



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 515**

51 Int. Cl.:  
**H01M 10/0567** (2006.01)  
**C07C 309/66** (2006.01)  
**H01M 10/0525** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04773306 .8**  
96 Fecha de presentación : **17.09.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1672729**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.06.2006**

54 Título: **Solución electrolítica no acuosa y batería secundaria de litio que la utiliza.**

30 Prioridad: **17.09.2003 JP 2003-324100**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.05.2011**

73 Titular/es: **UBE INDUSTRIES, Ltd.**  
**1978-96, O-Aza Kogushi**  
**Ube-shi, Yamaguchi-ken 755-8633, JP**

72 Inventor/es: **Abe, Koji y**  
**Kuwata, Takaaki**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 358 515 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

Solución electrolítica no acuosa y batería secundaria de litio que la utiliza

Campo del invento

5 El presente invento se refiere a una solución electrolítica no acuosa, usada ventajosamente en la producción de una batería secundaria de litio con un rendimiento excelente como batería, tales como características de ciclo, capacidad eléctrica y características de almacenamiento. El invento se refiere también a una batería secundaria de litio que la usa.

Antecedentes del invento

10 La batería secundaria de litio se ha usado recientemente de modo amplio, por ejemplo, como una fuente eléctrica para propulsar aparatos y sistemas electrónicos de pequeño tamaño. La batería secundaria de litio tiene una estructura básica que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y una solución electrolítica no acuosa. El electrodo positivo comprende preferiblemente un óxido complejo de litio tal como  $\text{LiCoO}_2$ , y el electrodo negativo comprende preferiblemente un material de carbono o litio metálico. Se ha usado ventajosamente un carbonato tal como el carbonato de etileno (EC) o el carbonato de propileno (PC) en la solución electrolítica no acuosa para la  
15 batería secundaria de litio.

La batería secundaria reciente requiere un mejoramiento adicional en el rendimiento como batería, tal como de las características de ciclo de la batería y la capacidad eléctrica.

20 En una batería secundaria de litio se usan  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  o  $\text{LiNiO}_2$  como el material del electrodo positivo. Un procedimiento para cargar la batería causa una oxidación local y una reacción de descomposición de una parte de un disolvente contenido en una solución electrolítica no acuosa. El producto de descomposición inhibe la reacción electroquímica ordinaria de la batería para disminuir el rendimiento como batería. La razón de esto se considera en que el disolvente es oxidado electroquímicamente a lo largo de la interfase entre el material del electrodo positivo y la solución electrolítica no acuosa.

25 En una batería secundaria de litio se usa un material de carbono cristalizado en alto grado, tal como un grafito natural o artificial como el material del electrodo negativo. El procedimiento para cargar la batería causa una reacción de reducción y una descomposición de una parte de los disolventes contenidos en la solución electrolítica no acuosa sobre una superficie del electrodo negativo. Se usa ampliamente carbonato de etileno (EC) como el disolvente electrolítico no acuoso. El carbonato de etileno puede ser parcialmente reducido y descompuesto para disminuir el rendimiento como batería, mientras que se repiten los procesos de carga y descarga.

30 La Publicación de Solicitud de Patente de los EE. UU. N° 2002/0110735 describe una invención que consiste en añadir un compuesto de pentafluorobenceno que tiene un grupo donante de electrones, tal como el 2,3,4,5,6-pentafluoroanisol, a la solución electrolítica no acuosa, con el fin de mejorar el rendimiento como batería de la batería secundaria de litio. La retención de la capacidad obtenida de una celda conformada como una moneda, después de 200 ciclos, es de 80 %, lo cual no es necesariamente satisfactorio.

35 La Publicación Provisional de Patente Japonesa n° 7-302614 describe un método químico para proteger a una batería contra una carga excesiva. La Publicación describe que la solución electrolítica no acuosa puede contener 2,3,4,5,6-pentafluoroanisol como un agente redox de acuerdo con el método. Sin embargo, la Publicación no dice nada acerca las características del ciclo.

40 La Publicación Provisional de Patente Japonesa n° 11-329490 describe que una solución electrolítica no acuosa puede contener un derivado específico de pentafluorobenceno con el fin de mejorar el rendimiento como batería de la batería secundaria de litio, tal como las características de ciclo, la capacidad eléctrica y las características de almacenamiento.

La Patente de los EE.UU. n° 5.626.981 describe que una solución electrolítica no acuosa puede contener carbonato de vinileno para mejorar la estabilidad en almacenamiento de la batería secundaria de litio.

45 La Patente de los EE.UU. n° 6.033.809 describe que una solución electrolítica no acuosa puede contener 1,3-propanosultona y/o 1,4-butanosultona para mejorar el rendimiento como batería, tal como las características de ciclo, la capacidad eléctrica y las características de almacenamiento así como el rendimiento a una baja temperatura.

El documento US 2002/001756 A1 describe una solución electrolítica no acuosa destinada a usarse en una batería secundaria de litio, que comprende un disolvente no acuoso y un electrólito, que contiene, además, de 0,001 a 0,8 % en peso de un derivado de bifenilo (véanse los párrafos [0009] – [0013], [0018] – [0019] y el Ejemplo 10).

5 El documento de Solicitud de Patente Europea 1.304.758 y el documento US 6.927.001 describen unas soluciones electrolíticas no acuosas para baterías secundarias de litio, que comprenden unos disolventes de carbonatos cíclicos y lineales así como carbonato de vinileno y 1,3-propanosultona como aditivos (véanse los párrafos [001] – [0017] y los Ejemplos 16, 20-22, 26-28 + 30-48; desde la columna 2, línea 3 hasta la columna 3 línea 39 y los Ejemplos 1-11).

10 El documento de Solicitud de Patente Japonesa JP 2000 323169 A describe una batería secundaria de litio que comprende una solución de un electrólito no acuoso, en la que una sal de litio está disuelta en un disolvente orgánico y un compuesto de éster de ácido benzoico parcialmente fluorado está contenido como un aditivo.

El documento JP 2000 156243 A describe una batería secundaria con un electrólito no acuoso, que comprende una solución de un electrólito no acuoso que contiene como un aditivo un compuesto basado en un benceno fluorado, un compuesto basado en un bifenilo, un compuesto de naftaleno o cumarina.

15 El documento JP 11 329 496 A describe una solución electrolítica no acuosa, que comprende un disolvente no acuoso que incluye un compuesto aromático que contiene flúor, que tiene un átomo de flúor y un anillo aromático, y un electrólito.

El documento JP-A-9 050 822 describe una batería secundaria con un electrólito no acuoso, que comprende una solución de un electrólito no acuoso, en la que una sal del electrólito está disuelta en un disolvente no acuoso y un compuesto de benceno sustituido está contenido como un aditivo.

20 Descripción del invento

Problemas que ha de ser resueltos por el invento

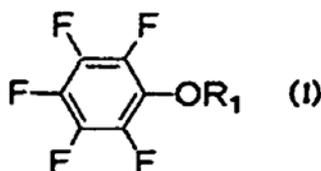
Un objeto del presente invento es el de proporcionar una batería secundaria de litio, que haya sido mejorada en sus características de ciclo durante un largo plazo y se use ventajosamente una solución electrolítica no acuosa para la producción de una batería secundaria de litio mejorada en las características de ciclo.

