M	98	2	1	1	-	1/8
Ejemplo comparativo 5	LiPF ₆ 1,0 M	80	1a	13	7	-	8/8
Ejemplo comparativo 6	LiPF ₆ 1,0 M	80	1a	7	13	-	8/8
Ejemplo comparativo 7	LiPF ₆ 1,0 M	80	1a	10	10	-	8/8

Haciendo referencia a la tabla 1, con respecto a las baterías secundarias de los ejemplos de referencia 1 a 19 y el ejemplo 1, dado que el primer aditivo retiró metal disuelto formando un complejo con materia extraña metálica y formó simultáneamente una película sobre la superficie del electrodo positivo, y LiDFP, como segundo aditivo, mejoró la estabilidad térmica aumentando un componente inorgánico sobre la película, puede entenderse que el 60 % o más de las baterías preparadas eran cargables y descargables.

En cambio, con respecto a la batería secundaria del ejemplo comparativo 1 que incluía la disolución de electrolito no acuoso que no incluía ni el primer aditivo ni el segundo aditivo, el número de celdas cargables y descargables era de 1, y, con respecto a la batería secundaria del ejemplo comparativo 3 que incluía la disolución de electrolito no acuoso que incluía sólo el segundo aditivo, puede entenderse que el número de celdas cargables y descargables era de 2.

Además, dado que la batería secundaria del ejemplo comparativo 4, que incluía la disolución de electrolito no acuoso que incluía el compuesto de fórmula 2, en lugar del compuesto de fórmula 1, como primer aditivo, no incluía un aditivo capaz de adsorber la materia extraña metálica (Fe), puede entenderse que el número de celdas cargables y descargables era de 1.

Con respecto a la batería secundaria del ejemplo comparativo 2, que incluía la disolución de electrolito no acuoso que sólo incluía el primer aditivo, y las baterías secundarias de los ejemplos comparativos 5 a 7 que incluían respectivamente las disoluciones de electrolito no acuoso que incluían la cantidad excesiva del primer aditivo y/o del segundo aditivo, puede entenderse que el 80 % o más de las baterías preparadas eran cargables y descargables.

Ejemplo experimental 2.

Después de que se cargaran cada una de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos de referencia 1 a 19, el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 a 7 a una tasa de 0,8 C hasta 4,2 V bajo una condición de corriente constante/tensión constante y de que se almacenaran a 45 °C durante 6 días, se midieron las tensiones a 45 °C y se indica un valor promedio de las mismas en la siguiente tabla 2.

[Tabla 2]

Ejemplos	Sal de litio	Cantidad de disolvente orgánico añadida (g)	Primer aditivo		Cantidad de segundo aditivo añadida (g)	Cantidad de tercer aditivo añadida (g)	Tensión después de almacenamiento a alta temperatura (V)
			Fórmula	Cantidad de adición (g)			
Ej. de ref. 1	LiPF ₆ 1,0 M	98	1a	1	1	-	4,13
Ej. de ref. 2	LiPF ₆ 1,0 M	98	1b	1	1	-	4,08

Ej. de ref. 3	LiPF ₆ 1,0 M	98	1c	1	1	-	4,07
Ej. de ref. 4	LiPF ₆ 1,0 M	98	1d	1	1	-	4,08
Ej. de ref. 5	LiPF ₆ 1,0 M	98	1e	1	1	-	4,05
Ej. de ref. 6	LiPF ₆ 1,0 M	98	1f	1	1	-	4,08
Ej. de ref. 7	LiPF ₆ 1,0 M	98	1g	1	1	-	4,06
Ej. de ref. 8	LiPF ₆ 1,0 M	98	1h	1	1	-	4,04
Ej. de ref. 9	LiPF ₆ 1,0 M	98	1i	1	1	-	4,05
Ej. de ref. 10	LiPF ₆ 1,0 M	98	1j	1	1	-	4,06
Ej. de ref. 11	LiPF ₆ 1,0 M	98	1k	1	1	-	4,06
Ej. de ref. 12	LiPF ₆ 1,0 M	98	1l	1	1	-	4,08
Ej. de ref. 13	LiPF ₆ 1,0 M	98	1m	1	1	-	4,10
Ej. de ref. 14	LiPF ₆ 1,0 M	98	1n	1	1	-	4,07
Ej. de ref. 15	LiPF ₆ 1,0 M	98	1o	1	1	-	4,08
Ej. de ref. 16	LiPF ₆ 1,0 M	98	1p	1	1	-	4,05
Ej. de ref. 17	LiPF ₆ 1,0 M	97,8	1a	1	1	0,2	4,10
Ejemplo 1	LiPF ₆ 1,0 M	97,8	1k	1	1	0,2	4,08
Ej. de ref. 18	LiPF ₆ 1,0 M	86	1a	7	7	-	3,85
Ej. de ref. 19	LiPF ₆ 1,0 M	90	1a	5	5	-	3,96
Ejemplo comparativo 1	LiPF ₆ 1,0 M	100	-	-	-	-	2,55
Ejemplo comparativo 2	LiPF ₆ 1,0 M	99	1a	1	-	-	4,03
Ejemplo comparativo 3	LiPF ₆ 1,0 M	99	-	-	1	-	2,63
Ejemplo comparativo 4	LiPF ₆ 1,0 M	98	2	1	1	-	2,24
Ejemplo comparativo 5	LiPF ₆ 1,0 M	80	1a	13	7	-	3,83
Ejemplo comparativo 6	LiPF ₆ 1,0 M	80	1a	7	13	-	3,78
Ejemplo comparativo 7	LiPF ₆ 1,0 M	80	1a	10	10	-	3,72

