



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 260**

51 Int. Cl.:
H01M 6/16 (2006.01)
H01M 4/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06749551 .5**
96 Fecha de presentación : **10.04.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1875540**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.01.2008**

54 Título: **Disolución electrolítica no acuosa.**

30 Prioridad: **25.04.2005 US 113823**
25.04.2005 US 113966
03.08.2005 US 196782

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.05.2011

73 Titular/es: **NOVOLYTE TECHNOLOGIES Inc.**
111 West Irene Road
Zachary, Louisiana 70791, US

72 Inventor/es: **Xu, Wu;**
Deng, Zhongyi;
Bolomey, Pascal y
Zhang, Yali

74 Agente: **Urizar Anasagasti, Jesús María**

ES 2 359 260 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 electrolítica no acuosa.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

5 La presente solicitud reivindica prioridad frente a los documentos de propiedad co-pendientes generalizados EE.UU. N° Serie 11/113.823 titulada "NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION"; EE.UU. N° Serie 11/113.966 titulada "NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION WITH MIXED SALTS", ambas expedidas el 25 de abril de 2005, y EE.UU. N° Serie 11/196.782 titulada "NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION", expedida el 3 de agosto de 2005. Todas ellas se incorporan en su totalidad en el presente documento a modo de referencia.

1. Campo de la invención

10 La presente invención se refiere al campo de las disoluciones electrolíticas no acuosas y a baterías secundarias que emplean dichas disoluciones. Más particularmente, la presente invención pertenece a disoluciones electrolíticas no acuosas que comprenden (a) un o más disolventes; (b) una o más sales iónicas; y (c) uno o más aditivos. La presente invención pertenece a baterías secundarias que comprenden dichas disoluciones electrolíticas no acuosas y en particular a métodos para preparar disoluciones electrolíticas no acuosas con un aditivo de sal para su uso en
15 baterías recargables de litio y de ion de litio.

2. Descripción de la técnica anterior

El aspecto de seguridad resulta importante para todas las baterías, incluso en condiciones normales y de manera más importante en condiciones de servicio extremas. La seguridad constituye un factor principal para las baterías de elevada densidad energética tales como las baterías de ion de litio, ya que son más sensibles a determinados tipos
20 de abuso, en particular, abuso por sobre-carga en el que se excede el voltaje normal de operación durante la recarga. Durante la sobre-carga, se extrae una cantidad excesiva de litio (es decir, tiene lugar un mayor desintercalado del que se precisa para transferir carga dentro de los parámetros normales de operación de la batería) del cátodo con la correspondiente inserción o incluso recubrimiento electrolítico de litio en el ánodo. Esto puede hacer que ambos electrodos sean menos estables térmicamente. La sobre-carga también da lugar a un calentamiento de la batería debido a se disipa una gran cantidad de la energía de entrada en lugar de ser
25 almacenada. La disminución de estabilidad térmica junto con el calentamiento de la batería pueden conducir a una inestabilidad térmica y a la explosión o inflamación debida a sobre-carga, especialmente porque los disolventes de carbonato empleados en el electrolito son inflamables.

Muchos fabricantes de baterías de ion de litio han incorporado dispositivos de seguridad adicionales como medida
30 de protección mayor frente a la sobre-carga. Las válvulas de seguridad de presión o los dispositivos de desconexión activada de presión se emplean comúnmente en las baterías, especialmente en las células cilíndricas. Se mantiene la presión interna de la batería por debajo del valor pre-determinado del rango de condiciones normales de operación. No obstante, cuando la presión interna supera el valor pre-determinado debido a que los aditivos se descomponen y producen un exceso de gas, el exceso de presión activa las válvulas de seguridad de presión,
35 desconectando de este modo la batería.