25 Los autores del presente invento han completado un invento acerca de una batería secundaria de litio mejorada en las características de ciclo. La batería se puede producir añadiendo un compuesto de pentafluorofenilo (es decir, el compuesto representado por la fórmula (I)) tal como metanosulfonato de pentafluorofenilo, a la solución electrolítica no acuosa. Los autores del invento han presentado una Solicitud de Patente (PCT/JP03/02991) para la invención.

30 Los autores del presente invento han estudiado proporcionar una batería secundaria de litio mejorada adicionalmente en las características de ciclo, y han llegado a la presente invención.

Medios para resolver el problema

El presente invento proporciona una solución electrolítica no acuosa que comprende una sal de electrólito en un disolvente no acuoso, en que la solución electrolítica no acuosa contiene además un compuesto de pentafluorofenilo, representado por la fórmula (I), y carbonato de vinileno (VC) y/o 1,3-propanosultona (PS)



35 en que  $R_1$  es un sustituyente seleccionado entre el conjunto que consiste en un grupo alquilcarbonilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxicarbonilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo ariloxicarbonilo que tiene de 7 a 18 átomos de carbono, y un grupo alcanosulfonilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono (particularmente de 1 a 6 átomos de carbono), y por lo menos un átomo de hidrógeno del sustituyente puede estar  
40 sustituido por un átomo de halógeno o un grupo arilo que tiene de 6 a 18 átomos de carbono.

El invento proporciona también una batería secundaria de litio, que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y una solución electrolítica no acuosa que comprende una sal de electrólito en un disolvente no acuoso, en que la solución electrolítica no acuosa contiene además un compuesto de pentafluorofeniloxi representado por la fórmula (I), y carbonato de vinileno y/o 1,3-propanosultona.

## 5 Efecto del invento

El presente invento puede proporcionar una batería secundaria de litio que ha sido mejorada en cuanto al rendimiento como batería, particularmente en las características de ciclo.

Mejor modo de llevar a cabo el invento

10 En el presente invento, una solución electrolítica no acuosa contiene un compuesto de pentafluorofeniloxi, además de carbono de vinileno y/o 1,3-propanosultona. La solución electrolítica no acuosa contiene el compuesto de pentafluorofeniloxi en una proporción que preferiblemente no es menor que 0,01 % en peso, más preferiblemente no es menor que 0,1 % en peso, y de manera sumamente preferible no es menor que 0,3 % en peso. La solución electrolítica no acuosa contiene el compuesto de pentafluorofeniloxi en una proporción que preferiblemente no es mayor que 10 % en peso, más preferiblemente no es mayor que 5 % en peso y de manera sumamente preferible no es mayor que 3 % en peso.

El compuesto representado por la fórmula (I) está contenido en la solución electrolítica no acuosa. Unos Ejemplos del compuesto se describen seguidamente.

20 En la fórmula (I),  $R_1$  puede ser un grupo alquilcarbonilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de los grupos alquilcarbonilo incluyen metilcarbonilo, etilcarbonilo, propilcarbonilo, butilcarbonilo, pentilcarbonilo, hexilcarbonilo, heptilcarbonilo, octilcarbonilo, nonilcarbonilo, decilcarbonilo y dodecilcarbonilo. Los grupos alquilcarbonilo incluyen además unos grupos alquilcarbonilo ramificados, tales como isopropilcarbonilo, terc.-butilcarbonilo y 2-etilhexilcarbonilo. Por lo menos un átomo de hidrógeno del sustituyente puede estar sustituido con un átomo de halógeno o un grupo arilo que tiene de 6 a 18 átomos de carbono. Ejemplos de los grupos alquilcarbonilo sustituidos incluyen trifluorometilcarbonilo, 1,2-dicloroetilcarbonilo, pentafluoroetilcarbonilo, heptafluoropropilcarbonilo y bencilcarbonilo. El grupo alquilcarbonilo puede tener un enlace insaturado, tal como el de metileno ( $CH_2=$ ) o alilo ( $CH_2=CH-CH_2-$ ). Ejemplos de éstos incluyen vinilcarbonilo y 1-metilvinilcarbonilo.

25 Unos ejemplos preferidos de los compuestos de pentafluorofeniloxi que tienen un grupo alquilcarbonilo incluyen acetato de pentafluorofenilo, propionato de pentafluorofenilo, butirato de pentafluorofenilo, trifluoroacetato de pentafluorofenilo, pentafluoropropionato de pentafluorofenilo, acrilato de pentafluorofenilo y metacrilato de pentafluorofenilo.

30  $R_1$  puede ser un grupo alcoxicarbonilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de los grupos alcoxicarbonilo incluyen metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, propoxicarbonilo, butoxicarbonilo, pentiloxicarbonilo, hexiloxicarbonilo, heptiloxicarbonilo, octiloxicarbonilo, noniloxicarbonilo, deciloxicarbonilo y dodeciloxicarbonilo. Los grupos alcoxicarbonilo incluyen además grupos alcoxicarbonilo ramificados, tales como isopropoxicarbonilo, terc.-butoxicarbonilo y 2-etilhexiloxicarbonilo. Por lo menos un átomo de hidrógeno del sustituyente puede estar sustituido por un átomo de halógeno o un grupo arilo que tiene de 6 a 18 átomos de carbono. Ejemplos preferidos de los grupos alcoxicarbonilo sustituidos incluyen 1-cloroetoxicarbonilo, 2-cloroetoxicarbonilo, 2,2,2-trifluoroetoxicarbonilo, 2,2,2-tricloroetoxicarbonilo y benciloxicarbonilo.

35 Ejemplos de los compuestos de pentafluorofeniloxi que tienen un grupo alcoxicarbonilo, incluyen carbonato de metilo y pentafluorofenilo, carbonato de etilo y pentafluorofenilo, carbonato de terc.-butilo y pentafluorofenilo, carbonato de 9-fluorenilmetilo y pentafluorofenilo y carbonato de 2,2,2-trifluoroetilo y pentafluorofenilo.

$R_1$  puede ser un grupo ariloxicarbonilo que tiene de 7 a 18 átomos de carbono. Ejemplos de los grupos ariloxicarbonilo incluyen feniloxicarbonilo y o-, m- o p-toliloxicarbonilo.

40 Ejemplos preferidos de los compuestos de pentafluorofeniloxi que tienen un grupo ariloxicarbonilo incluyen carbonato de fenilo y pentafluorofenilo y carbonato de di-pentafluorofenilo.