Haciendo referencia a la tabla 2, con respecto a las baterías secundarias de los ejemplos de referencia 1 a 19 y el ejemplo 1 que incluían tanto el primer aditivo como el segundo aditivo, dado que el primer compuesto de aditivo retiró el metal disuelto formando un complejo con la materia extraña metálica y formó simultáneamente una película sobre la superficie del electrodo positivo y el LiDFP, como segundo aditivo, mejoró la estabilidad térmica

5 aumentando un componente inorgánico sobre la película, se evitó una baja tensión incluso después del almacenamiento a alta temperatura y, por tanto, puede entenderse que la tensión se mantuvo a aproximadamente 3,85 V o más.

- 5 En cambio, con respecto a la batería secundaria del ejemplo comparativo 1 que incluía la disolución de electrolito no acuoso que no incluía ni el primer aditivo ni el segundo aditivo y la batería secundaria del ejemplo comparativo 3 que incluía la disolución de electrolito no acuoso que incluía sólo el segundo aditivo, puede entenderse que las tensiones después del almacenamiento a alta temperatura fueron significativamente bajas a 2,55 V y 2,63 V, respectivamente.
- 10 Además, dado que la batería secundaria del ejemplo comparativo 4, que incluía la disolución de electrolito no acuoso que incluía el compuesto de fórmula 2, en lugar del compuesto de fórmula 1, como primer aditivo, no incluía un aditivo capaz de adsorber la materia extraña metálica (Fe), puede entenderse que la tensión después del almacenamiento a alta temperatura fue significativamente baja a 2,24 V.
- 15 Con respecto a las baterías secundarias de los ejemplos comparativos 5 a 7 que incluían respectivamente las disoluciones de electrolito no acuoso que incluían la cantidad excesiva del primer aditivo y/o del segundo aditivo, las tensiones después del almacenamiento a alta temperatura fueron de 3,83 V, 3,78 V y 3,72 V, respectivamente, debido a la reacción secundaria del aditivo y el aumento en la resistencia en la batería secundaria, en la que puede entenderse que las tensiones fueron menores que las de las baterías secundarias de los ejemplos de referencia 1 a 19 y el ejemplo 1.
- 20

Con respecto a la batería secundaria del ejemplo comparativo 2 que incluía la disolución de electrolito no acuoso que sólo incluía el primer aditivo eficaz en mejorar la tensión baja, la tensión después del almacenamiento a alta temperatura fue de 4,03 V, en la que puede entenderse que la tensión se redujo ligeramente en comparación con la de las baterías secundarias de los ejemplos de referencia 1 a 19 y el ejemplo 1.

25

Ejemplo experimental 3.

30 Se cargaron cada una de las baterías secundarias preparadas en los ejemplos de referencia 1 a 19, el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 a 7 a una tasa de 0,8 C hasta 4,35 V bajo una condición de corriente constante/tensión constante, se cargaron hasta el punto de corte a 0,05 C, y se descargaron a 0,5 C hasta una tensión de 3,0 V (capacidad de descarga inicial). Posteriormente, se cargaron cada una de las baterías secundarias a una tasa de 0,8 C hasta 4,35 V bajo una condición de corriente constante/tensión constante, se cargaron hasta el punto de corte a 0,05 C, y se almacenaron a 60 °C durante 2 semanas. Después de eso, se descargó cada batería a 0,5 C hasta una tensión de 3,0 V a temperatura ambiente y se midió la capacidad de descarga (capacidad de descarga residual). De nuevo, se cargó cada batería a una tasa de 0,8 C hasta 4,35 V bajo una condición de corriente constante/tensión constante, se cargaron hasta el punto de corte a 0,05 C, y se descargaron a 0,5 C hasta una tensión de 3,0 V para medir la capacidad de descarga (capacidad de descarga de recuperación). Se expresaron la capacidad de descarga residual y la capacidad de descarga de recuperación como porcentaje (%) en relación con la capacidad de descarga inicial, y los resultados de las mismas se presentan en la siguiente tabla 3.