Un enfoque convencional para la protección frente a la sobre-carga ha sido la utilización de determinados compuestos aromáticos como aditivos. Por ejemplo, la patente de EE.UU. 6.033.797 de Mao y col., describe la utilización de bifenilo para evitar el abuso por sobre-carga y la patente de EE.UU. 6.045.945 de Hamamoto y col., describe la utilización de compuestos aromáticos que incluyen ciclohexilbenceno para evitar el abuso por sobre-carga. Ambas patentes se incorporan en la presente memoria a modo de referencia. No obstante, los aditivos de compuestos aromáticos presentan determinados efectos negativos sobre el rendimiento de la batería, por ejemplo aumentan la resistencia de la batería. Dichos aditivos también pueden afectar al ciclo de vida y a la capacidad de la batería. Para garantizar que la batería se desconecte cuando exceda el voltaje normal de operación, resulta frecuente aumentar la concentración de aditivo de prevención de la sobre-carga, especialmente en las células de elevada densidad energética. En ocasiones, la concentración de bifenilo y/o ciclohexilbenceno puede ser de hasta 5%. En presencia de dicha concentración tan elevada de aditivo otros parámetros de rendimiento, tales como capacidad y/o ciclo de vida, pueden verse negativamente afectados. Con el fin de compensar los efectos negativos de dichos aditivos, se han añadido determinados compuestos de vinilo, tales como carbonato de vinilo (VC) y carbonato de vinilileno (VEC), a las disoluciones electrolíticas con el fin de contribuir a la generación de una buena
40 capa de SEI sobre el ánodo para mejorar el ciclo de vida de la batería. No obstante, la cantidad de estos aditivos de vinilo debería ser usada únicamente en forma de porcentajes varios, ya que en cantidades superiores dichos aditivos comienzan a experimentar descomposición en el cátodo, lo que puede suponer un efecto negativo sobre el rendimiento de la batería. Además, VC es muy costoso. Su adición aumenta considerablemente el coste del electrolito, y con ello de la batería. Por ello, existe margen de mejora a la hora de escoger el aditivo de protección
45 frente a sobre-carga para su uso en baterías secundarias.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

En los últimos años, el bis(oxalato)borato litio (LiBOB) ha sido sometido a profundo estudio. Se ha comprobado que

las disoluciones electrolíticas de LiBOB y de carbonato de propileno (PC) de los sistemas de de batería de ion de litio muestran muy buen rendimiento celular debido a que LiBOB genera un buen SEI sobre los ánodos de grafito. Los inventores han descubierto en el presente documento que la utilización de LiBOB como aditivo en disoluciones electrolíticas (por ejemplo, disoluciones de LiPF₆-EC-PC, disoluciones de LiBF₄, etc) mejora el rendimiento de la batería por varios motivos. Además, se mejora el rendimiento a baja temperatura ya que, mediante la adición de PC que tiene elevada polaridad, se rebaja la temperatura eutéctica del sistema de EC-PC hasta valores similares a los de PC. La presente invención proporciona un método para evitar la sobre-carga de baterías de litio o de ion de litio y una batería recargable que emplea dicho método.

Sales apropiadas de electrolito de litio incluyen LiPF₆, LiBF₄ y otras, mientras que disolventes típicos incluyen, sin limitación, carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de etilmetilo (EMC), γ -butirolactona (GBL), butirato de metilo (MB), acetato de propilo (PA), fosfato de trimetilo (TMP), fosfato de trifenilo (TPP) y sus combinaciones. Se ha comprobado que la utilización de LiBOB como aditivo en disoluciones electrolíticas resulta útil para evitar la sobre-carga de las baterías secundarias.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Las siguiente realizaciones describen el modo preferido contemplado en la actualidad para llevar a cabo la invención y no pretende describir todas las posibles variaciones y modificaciones que concuerdan con el espíritu y la finalidad de la invención. Estas y otras características y ventajas de la presente invención resultarán evidentes para los expertos en la técnica, una vez considerada la siguiente descripción detallada que se refiere a realizaciones tanto preferidas como alternativas de la presente invención.

Es posible disminuir de forma significativa la concentración de los aditivos tradicionales de protección frente a la sobre-carga mediante la elección apropiada de los compuestos estimuladores a incluir junto con los aditivos aromáticos. Bis(oxalato)borato de litio es un excelente aditivo para conseguir un ciclo de vida largo y una elevada capacidad de retención. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se piensa que, a un voltaje de alrededor de 4,5V, LiBOB comienza a descomponerse y a formar gases (principalmente CO₂ y CO) y un revestimiento de sales sólidas, que son por un lado insolubles y por otro no conductoras, sobre la superficie del cátodo. Como se ha mencionado anteriormente, los gases formados por medio de la descomposición de LiBOB incrementan la presión interna, lo que provoca la desconexión de las válvulas de seguridad de presión, mejorando de este modo el comportamiento de seguridad de las baterías sometidas a condiciones de abuso de sobre-carga.