45  $R_1$  puede ser un grupo alcanosulfonilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de los grupos alcanosulfonilo incluyen metanosulfonilo, etanosulfonilo, propanosulfonilo, butanosulfonilo, pentanosulfonilo, hexanosulfonilo, heptanosulfonilo, octanosulfonilo, nonanosulfonilo, decanosulfonilo y dodecanosulfonilo. Los grupos alcanosulfonilo incluyen además unos grupos alcanosulfonilo ramificados tales como 2-propanosulfonilo. Por lo menos un átomo de hidrógeno del sustituyente puede estar sustituido por un átomo de halógeno. Ejemplos de los grupos alcanosulfonilo sustituidos incluyen trifluorometanosulfonilo y 2,2,2-trifluoroetanosulfonilo.

Ejemplos preferidos de los compuestos de pentafluorofenilo que tienen un grupo alcanosulfonilo incluyen metanosulfonato de pentafluorofenilo, etanosulfonato de pentafluorofenilo, propanosulfonato de pentafluorofenilo, trifluorometanosulfonato de pentafluorofenilo y 2,2,2-trifluoroetanosulfonato de pentafluorofenilo.

5 En el presente invento, una solución electrolítica no acuosa contiene carbonato de vinileno y/o 1,3-propanosulfona además del compuesto de pentafluorofenilo. La solución electrolítica no acuosa contiene el carbonato de vinileno y/o la 1,3-propanosulfona en una proporción que preferiblemente no es menor que 0,01 % en peso, más preferiblemente no es menor que 0,1 % en peso y de manera sumamente preferible no es menor que 0,5 % en peso. La solución electrolítica no acuosa contiene el carbonato de vinileno y/o la 1,3-propanosulfona en una proporción que preferiblemente no es mayor que 10 % en peso, más preferiblemente no es mayor que 5 % en peso y de  
10 manera sumamente preferible no es mayor que 3 % en peso.

Un disolvente no acuoso se usa en la solución electrolítica no acuosa. Ejemplos del disolvente no acuoso incluyen: carbonatos cíclicos tales como carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de butileno (BC), carbonato de dimetilvinileno (DMVC) y carbonato de vinilileno (VEC); lactonas tales como  $\gamma$ -butirolactona (GBL), y  $\gamma$ -valerolactona y la lactona de la  $\alpha$ -angélica; carbonatos lineales tales como carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de metilo y etilo (MEC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de metilo y propargilo (MPC), carbonato de etilo y propargilo (EPC) y carbonato de dipropargilo (DPC); éteres tales como tetrahidrofurano, 2-metil-tetrahidrofuranol, 1,4-dioxano, 1,2-dietoxietano y 1,2-dibutoxietano; nitrilos tales como acetonitrilo, ésteres lineales tales como propionato de metilo, pivalato de metilo, pivalato de butilo (PAB), pivalato de hexilo y pivalato de octilo; amidas tales como dimetilformamida; y compuestos que tienen el enlace de S=O tales como metanosulfonato de propargilo, sulfito de glicol, sulfito de dipropargilo, sulfito de metilo y propargilo y divinilsulfona.  
15  
20

Los disolventes no acuosos se pueden mezclar. Ejemplos de combinaciones de los disolventes no acuosos incluyen una combinación de un carbonato cíclico y un carbonato lineal, una combinación de un carbonato cíclico y de una lactona, una combinación de un carbonato cíclico, una lactona y un éster lineal, una combinación de un carbonato cíclico, un carbonato lineal y una lactona, una combinación de un carbonato cíclico, un carbonato lineal y un éter, y una combinación de un carbonato cíclico, un carbonato lineal y un éster lineal. Se prefieren la combinación del carbonato cíclico y del carbonato lineal, y la combinación del carbonato cíclico, la lactona y el éster lineal.  
25

El disolvente no acuoso contiene preferiblemente por lo menos un compuesto con un enlace triple además de otro disolvente. Ejemplos de los compuestos con un enlace triple incluyen carbonato de metilo y propargilo (MPC), carbonato de etilo y propargilo (EPC), carbonato de dipropargilo (DPC), oxalato de dipropargilo (DPO), metanosulfonato de propargilo, sulfito de dipropargilo y sulfito de metilo y propargilo. En el caso de que la densidad del material compuesto de electrodo aumente en una batería que tiene una alta capacidad, se puede observar que las características de ciclo son degradadas. El compuesto con un enlace triple se usa preferiblemente además del compuesto de pentafluorofenilo de acuerdo con el presente invento, con el fin de mejorar las características de ciclo.  
30

El disolvente electrolítico no acuoso contiene el compuesto con un enlace triple en una proporción que preferiblemente no es menor que 0,01 % en peso, más preferiblemente no es menor que 0,1 % en peso y de manera sumamente preferible no es menor que 0,5 % en peso. La solución electrolítica no acuosa contiene el compuesto con un enlace triple en una proporción que preferiblemente no es mayor que 10 % en peso, más preferiblemente no es mayor que 5 % en peso y de manera sumamente preferible no es mayor que 3 % en peso.  
35

Una sal de electrólito se usa en el presente invento. Ejemplos de la sal de electrólito incluyen  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$  y  $\text{LiClO}_4$ . Los ejemplos incluyen además unas sales de litio que comprenden un grupo alquilo de cadena lineal, tales como  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ ,  $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ ,  $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ , y sales de litio que comprenden un grupo alquilo cíclico, tales como  $(\text{CF}_2)_2(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ,  $(\text{CF}_2)_3(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ . Una sal de electrólito se puede usar en la solución. Además, se pueden usar en combinación dos o más sales de electrólitos. La concentración de las sales de electrólitos disueltas en el disolvente no acuoso es preferiblemente no menor que 0,3 M, más preferiblemente no menor que 0,5 M, y de manera sumamente preferible no menor que 0,7 M. La concentración es preferiblemente no mayor que 2,5 M, más preferiblemente no mayor que 1,5 M, y de manera sumamente preferible no mayor que 0,9 M.  
40  
45

La solución electrolítica se puede obtener de acuerdo con el invento, por ejemplo mezclando los disolventes no acuosos, disolviendo la sal de electrólito en la mezcla, disolviendo el compuesto de pentafluorofenilo en la solución, y disolviendo el carbonato de vinileno y/o la 1,3-propanosulfona en la solución.  
50

La solución electrolítica no acuosa de acuerdo con el invento puede contener aire o dióxido de carbono para inhibir la generación de un gas causado por la descomposición de la solución electrolítica y para mejorar el rendimiento como batería, tales como las características de ciclo y de almacenamiento.