35

40

Después de eso, descargar a 0,5 C hasta una tensión de 3,0 V a temperatura ambiente se estableció como un ciclo, y la capacidad después de 100 ciclos se expresó como porcentaje (%) en relación con la capacidad del primer ciclo y se indicó en la tabla 3 a continuación.

45

[Tabla 3]

Ejemplos	Sal de litio	Cantidad de disolvente orgánico añadida (g)	Primer aditivo		Cantidad de segundo aditivo añadida (g)	Cantidad de tercer aditivo añadida (g)	Capacidad de descarga residual (%)	Capacidad de descarga de recuperación (%)	Retención de capacidad de ciclo (%)
			Fórmula	Cantidad de adición (g)					
Ej. de ref. 1	LiPF ₆ 1,0 M	98	1a	1	1	-	88	94	86
Ej. de ref. 2	LiPF ₆ 1,0 M	98	1b	1	1	-	86	92	83
Ej. de ref. 3	LiPF ₆ 1,0 M	98	1c	1	1	-	85	90	83
Ej. de ref. 4	LiPF ₆ 1,0 M	98	1d	1	1	-	85	88	82
Ej. de ref. 5	LiPF ₆ 1,0 M	98	1e	1	1	-	83	90	80

Ej. de ref. 6	LiPF ₆ 1,0 M	98	1f	1	1	-	84	90	82
Ej. de ref. 7	LiPF ₆ 1,0 M	98	1g	1	1	-	83	89	80
Ej. de ref. 8	LiPF ₆ 1,0 M	98	1h	1	1	-	83	86	81
Ej. de ref. 9	LiPF ₆ 1,0 M	98	1i	1	1	-	80	88	81
Ej. de ref. 10	LiPF ₆ 1,0 M	98	1j	1	1	-	81	88	83
Ej. de ref. 11	LiPF ₆ 1,0 M	98	1k	1	1	-	80	89	83
Ej. de ref. 12	LiPF ₆ 1,0 M	98	1l	1	1	-	78	90	80
Ej. de ref. 13	LiPF ₆ 1,0 M	98	1m	1	1	-	83	94	83
Ej. de ref. 14	LiPF ₆ 1,0 M	98	1n	1	1	-	84	90	82
Ej. de ref. 15	LiPF ₆ 1,0 M	98	1o	1	1	-	80	90	81
Ej. de ref. 16	LiPF ₆ 1,0 M	98	1p	1	1	-	83	88	79
Ej. de ref. 17	LiPF ₆ 1,0 M	97,8	1a	1	1	0,2	88	95	90
Ejemplo 1	LiPF ₆ 1,0 M	97,8	1k	1	1	0,2	84	92	88
Ej. de ref. 18	LiPF ₆ 1,0 M	86	1a	7	7	-	78	88	82
Ej. de ref. 19	LiPF ₆ 1,0 M	90	1a	5	5	-	80	90	85
Ejemplo comparativo 1	LiPF ₆ 1,0 M	100	-	-	-	-	71	82	63
Ejemplo comparativo 2	LiPF ₆ 1,0 M	99	1a	1	-	-	86	92	76
Ejemplo comparativo 3	LiPF ₆ 1,0 M	99	-	-	1	-	83	90	74
Ejemplo comparativo 4	LiPF ₆ 1,0 M	98	2	1	1	-	66	77	69
Ejemplo comparativo 5	LiPF ₆ 1,0 M	80	1a	13	7	-	76	87	77
Ejemplo comparativo 6	LiPF ₆ 1,0 M	80	1a	7	13	-	80	85	75
Ejemplo comparativo 7	LiPF ₆ 1,0 M	80	1a	10	10	-	73	77	67

Tal como se ilustra en la tabla 3, con respecto a las baterías secundarias de los ejemplos de referencia 1 a 19 y el ejemplo 1 que incluían respectivamente las disoluciones de electrolito no acuoso que incluían tanto el primer aditivo como el segundo aditivo, las capacidades de descarga residual durante el almacenamiento a alta temperatura fueron de aproximadamente el 78 % o más, las capacidades de descarga de recuperación fueron de aproximadamente el

86 % o más, y las retenciones de capacidad de ciclo fueron de aproximadamente el 79 % o más, en las que puede entenderse que las capacidades residuales, capacidades de recuperaciones y las retenciones de capacidad de ciclo fueron todas excelentes.