La invención proporciona un método para evitar la sobre-carga de una batería de secundaria de litio que comprende proporcionar un disolución electrolítica formada por un disolvente no acuoso, un soluto y un aditivo de sal que se escoge en el grupo formado por sales de ortoborato con formación de quelato y sales de ortofosfato con formación de quelato, un ánodo, un cátodo, y combinar la disolución electrolítica, el ánodo y el cátodo en forma de batería. La invención además proporciona un método para evitar la sobre-carga de una batería secundaria de litio que comprende proporcionar bis(oxalato)borato de litio, una disolución electrolítica no acuosa, un ánodo, un cátodo y una primera sal, con la condición de que el bis(oxalato)borato de litio esté presente en una concentración no superior a 2,0 M (moles por litro), preferentemente no superior a 1,5M.

Soluto. El término soluto abarca una sustancia iónica (sal) empleada en el presente documento para transferir carga entre el ánodo y el cátodo de una batería. Ampliamente, el soluto de la invención comprende una sal de litio. Como soluto, sales útiles en el presente documento incluyen LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiAsF₆, LiTaF₆, LiAlCl₄, Li₂B₁₀Cl₁₀, LiCF₃SO₃, LiN(SO₂C_mF_{2m+1})(SO₂C_nF_{2n+1}) y LiC(SO₂C_kF_{2k+1})(SO₂C_mF_{2m+1})(SO₂C_nF_{2n+1}), en la que k = 1-10, m = 1-10 y n = 1-10, respectivamente; LiN(SO₂C_pF_{2p}SO₂) y LiC(SO₂C_pF_{2p}SO₂)(SO₂C_qF_{2q+1}) en la que p = 1-10 y q = 1-10; LiPF_x(R_F)_{6-x} y LiBF_y(R_F)_{4-y}, en la que R_F representa grupos alquilo C1-C20 perfluorados o grupos aromáticos perfluorados, x = 0-5 e y = 0-3. Se pueden utilizar combinaciones de las sales anteriormente mencionadas. Preferentemente, la concentración de soluto es de 0,4-2,0 M y más preferentemente de 0,7-1,6M. En una realización más preferida, la disolución electrolítica comprende LiPF₆ 1,0M.

Aditivo de sal. El aditivo del presente documento es una sustancia iónica (sal) empleada para contribuir a generar la interfase sólida de electrolito (SEI) sobre la superficie del ánodo para ayudar a proteger la batería cuando ésta se sobre-carga. Ampliamente, el aditivo de sal de la invención comprende sales de ortoboratos con formación de quelato y ortofosfatos con formación de quelato. Los cationes de los aditivos de sal se pueden escoger entre iones de metal alcalino, iones de metal alcalino-térreo, iones de metales de transición y compuestos de onio. En una realización preferida, el aditivo de sal es LiBOB. También se pueden utilizar otros aditivos de sal, en lugar de o además de, LiBOB, por ejemplo, bis(malonato)borato de litio (LiBMB), bis(difluoromalonato)borato de litio (LiDFMB), (malonato oxalato)borato de litio (LiMOB), bis(difluoromalonato oxalato)borato de litio (LiDFMOB), tris(oxalato)fosfato de litio (LiTOP) y tris(difluoromalonato)fosfato de litio (LiTDFMP).

Preferentemente, el aditivo de sal está presente en la disolución electrolítica en una concentración de alrededor de 0,001 M a alrededor de 2M. Más preferentemente, la concentración de aditivo de sal es de alrededor de 0,01 M a alrededor de 1,5 M, incluso más preferentemente de alrededor de 0,01 M a alrededor de 1 M, e incluso más preferentemente de alrededor de 0,01 M a alrededor de 0,7 M. El aditivo de sal preferido es LiBOB.