- Se puede incorporar (disolver) dióxido de carbono o aire en la solución electrolítica no acuosa usada en el presente invento, de acuerdo con un método (1) que consiste en poner en contacto la solución electrolítica no acuosa con aire o un gas que contiene dióxido de carbono para introducir el aire o el gas en la solución, y luego inyectar la solución dentro de la batería, o con un método (2) que consiste en inyectar la solución electrolítica no acuosa dentro de la batería, y luego introducir aire o un gas que contiene dióxido de carbono en la batería, antes o después de haber cerrado herméticamente la batería. Los dos métodos se pueden usar en combinación. La proporción de la humedad contenida en el aire o en el gas que contiene dióxido de carbono es preferiblemente lo más pequeña que sea posible. La proporción de la humedad es reducida de tal manera que el punto de rocío del aire o del gas sea más bajo que  $-40^{\circ}\text{C}$ , y más preferiblemente menor que  $-50^{\circ}\text{C}$ .
- La solución electrolítica no acuosa de acuerdo con el presente invento puede contener además por lo menos un compuesto aromático para impedir que la batería se cargue excesivamente. Ejemplos de los compuestos aromáticos incluyen ciclohexilbenceno, 1-fluoro-2-ciclohexilbenceno, 1-fluoro-3-ciclohexilbenceno, 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno, bifenilo, o-terfenilo, terc.-butilbenceno, 1,3-di-terc.-butilbenceno, 1-fluoro-4-terc.-butilbenceno, terc.-pentilbenceno, un o-terfenilo parcialmente hidrogenado (tal como 1,2-diciclohexilbenceno, 2-fenilbencilohexilo, 1,2-difenilciclohexano y o-ciclohexilbifenilo), un m-terfenilo parcialmente hidrogenado (ejemplos análogos a los ejemplos del o-terfenilo parcialmente hidrogenado) y un p-terfenilo parcialmente hidrogenado (ejemplos que son análogos a los ejemplos del o-terfenilo parcialmente hidrogenado). La solución electrolítica no acuosa contiene el compuesto aromático preferiblemente en una proporción de 0,1 a 5 % en peso.
- La solución electrolítica no acuosa de acuerdo con el presente invento se usa como el material de una batería secundaria, particularmente de una batería secundaria de litio. No hay ninguna limitación específica con respecto a los materiales de la batería secundaria de litio, aparte de la solución electrolítica no acuosa de acuerdo con el presente invento. Los materiales de la batería secundaria de litio convencional se pueden usar en el presente invento.
- Un material del electrodo positivo activo es preferiblemente un óxido complejo de litio con cobalto o níquel. Se puede seleccionar y usar solamente un material como material del electrodo positivo activo. Además, se pueden usar en combinación dos o más materiales del electrodo positivo activo. Ejemplos del óxido de litio complejo incluyen  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  ( $0,01 < x < 1$ ) y  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Los dos o más materiales del electrodo positivo activo se pueden mezclar de una manera apropiada. Ejemplos de las mezclas incluyen una mezcla de  $\text{LiCoO}_2$  con  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , una mezcla de  $\text{LiCoO}_2$  con  $\text{LiNiO}_2$ , y una mezcla de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  con  $\text{LiNiO}_2$ .
- El electrodo positivo se puede formar mezclando el material del electrodo positivo activo con unos materiales conductores tales como negro de acetileno o negro de carbono, y un agente aglutinante para producir un material compuesto del electrodo positivo, revestir un material colector con el material del electrodo positivo, secar el material del electrodo, comprimirlo y moldearlo, y calentarlo a una temperatura de 50 a  $250^{\circ}\text{C}$  durante alrededor de 2 horas bajo una presión reducida. Ejemplos del agente aglutinante incluyen un poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), un poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), un copolímero de estireno y butadieno (SBR), un copolímero de acrilonitrilo y butadieno (NBR), y una carboximetilcelulosa (CMC). Ejemplos del material colector incluyen una hoja de aluminio y un tablero inoxidable con listones.
- Un material capaz de absorber y liberar litio se puede usar como un electrodo negativo. Ejemplos del material incluyen: un material carbonoso tal como carbono térmicamente descompuesto, coque, grafito (p.ej., grafito artificial, grafito natural), un producto de combustión de un compuesto polimérico orgánico, o una fibra de carbono; estaño o un compuesto de estaño, y silicio o un compuesto de silicio. El material carbonoso tiene preferiblemente una distancia ( $d_{002}$ ) entre caras de retículo (002) de 0,340 nm o menos. El material carbonoso es más preferiblemente un grafito que tiene una estructura cristalina grafitica con la distancia ( $d_{002}$ ) situada en el intervalo de 0,335 a 0,340 nm. Se puede seleccionar y usar un solo material como el material del electrodo negativo activo. Además se pueden usar en combinación dos o más materiales del electrodo negativo activo. Un material pulverulento, tal como el de un material carbonoso, se puede usar como un material compuesto del electrodo negativo mezclando el material con un agente aglutinante. Ejemplos del agente aglutinante incluyen un terpolímero de etileno/propileno y dieno (EPM), un poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), un poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), un copolímero de estireno y butadieno (SBR), un copolímero de acrilonitrilo y butadieno (NBR) y una carboximetil-celulosa (CMC). No hay ninguna limitación específica con respecto al método para formar el electrodo negativo. El electrodo negativo se puede producir de la misma manera que en el método antes mencionado para formar el electrodo positivo.
- El efecto obtenido por la adición del compuesto de acuerdo con el presente invento es grande en una batería secundaria de litio que comprende un material compuesto de electrodo con una alta densidad. La capa de material compuesto del electrodo positivo, formada sobre una hoja de aluminio, tiene una densidad que preferiblemente no es menor que  $3,2 \text{ g/cm}^3$ , más preferiblemente no es menor que  $3,3 \text{ g/cm}^3$  y de manera sumamente preferible no es menor que  $3,4 \text{ g/cm}^3$ . Si la densidad del electrodo positivo es de más que  $4,0 \text{ g/cm}^3$ , es difícil producir la batería. La capa de material compuesto del electrodo positivo tiene una densidad que preferiblemente no es mayor que  $4,0 \text{ g/cm}^3$ , más preferiblemente no es mayor que  $3,9 \text{ g/cm}^3$  y de manera sumamente preferible no es mayor que  $3,8 \text{ g/cm}^3$ . La capa de material compuesto del electrodo negativo, formada sobre una hoja de cobre, tiene una densidad

que preferiblemente no es menor que  $1,3 \text{ g/cm}^3$ , más preferiblemente no es menor que  $1,4 \text{ g/cm}^3$  y de manera sumamente preferible no es menor que  $1,5 \text{ g/cm}^3$ . Si la densidad del electrodo negativo es de más que  $2,0 \text{ g/cm}^3$ , es difícil producir la batería. La capa de material compuesto del electrodo negativo tiene una densidad que preferiblemente no es mayor que  $2,0 \text{ g/cm}^3$ , más preferiblemente no es mayor que  $1,9 \text{ g/cm}^3$  y de manera sumamente preferible no es mayor que  $1,8 \text{ g/cm}^3$ .

Si es pequeño el espesor (por un lado del colector) de la capa de electrodo positivo en la batería secundaria de litio de acuerdo con el presente invento, la cantidad del material activo en la capa de material del electrodo es reducida para disminuir la capacidad de la batería. La capa de electrodo positivo tiene un espesor que preferiblemente no es menor que  $30 \text{ }\mu\text{m}$  y más preferiblemente no es menor que  $50 \text{ }\mu\text{m}$ . Si es grande el espesor de la capa de electrodo positivo, las características de ciclo o las características de régimen o velocidad son degradadas desfavorablemente. La capa de electrodo positivo tiene un espesor que preferiblemente no es mayor que  $120 \text{ }\mu\text{m}$  y más preferiblemente no es mayor que  $100 \text{ }\mu\text{m}$ .