En cambio, con respecto a la batería secundaria del ejemplo comparativo 1 que incluía la disolución de electrolito no acuoso que no incluía ni el primer aditivo ni el segundo aditivo, la capacidad de descarga residual durante el almacenamiento a alta temperatura fue de aproximadamente el 71 %, la capacidad de descarga de recuperación fue de aproximadamente el 82 % y la retención de capacidad de ciclo fue de aproximadamente el 63 %, en la que puede confirmarse que el rendimiento global se degradó en comparación con el de las baterías secundarias de los ejemplos de referencia 1 a 19 y el ejemplo 1.

Además, con respecto a la batería secundaria del ejemplo comparativo 2 que incluía la disolución de electrolito no acuoso que sólo incluía el compuesto de fórmula 1a, el primer aditivo, como aditivo de disolución de electrolito no acuoso, la capacidad de descarga residual durante el almacenamiento a alta temperatura fue de aproximadamente el 86 %, la capacidad de descarga de recuperación fue de aproximadamente el 92 % y la retención de capacidad de ciclo fue de aproximadamente el 73 %, en la que puede entenderse que la capacidad residual, la capacidad de recuperación y la retención de capacidad de ciclo se redujeron significativamente con comparación con las de la batería secundaria del ejemplo de referencia 1.

Además, con respecto a la batería secundaria del ejemplo comparativo 3 que incluía la disolución de electrolito no acuoso que incluía sólo el segundo aditivo como aditivo de disolución de electrolito no acuoso, dado que no incluía un aditivo capaz de adsorber la materia extraña metálica (Fe), la retención de capacidad de ciclo fue de aproximadamente el 74 %, en la que puede entenderse que la retención de capacidad de ciclo se redujo en comparación con la de las baterías secundarias de los ejemplos de referencia 1 a 19 y el ejemplo 1.

Además, dado que la batería secundaria del ejemplo comparativo 4, que incluía la disolución de electrolito no acuoso que incluía el compuesto de fórmula 2, en lugar del compuesto de fórmula 1, como primer aditivo, no incluyó un aditivo capaz de adsorber la materia extraña metálica (Fe), la capacidad de descarga residual durante el almacenamiento a alta temperatura fue del 66 %, la capacidad de descarga de recuperación fue del 77 % y la retención de capacidad de ciclo fue del 69 %, en la que puede entenderse que la capacidad residual, la capacidad de recuperación y la retención de capacidad de ciclo fueron significativamente menores que las de las baterías secundarias de los ejemplos de referencia 1 a 19 y el ejemplo 1.

Con respecto a las baterías secundarias de los ejemplos comparativos 5 a 7 que incluían respectivamente las disoluciones de electrolito no acuoso que incluían la cantidad excesiva del primer aditivo y/o del segundo aditivo, las capacidades de descarga residual durante el almacenamiento a alta temperatura fueron respectivamente del 76 %, del 80 % y del 73 %, las capacidades de descarga de recuperación fueron respectivamente del 87 %, del 85 % y del 77 % y las retenciones de capacidad de ciclo fueron respectivamente del 77 %, del 75 % y del 67 % debido a la reacción secundaria del aditivo y el aumento en la resistencia en la batería secundaria, en las que puede entenderse que las capacidades residuales, las capacidades de recuperación y las retenciones de capacidad de ciclo se redujeron significativamente en comparación con la de las baterías secundarias de los ejemplos de referencia 1 a 19 y el ejemplo 1.

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;

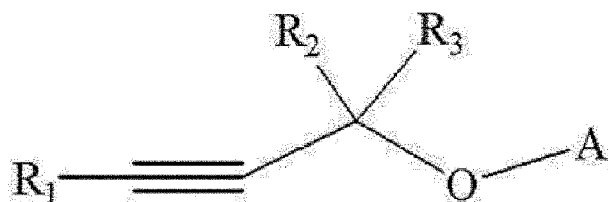
un compuesto representado por la fórmula 1 como primer aditivo;

difluorofosfato de litio (LiDFP) como segundo aditivo; y

tetravinilsilano como tercer aditivo,

en la que el primer aditivo y el segundo aditivo se incluyen cada uno independientemente en una cantidad del 0,01 % en peso al 8,5 % en peso basado en la cantidad total de la disolución de electrolito no acuoso:

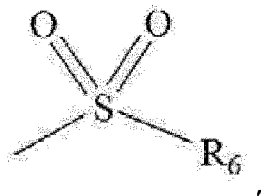
(Fórmula 1)



en la que, en la fórmula 1,

R₁ a R₃ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y

A es,



en la que R₆ es un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo arilo sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, o -OR₅; y

en la que R₅ es un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquililo sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, o un grupo arilo sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 12 átomos de carbono,

en la que el grupo alquilo sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono que está sustituido con al menos un elemento halógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono que está sustituido con un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono; y

en la que el grupo arilo sustituido que tiene de 6 a 12 átomos de carbono es un grupo fenilo sustituido con al menos un elemento halógeno o un grupo fenilo sustituido con un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y

en la que el grupo arilo no sustituido que tiene de 6 a 12 átomos de carbono es un grupo fenilo.

2. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el elemento halógeno como sustituyente en el grupo alquilo sustituido que tiene de 1 a 6 átomos de carbono es flúor.

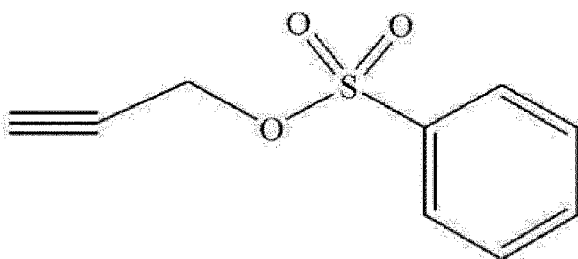
3. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el elemento halógeno como sustituyente en el grupo fenilo sustituido es flúor.

5 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 comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en los compuestos representados por las fórmulas 1j a 1p:

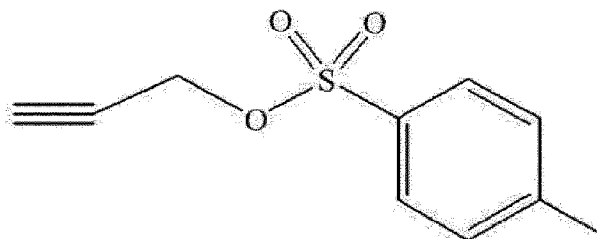
(Fórmula 1j)



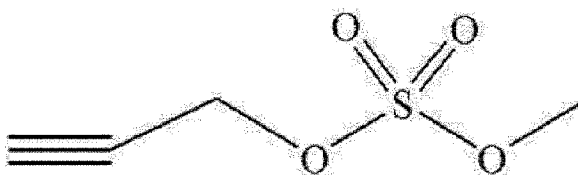
(Fórmula 1k)



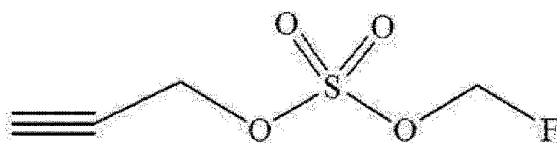
(Fórmula 1l)



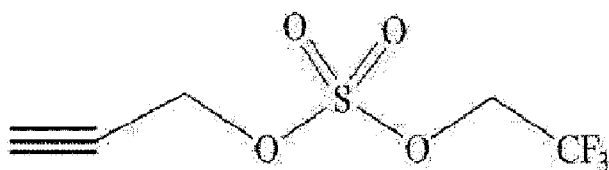
(Fórmula 1m)



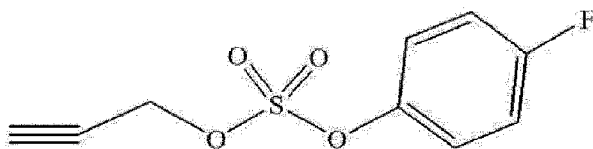
(Fórmula 1n)



(Fórmula 1o)



(Fórmula 1p)



- 5
5. 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, como primer aditivo, se incluye en una cantidad del 0,1 % en peso al 7 % en peso basado en la cantidad total de la disolución de electrolito no acuoso.
- 10
6. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 5, en la que el compuesto representado por la fórmula 1, como primer aditivo, se incluye en una cantidad del 0,1 % en peso al 5 % en peso basado en la cantidad total de la disolución de electrolito no acuoso.
- 15
7. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el difluorofosfato de litio, como segundo aditivo, se incluye en una cantidad del 0,1 % en peso al 7 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.
- 20
8. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 7, en la que el difluorofosfato de litio, como segundo aditivo, se incluye en una cantidad del 0,1 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.
- 25
9. Disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1, en la que el tetravinilsilano, como tercer aditivo, se incluye en una cantidad del 0,01 % en peso al 5 % en peso basado en el peso total de la disolución de electrolito no acuoso.
10. Batería secundaria de litio que comprende la disolución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio según la reivindicación 1.