Disolvente. El disolvente es una sustancia orgánica, no acuosa, aprótica y polar que disuelve el soluto y el aditivo de sal. Se pueden utilizar mezclas de más de un disolvente. De manera general, los disolventes pueden ser carbonatos, carboxilatos, lactonas, fosfatos, compuestos de anillo heterocíclico de cinco o seis miembros y compuestos orgánicos que tienen al menos un grupo C₁-C₄ conectado a un átomo de carbono por medio de un átomo de oxígeno. Las lactonas pueden ser metiladas, etiladas y/o propiladas. De manera general, la disolución electrolítica comprende al menos un soluto disuelto en al menos un disolvente. Disolventes útiles en el presente documento incluyen carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo, carbonato de etilo y metilo, carbonato de metilo y propilo, carbonato de etilo y propilo, tetrahidrofurano, 2-metil tetrahidrofurano, 1,3-dioxolano, 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, 1,2-dibutoxietano, acetonitrilo, dimetilformamida, formiato de metilo, formiato de etilo, formiato de propilo, formiato de butilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo, propionato de butilo, butirato de metilo, butirato de etilo, butirato de propilo, butirato de butilo, γ -butirolactona, 2-metil- γ -butirolactona, 3-metil- γ -butirolactona, 4-metil- γ -butirolactona, β -propiolactona, δ -valerolactona, fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tris(2-cloroetilo), fosfato de tris(2,2,2-trifluoroetilo), fosfato de tripropilo, fosfato de triisopropilo, fosfato de tributilo, fosfato de trihexilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tritolilo y sus combinaciones. También se pueden utilizar otros disolventes siempre y cuando sean no acuosos y apróticos, y capaces de disolver el soluto y el aditivo de sal.

En una realización preferida, se escoge en disolvente en el grupo formado por carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dietilo, γ -butirolactona y sus combinaciones. En otra realización preferida, el disolvente comprende alrededor de 1-50% en peso de carbonato de etileno, alrededor de 1-50% en peso de carbonato de dietilo y alrededor de 1-80% en peso de carbonato de etilo y metilo. En otra realización preferida, el disolvente comprende alrededor de 1-50% en peso de carbonato de etileno, alrededor de 1-50% en peso de carbonato de dietilo y alrededor de 1-80% en peso de γ -butirolactona.

Anodo. El ánodo puede comprender carbono o compuestos de litio. El carbono puede estar en forma de grafito. Se pueden utilizar ánodos de metal de litio. También se contemplan óxidos de metal de litio (LiMMOs) tales como LiMnO₂ y Li₄Ti₅O₁₂. Se pueden utilizar aleaciones de litio con otros metales o con metales de transición (incluyendo metaloides), incluyendo LiAl, LiZn, Li₃Bi, Li₃Cd, Li₃Sb, Li₄Si, Li_{4,4}Pb, Li_{4,4}Sn, LiC₆, Li₃FeN₂, Li_{2,6}Co_{0,4}N, Li_{2,6}Cu_{0,4}N y sus combinaciones. El ánodo puede además comprender un material adicional tal como un óxido de metal que incluye Sn, SnO₂, GeO, GeO₂, In₂O, In₂O₃, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Ag₂O, AgO, Ag₂O₃, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, SiO, ZnO, CoO, NiO, FeO y sus combinaciones.

Cátodo. El cátodo comprende un compuesto de óxido de metal de litio. En particular, el cátodo comprende al menos un óxido de metal mixto de litio (LiMMO). Los óxidos de metal mixto de litio contienen al menos otro metal que se escoge en el grupo formado por Mn, Co, Cr, Fe, Ni, V y sus combinaciones. Por ejemplo, se puede usar en el cátodo los siguientes MMOs:

LiMnO₂, LiMn₂O₄, LiCoO₂, Li₂Cr₂O₇, Li₂CrO₄, LiNiO₂, LiFeO₂, LiNi_xCo_{1-x}O₂ (0 < x < 1), LiFePO₄, LiMn_{0,5}Ni_{0,5}O₂, LiMn_xCo_yNi_zO₂ en la que 0 < x, y, z < 1 y x + y + z = 1, y LiM_{C0,5}Mn_{1,5}O₄ en la que Mc es un metal divalente. También se pueden utilizar mezclas de dichos óxidos.

Bien el ánodo o bien el cátodo, o ambos, pueden además comprender un aglutinante polimérico. En una realización preferida, el aglutinante puede ser fluoruro de polivinilideno, caucho de estireno-butadieno, poliamida o resina de melamina y sus combinaciones.