Si es pequeño el espesor (por un lado del colector) de la capa de electrodo negativo, la cantidad de un material activo en la capa de un material del electrodo es reducida para disminuir la capacidad de la batería. La capa de electrodo negativo tiene un espesor que preferiblemente no es menor que  $1 \text{ }\mu\text{m}$  y más preferiblemente no es menor que  $3 \text{ }\mu\text{m}$ . Si es grande el espesor de la capa de electrodo negativo, las características de ciclo o las características de régimen o velocidad son degradadas desfavorablemente. La capa de electrodo positivo tiene un espesor que preferiblemente no es mayor que  $100 \text{ }\mu\text{m}$  y más preferiblemente no es mayor que  $70 \text{ }\mu\text{m}$ .

No hay ninguna limitación específica con respecto a la estructura de la batería secundaria de litio. Ejemplos de la estructura incluyen una batería con forma de moneda, una batería cilíndrica, y una batería con forma de cuadrado. La batería con forma de moneda comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un elemento separador de una única capa o de múltiples capas. La batería cilíndrica o con forma de cuadrado comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador laminado. Se puede usar un separador conocido tal como un material de poros diminutos de una poliolefina, una tela y una tela no tejida.

La batería secundaria de litio de acuerdo con el presente invento muestra excelentes características de ciclo para un largo plazo incluso si el voltaje de terminación del proceso de carga es más alto tal como de  $4,2 \text{ V}$ . La batería muestra además unas excelentes características de ciclo incluso si el voltaje de terminación del proceso de carga es más alto que  $4,3 \text{ V}$ . El voltaje de terminación del proceso de descarga puede ser de  $2,5 \text{ V}$  o más, y adicionalmente puede ser de  $2,8 \text{ V}$  o más. No hay ninguna limitación específica con respecto al nivel de la corriente eléctrica. La batería es descargada generalmente con una corriente eléctrica constante de  $0,1$  a  $3 \text{ C}$ . La batería secundaria de litio de acuerdo con el presente invento puede ser cargada y descargada a una temperatura situada en un amplio intervalo de desde  $-40^\circ\text{C}$  hasta  $100^\circ\text{C}$ . La batería es cargada y descargada preferiblemente a una temperatura de  $0^\circ\text{C}$  hasta  $80^\circ\text{C}$ .

Una válvula de seguridad puede ser unida a una placa de cierre hermético para evitar que la batería secundaria de litio aumente la presión interna. Una parte de la batería, tal como una celda de batería (bote) o una empaquetadura se puede cortar para impedir un aumento de la presión. Al menos uno o varios accesorios de seguridad convencionales (por ejemplo dispositivos que impiden una sobrecorriente, tales como un fusible, un elemento bimetálico y un dispositivo PTC) se unen preferiblemente con la batería.

Dos o más baterías secundarias de litio de acuerdo con el presente invento se pueden colocar en un envase para baterías mientras que se disponen las baterías en serie y/o en paralelo. Un circuito de seguridad (que tiene las funciones de vigilar las condiciones, tales como el voltaje, la temperatura y la corriente eléctrica en cada una de las baterías o en las baterías combinadas, y desconectar la corriente eléctrica) se pueden unir con el envase para baterías, además de un accesorio de seguridad tal como un elemento PTC, un fusible térmico, un fusible y un disyuntor de corriente eléctrica.

#### 45 Ejemplos

El presente invento se describe haciendo referencia a los siguientes Ejemplos y Ejemplos de comparación.

##### [Ejemplo 1]

(Producción de una solución electrolítica no acuosa)

Se produjo un disolvente no acuoso de EC:PC:MEC que tiene una relación de volúmenes de 30:5:65. Se disolvió  $\text{LiPF}_6$  (sal de electrolito) en el disolvente con el fin de producir una solución electrolítica no acuosa  $0,9 \text{ M}$ . Se añadieron a la solución electrolítica no acuosa  $0,5 \%$  en peso de metanosulfonato de pentafluorofenilo y  $5 \%$  en peso de carbonato de vinileno. El porcentaje se expresó basándose en la solución electrolítica no acuosa.

(Producción de una batería secundaria de litio y medición del rendimiento como batería)

Se mezclaron 90 % en peso de  $\text{LiCoO}_2$  (material del electrodo positivo activo), 5 % en peso de negro de acetileno (material conductor) y 5 % en peso de un poli(fluoruro de vinilideno) (agente aglutinante). Se añadió 1-metil-2-pirrolidona (disolvente) a la mezcla. Una de las superficies de la hoja de aluminio fue revestida con la resultante solución. La mezcla fue secada, moldeada bajo presión y calentada para formar un electrodo positivo.

5 Se mezclaron 95 % en peso de un grafito artificial (material del electrodo negativo) que tenía una estructura cristalina grafitica con una distancia ( $d_{002}$ ) de 0,335 nm entre caras de retículo (002), y 5 % en peso de un poli(fluoruro de vinilideno) (agente aglutinante). Se añadió a la mezcla 1-metil-2-pirrolidona (disolvente). Una de las superficies de la hoja de cobre fue revestida con la resultante solución. La mezcla fue secada, moldeada bajo presión y calentada para formar un electrodo negativo.

10 Se produjo una batería usando un separador que comprendía una película de polipropileno microporoso. La solución electrolítica no acuosa fue vertida dentro de la batería. Se introdujo dióxido de carbono que tenía el punto de rocío de  $-60^\circ\text{C}$  dentro de la batería, para producir una batería cilíndrica que tenía el tamaño 18650 (diámetro 18 mm, altura: 65 mm). Una lumbrera de liberación de la presión y un disyuntor de corriente interior (un elemento PTC) se unieron con la batería. La capa de la composición del electrodo positivo tiene una densidad de  $3,6 \text{ g/cm}^3$  y la capa de la composición del electrodo negativo tiene una densidad de  $1,7 \text{ g/cm}^3$ . La capa de electrodo positivo tiene un espesor de  $60 \mu\text{m}$  (por un lado del colector) y la capa de electrodo negativo tiene un espesor de  $60 \mu\text{m}$  (por un lado del colector).

La batería fue cargada con una corriente eléctrica constante de 2,2 A (1 C) a una temperatura ordinaria ( $20^\circ\text{C}$ ) para llegar a 4,2 V. La batería fue cargada adicionalmente bajo el voltaje constante durante 3 horas en total para alcanzar el voltaje terminal de 4,2 V. La batería fue descargada bajo la corriente constante de 2,2 A (1 C) para alcanzar el voltaje terminal de 2,8 V. El ciclo de carga y descarga se repitió. La capacidad inicial de descarga era esencialmente la misma que la del Ejemplo de comparación 1 (que usa 0,9 M de  $\text{LiPF}_6 - \text{EC:PC:MEC}$  (relación de volúmenes) = 30:5:65 como la solución electrolítica no acuosa a la que no se le había añadido metanosulfonato de pentafluorofenilo). El rendimiento como batería se midió después de 200 ciclos. La retención de la capacidad de descarga en relación con la capacidad de descarga inicial (como 100 %) era de 84,9 %. Las condiciones para la producción de la batería 18650 y el rendimiento como batería de la misma se exponen en la Tabla 1.

#### [Ejemplo 2]

Se produjeron una solución electrolítica y una batería 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadieron a la solución electrolítica no acuosa 1 % en peso de metanosulfonato de pentafluorofenilo y 2 % en peso de carbonato de vinileno. El rendimiento como batería se midió después de 200 ciclos. La retención de la capacidad de descarga en relación con la capacidad de descarga inicial era de 85,1 %. Las condiciones para la producción de la batería y el rendimiento como batería de la misma se exponen en la Tabla 1.

#### [Ejemplo 3]

Se produjeron una solución electrolítica y una batería 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadieron a la solución electrolítica no acuosa 1 % en peso de metanosulfonato de pentafluorofenilo, 2 % en peso de carbonato de vinileno y 0,5 % en peso de oxalato de dipropargilo. El rendimiento como batería se midió después de 200 ciclos. La retención de la capacidad de descarga en relación con la capacidad de descarga inicial era de 86,6 %. Las condiciones para la producción de la batería y el rendimiento como batería de la misma se exponen en la Tabla 1.

#### [Ejemplo 4]

Se produjeron una solución electrolítica y una batería 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadieron a la solución electrolítica no acuosa 5 % en peso de metanosulfonato de pentafluorofenilo y 1 % en peso de carbonato de vinileno. El rendimiento como batería se midió después de 200 ciclos. La retención de la capacidad de descarga en relación con la capacidad de descarga inicial era de 85,5 %. Las condiciones para la producción de la batería y el rendimiento como batería de la misma se exponen en la Tabla 1.

#### [Ejemplo 5]

Se produjeron una solución electrolítica y una batería 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadieron a la solución electrolítica no acuosa 1 % en peso de acetato de pentafluorofenilo y 2 % en peso de la solución electrolítica no acuosa. El rendimiento como batería se midió después de 200 ciclos. La retención de la capacidad de descarga en relación con la capacidad de descarga inicial era de 84,9 %. Las condiciones para la producción de la batería y el rendimiento como batería de la misma se exponen en la Tabla 1.

#### [Ejemplo 6]

Se produjeron una solución electrolítica y una batería 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadieron a la solución electrolítica no acuosa 1 % en peso de carbonato de metilo y pentafluorofenilo y 2 % en peso de carbonato de vinileno. El rendimiento como batería se midió después de 200 ciclos. La retención de la capacidad de descarga en relación con la capacidad de descarga inicial era de 84,5 %. Las condiciones para la producción de la batería y el rendimiento como batería de la misma se exponen en la Tabla 1.

## [Ejemplo 7]

Se produjeron una solución electrolítica y una batería 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadieron a la solución electrolítica no acuosa 1 % en peso de metanosulfonato de pentafluorofenilo, 1 % en peso de carbonato de vinileno y 1 % en peso de 1,3-propanosulfona (PS). El rendimiento como batería se midió después de 200 ciclos. La retención de la capacidad de descarga en relación con la capacidad de descarga inicial era de 87,0 %. Las condiciones para la producción de la batería y el rendimiento como batería de la misma se exponen en la Tabla 1.

## [Ejemplo 8]

Se produjeron una solución electrolítica y una batería 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadieron a la solución electrolítica no acuosa 1 % en peso de metanosulfonato de pentafluorofenilo, 1 % en peso de carbonato de vinileno, 1 % en peso de 1,3-propanosulfona, 1 % en peso de ciclohexilbenceno y 1 % en peso de 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno. El rendimiento como batería se midió después de 200 ciclos. La retención de la capacidad de descarga en relación con la capacidad de descarga inicial era de 86,8 %. Las condiciones para la producción de la batería y el rendimiento como batería de la misma se exponen en la Tabla 1.

## [Ejemplo 9]

Se produjeron una solución electrolítica y una batería 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadieron a la solución electrolítica no acuosa 1 % en peso de metanosulfonato de pentafluorofenilo, 1 % en peso de carbonato de vinileno, 1 % en peso de 1,3-propanosulfona, 1 % en peso de ciclohexilbenceno y 1 % en peso de terc.-pentilbenceno. El rendimiento como batería se midió después de 200 ciclos. La retención de la capacidad de descarga en relación con la capacidad de descarga inicial era de 86,7 %. Las condiciones para la producción de la batería y el rendimiento como batería de la misma se exponen en la Tabla 1.

## [Ejemplo 10]

Se produjeron una solución electrolítica y una batería 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  como el material del electrodo positivo activo en el lugar de  $\text{LiCoO}_2$ , se usó EC/DEC (relación de volúmenes: 30/70) como el disolvente no acuoso y se añadieron a la solución electrolítica no acuosa 1 % en peso de metanosulfonato de pentafluorofenilo y 2 % en peso de 1,3-propanosulfona. El rendimiento como batería se midió después de 200 ciclos. La retención de la capacidad de descarga en relación con la capacidad de descarga inicial era de 81,2 %. Las condiciones para la producción de la batería y el rendimiento como batería de la misma se exponen en la Tabla 1.

## [Ejemplo de referencia 1]

Se produjo un disolvente no acuoso de EC:PC:MEC que tenía una relación de volúmenes de 30:5:65. Se disolvió  $\text{LiPF}_6$  (sal de electrólito) en el disolvente para producir una solución electrolítica no acuosa 0,9 M. Se añadió a la solución electrolítica no acuosa 2 % en peso de metanosulfonato de pentafluorofenilo. No se añadieron ni carbonato de vinileno ni 1,3-propanosulfona.

Una batería 18650 se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó la solución electrolítica no acuosa producida. El rendimiento como batería se midió después de 200 ciclos. La retención de la capacidad de descarga en relación con la capacidad de descarga inicial era de 67,3 %. Las condiciones para la producción de la batería y el rendimiento como batería de la misma se exponen en la Tabla 1.

## [Ejemplo de comparación 1]

Se produjo un disolvente no acuoso de EC:PC:MEC que tenía una relación de volúmenes de 30:5:65. Se disolvió  $\text{LiPF}_6$  (sal de electrólito) en el disolvente para producir una solución electrolítica no acuosa 0,9 M. Se añadió a la solución electrolítica no acuosa 2 % en peso de carbonato de vinileno.

Una batería 18650 se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó la solución electrolítica no acuosa producida. El rendimiento como batería se midió después de 200 ciclos. La retención de la capacidad de descarga en relación con la capacidad de descarga inicial era de 68,9 %. Las condiciones para la producción de la batería y el rendimiento como batería de la misma se exponen en la Tabla 1.

## [Ejemplo de comparación 2]

Se produjo un disolvente no acuoso de EC:PC:MEC que tenía una relación de volúmenes de 30:5:65. Se disolvió  $\text{LiPF}_6$  (sal de electrólito) en el disolvente para producir una solución electrolítica no acuosa 0,9 M. Se añadió a la solución electrolítica no acuosa 2 % en peso de 1,3-propanosulfona.

Una batería 18650 se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó la solución electrolítica no acuosa producida. El rendimiento como batería se midió después de 200 ciclos. La retención de la capacidad de descarga en relación con la capacidad de descarga inicial era de 66,9 %. Las condiciones para la producción de la batería y el rendimiento como batería de la misma se exponen en la Tabla 1.

[Ejemplo de comparación 3]

Se produjo un disolvente no acuoso de EC:PC:MEC que tenía una relación de volúmenes de 30:5:65. Se disolvió  $\text{LiPF}_6$  (sal de electrólito) en el disolvente para producir una solución electrolítica no acuosa 0,9 M. Se añadieron a la solución electrolítica no acuosa 1 % en peso de pentafluoroanisol y 2 % en peso de carbonato de vinileno.

- 5 Una batería 18650 se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó la solución electrolítica no acuosa producida. El rendimiento como batería se midió después de 200 ciclos. La retención de la capacidad de descarga en relación con la capacidad de descarga inicial era de 70,1 %. Las condiciones para la producción de la batería y el rendimiento como batería de la misma se exponen en la Tabla 1.

10

Tabla 1

Ejemplo	Electrodo positivo	Compuesto A (proporción: % en peso)
1	$\text{LiCoO}_2$	Metanosulfonato de pentafluorofenilo (0,5)
2	$\text{LiCoO}_2$	Metanosulfonato de pentafluorofenilo (1)
3	$\text{LiCoO}_2$	Metanosulfonato de pentafluoro fenilo (1) oxalato de dipropargilo (0,5)
4	$\text{LiCoO}_2$	Metanosulfonato de pentafluorofenilo (5)
5	$\text{LiCoO}_2$	Acetato de pentafluorofenilo (1)
6	$\text{LiCoO}_2$	Carbonato de metilo y pentafluorofenilo (1)
7	$\text{LiCoO}_2$	Metanosulfonato de pentafluorofenilo (1)
8	$\text{LiCoO}_2$	Metanosulfonato de pentafluorofenilo (1)
9	$\text{LiCoO}_2$	Metanosulfonato de pentafluorofenilo (1)
10	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	Metanosulfonato de pentafluorofenilo (1)
Ejemplo de referencia	Electrodo positivo	Compuesto A (cantidad: % en peso)
1	$\text{LiCoO}_2$	Metanosulfonato de pentafluorofenilo (2)
Ejemplo de comparación	Electrodo positivo	Compuesto A (cantidad: % en peso)
1	$\text{LiCoO}_2$	Ninguno
2	$\text{LiCoO}_2$	Ninguno
3	$\text{LiCoO}_2$	Pentafluoroanisol (1)

TABLA 1 (continúa)

Ejemplo	Proporción de VC	Proporción de PS	Composición de la solución electrolítica (relación de volúmenes)
1	5 % en peso	0 % en peso	0,9 M de $\text{LiPF}_6$ (EC/PC/MEC=30/5/65)
2	2 % en peso	0 % en peso	0,9 M de $\text{LiPF}_6$ (EC/PC/MEC=30/5/65)
3	2 % en peso	0 % en peso	0,9 M de $\text{LiPF}_6$ (EC/PC/MEC=30/5/65)
4	1 % en peso	0 % en peso	0,9 M de $\text{LiPF}_6$ (EC/PC/MEC=30/5/65)
5	2 % en peso	0 % en peso	0,9 M de $\text{LiPF}_6$ (EC/PC/MEC=30/5/65)
6	2 % en peso	0 % en peso	0,9 M de $\text{LiPF}_6$ (EC/PC/MEC=30/5/65)
7	1 % en peso	1 % en peso	0,9 M de $\text{LiPF}_6$ (EC/PC/MEC=30/5/65)
8	1 % en peso	1 % en peso	0,9 M de $\text{LiPF}_6$ (EC/PC/MEC=30/5/65)
9	1 % en peso	1 % en peso	0,9 M de $\text{LiPF}_6$ (EC/PC/MEC=30/5/65)
10	0 % en peso	2 % en peso	0,9 M de $\text{LiPF}_6$ (EC/DEC=30/70)
Ejemplo de referencia	Proporción de VP	Proporción de PS	Composición de la solución electrolítica (relación de volúmenes)
1	0 % en peso	0 % en peso	0,9 M de $\text{LiPF}_6$ (EC/PC/MEC=30/5/65)
Ejemplo de comparación	Proporción de VP	Proporción de PS	Composición de la solución electrolítica (relación de volúmenes)
1	2 % en peso	0 % en peso	0,9 M de $\text{LiPF}_6$ (EC/PC/MEC=30/5/65)
2	0 % en peso	2 % en peso	0,9 M de $\text{LiPF}_6$ (EC/PC/MEC=30/5/65)
3	2 % en peso	0 % en peso	0,9 M de $\text{LiPF}_6$ (EC/PC/MEC=30/5/65)

15

TABLA 1 (continúa)

Ejemplo	Compuesto B (proporción: % en peso)	Capacidad de descarga inicial	Retención de la capacidad de descarga
1	Ninguno	1,00	84,9
2	Ninguno	1,01	85,1
3	Ninguno	1,01	86,6
4	Ninguno	1,01	85,5
5	Ninguno	1,00	84,9
6	Ninguno	1,00	84,5
7	Ninguno	1,01	87,0
8	Ciclohexilbenceno (1) 1-F-4-ciclohexilbenceno (1)	1,01	86,8
9	Ciclohexilbenceno (1) Terc.-pentilbenceno (1)	1,01	86,7
10	Ninguno	0,87	81,2
Ejemplo de referencia	Compuesto B (proporción: % en peso)	Capacidad de descarga inicial	Retención de la capacidad de descarga
1	Ninguno	1,00	67,3
Ejemplo de comparación	Compuesto B (proporción: % en peso)	Capacidad de descarga inicial	Retención de la capacidad de descarga
1	Ninguno	1	68,9
2	Ninguno	1,00	66,9
3	Ninguno	1,00	70,1

(Observaciones)

- 5 1-F-4-ciclohexilbenceno: 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno  
capacidad de descarga inicial: valor relativo  
retención de la capacidad de descarga: después de 200 ciclos

[Ejemplo 11]

- 10 Se produjo un disolvente no acuoso de EC:GBL:pivalato de butilo (PAB) que tenía una relación de volúmenes de 20:75:5. Se disolvieron 0,9 M de  $\text{LiPF}_6$  y 0,1 M de  $\text{LiBF}_4$  en el disolvente para producir una solución electrolítica no acuosa. Se añadieron a la solución electrolítica no acuosa 1 % en peso de metanosulfonato de pentafluorofenilo y 3 % en peso de carbonato de vinileno.

- 15 Una batería 18650 se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó la solución electrolítica no acuosa producida. El rendimiento como batería se midió después de 100 ciclos. La retención de la capacidad de descarga en relación con la capacidad de descarga inicial era de 80,2 %. Las condiciones para la producción de la batería y el rendimiento como batería de la misma se exponen en la Tabla 2.

[Ejemplo 12]

- 20 Se produjo un disolvente no acuoso de EC:GBL:PAB que tenía una relación de volúmenes de 20:75:5. Se disolvieron 0,9 M de  $\text{LiPF}_6$  y 0,1 M de  $\text{LiBF}_4$  en el disolvente para producir una solución electrolítica no acuosa. Se añadieron a la solución electrolítica no acuosa 1 % en peso de metanosulfonato de pentafluorofenilo, 3 % en peso de carbonato de vinileno y 0,5 % en peso de 1,3-propanosulfona.

- 25 Una batería 18650 se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó la solución electrolítica no acuosa producida. El rendimiento como batería se midió después de 100 ciclos. La retención de la capacidad de descarga en relación con la capacidad de descarga inicial era de 81,3 %. Las condiciones para la producción de la batería y el rendimiento como batería de la misma se exponen en la Tabla 2.

[Ejemplo de comparación 4]

- 30 Se produjo un disolvente no acuoso de EC:GBL:PAB que tenía una relación de volúmenes de 20:75:5. Se disolvieron 0,9 M de  $\text{LiPF}_6$  y 0,1 M de  $\text{LiBF}_4$  en el disolvente para producir una solución electrolítica no acuosa. Se añadió a la solución electrolítica no acuosa 3 % en peso de carbonato de vinileno.

Una batería 18650 se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó la solución electrolítica no acuosa producida. El rendimiento como batería se midió después de 100 ciclos. La retención de la capacidad de descarga en relación con la capacidad de descarga inicial era de 30,7 %. Las condiciones para la producción de la batería y el rendimiento como batería de la misma se exponen en la Tabla 2.

35

TABLA 2

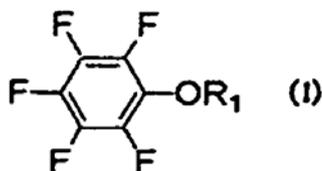
Ejemplo	Electrodo positivo	Proporción del compuesto*	Proporción de VP	Proporción de PS	Capacidad de descarga inicial	Retención de la capacidad de descarga
11	LiCoO <sub>2</sub>	1 % en peso	3 % en peso	0 % en peso	1,00	80,2
12	LiCoO <sub>2</sub>	1 % en peso	3 % en peso	0,5 % en peso	1,00	81,3
Ejemplo de comparación	Electrodo positivo	Proporción del compuesto*	Proporción de VP	Proporción de PS	Capacidad de descarga inicial	Retención de la capacidad de descarga
4	LiCoO <sub>2</sub>	0 % en peso	3 % en peso	0 % en peso	1,00	30,7

(Observaciones)

- 5 Composición de la solución electrolítica (relación de volúmenes) usada en los Ejemplos 11, 12 y en el Ejemplo comparación 4: 1 M de LiPF<sub>6</sub>/LiBF<sub>4</sub> = 9/1 (EC/GBL/PAB = 20/75/5)  
 compuesto\*: metanosulfonato de pentafluorofenilo  
 capacidad de descarga inicial: valor relativo  
 retención de la capacidad de descarga: después de 100 ciclos.
- 10 El presente invento no está limitado a los Ejemplos antes descritos. Las más diversas combinaciones pueden ser posibles de acuerdo con el invento. Particularmente, las combinaciones de disolventes no pueden ser limitadas a los Ejemplos. Además, el presente invento se puede aplicar a una batería con forma cilíndrica o cuadrada, mientras que los Ejemplos se refieren a la batería 18650.

## REIVINDICACIONES

1. Una solución electrolítica no acuosa que comprende una sal de electrólito en un disolvente no acuoso, en que la solución electrolítica no acuosa contiene además un compuesto de pentafluorofeniloxi representado por la fórmula (I), y carbonato de vinileno y/o 1,3-propanosultona:



5

en la que  $R_1$  es un sustituyente seleccionado entre el conjunto que consiste en un grupo alquilcarbonilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxicarbonilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo ariloxicarbonilo que tiene de 7 a 18 átomos de carbono y un grupo alcanosulfonilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y por lo menos un átomo de hidrógeno del sustituyente puede estar sustituido por un átomo de halógeno o un grupo arilo que tiene de 6 a 18 átomos de carbono.

10

2. La solución electrolítica no acuosa de la reivindicación 1, en la que  $R_1$  en la fórmula (I) es un grupo alcanosulfonilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

3. La solución electrolítica no acuosa de la reivindicación 1, en la que  $R_1$  en la fórmula (I) es un grupo alcanosulfonilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

15

4. La solución electrolítica no acuosa de la reivindicación 1, en la que  $R_1$  en la fórmula (I) es metanosulfonilo.

5. La solución electrolítica no acuosa de la reivindicación 1, en la que la solución contiene el compuesto de pentafluorofeniloxi representado por la fórmula (I) en una proporción de 0,01 a 10 % en peso.

6. La solución electrolítica no acuosa de la reivindicación 1, en la que la solución contiene el compuesto de pentafluorofeniloxi representado por la fórmula (I) en una proporción de 0,1 a 5 % en peso.

20

7. La solución electrolítica no acuosa de la reivindicación 1, en la que la solución contiene el carbonato de vinileno y/o la 1,3-propanosultona en una proporción de 0,01 a 10 % en peso.

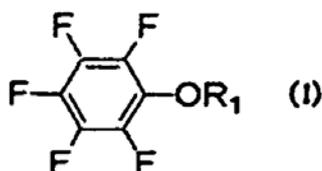
8. La solución electrolítica no acuosa de la reivindicación 1, en la que la solución contiene el carbonato de vinileno y/o la 1,3-propanosultona en una proporción de 0,1 a 5 % en peso.

25

9. La solución electrolítica no acuosa de la reivindicación 1, en la que la solución contiene además por lo menos un compuesto seleccionado entre el conjunto que consiste en ciclohexilbenceno, 1-fluoro-2-ciclohexilbenceno, 1-fluoro-3-ciclohexilbenceno, 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno, bifenilo, o-terfenilo, terc.-butilbenceno, 1-fluoro-4-terc.-butilbenceno, terc.-pentilbenceno, un o-terfenilo parcialmente hidrogenado, un m-terfenilo parcialmente hidrogenado y un p-terfenilo parcialmente hidrogenado.

30

10. Una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y una solución electrolítica no acuosa que comprende una sal de electrólito en un disolvente no acuoso, en la que la solución electrolítica no acuosa contiene además un compuesto de pentafluorofeniloxi representado por la fórmula (I) y carbonato de vinileno y/o 1,3-propanosultona:



5 en la que  $R_1$  es un sustituyente seleccionado entre el conjunto que consiste en un grupo alquilcarbonilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxicarbonilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo ariloxicarbonilo que tiene de 7 a 18 átomos de carbono y un grupo alcanosulfonilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y por lo menos un átomo de hidrógeno del sustituyente puede estar sustituido por un átomo de halógeno o un grupo arilo que tiene de 6 a 18 átomos de carbono.