Está previsto que los aditivos de sal, las disoluciones electrolíticas y las baterías mencionadas en el presente documento presenten un amplio rango de aplicaciones, incluyendo, al menos, calculadoras, relojes de muñeca, audífonos, dispositivos electrónicos tales como ordenadores, teléfonos móviles, juegos etc, y aplicaciones de transporte tales como vehículos híbridos y propulsados por baterías.

Ejemplos. Las siguientes composiciones representa realizaciones ejemplares de la invención. Se presentan para explicar la invención con más detalle sin limitar a la misma.

(1) Preparación de disoluciones electrolíticas. Se homogeneizaron dos mezclas de disolventes alternativos con una relación en volumen de 3:4:3. La primera fue una mezcla de EC/GBL/DEC (Mezcla de Disolvente A). La segunda fue una mezcla de EC/EMC/DEC (Mezcla de Disolvente B). Se añadió al menos una sal a algunas partes de la formulación de disolvente, bien uno varios de hexafluorofosfato de litio (LiPF₆), tetrafluoroborato de litio (LiBF₄) y bis(oxalato)borato de litio (LiBOB) para dar lugar a las concentraciones finales de sal que se muestran en la Tabla 1. Las concentraciones de LiPF₆, LiBF₄ y LiBOB están expresadas en moles por litro (M). Las formulaciones de disolución electrolítica de la Tabla 1 están etiquetadas como W en el caso de Ejemplo de Trabajo (Invención) y como C en el caso de Ejemplo Comparativo (no es de la invención).

Tabla 1. Disoluciones electrolíticas:

	C	C	W	C	W	W
Nº experimento	1	2	3	4	5	6
LiPF6	1,0 M			1,0 M	0,7 M	
LiBF4		1,0 M				
LiBOB			1,0 M		0,3 M	0,7 M
Mezcla de disolventes	A	A	A	B	B	B

5 (2) Preparación del Cátodo. Se preparó una suspensión de electrodo positivo mediante dispersión de LiCoO₂ (material activo de electrodo positivo, 90% en peso), poli(vinilideno fluoruro) (PVdF, aglutinante, 5% en peso) y negro de acetileno (agente electro-conductor, 5% en peso) en 1-metil-2-pirrolidona (NMP). Se revistió la suspensión por ambos lados con papel de aluminio y se sometió a compresión para dar lugar a un cátodo.

(3) Preparación del Anodo. Se mezclaron grafito natural modificado (material activo de electrodo negativo, 95% en peso) y PVdF (aglutinante, 5% en peso) en NMP para dar lugar a la formación de una suspensión de material activo negativo que se revistió por ambos lados con papel de cobre, se secó y se sometió a presión para dar lugar a un ánodo.

10 (4) Montaje de la Batería Secundaria de Ion de Litio. Se preparó una batería individual de tipo prismática que contenía cada una de las disoluciones electrolíticas anteriormente mencionadas (Ejemplos 1-6), por medio de un procedimiento convencional conocido en la técnica. Se añadió la disolución electrolítica de cada Ejemplo de Trabajo y de cada Ejemplo Comparativo con el fin de separar las baterías en una caja seca en atmósfera de argón. A continuación, se selló cada batería por completo.

15 (5) Ensayo de las Baterías. Se llevó a cabo la evaluación de los montajes anteriores de las baterías (por ejemplo, Ejemplos de Trabajo y Ejemplo Comparativo) en el orden (A) carga inicial y descarga (confirmación de capacidad) y (B) ensayo de sobre-carga.

20 A. Confirmación de Capacidad. Se llevó a cabo la carga inicial y la descarga de las baterías montadas anteriormente mencionadas de acuerdo con un método de carga y descarga de corriente constante a temperatura ambiente. En primer lugar se cargó la batería hasta 4,2 voltios (V) con un régimen de 0,3C a corriente constante. Tras alcanzar 4,2 V, se descargó la batería a un régimen de 1C a corriente constante hasta que se alcanzó el voltaje de corte de 3,0V. Se confirmó la capacidad estándar (C) de la batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con el diseño de la batería.

25 B. Ensayo de Sobre-carga. Se cargaron las baterías prismáticas anteriormente mencionadas, cargadas/descargadas inicialmente, que contenían cada uno de las disoluciones electrolíticas, hasta alcanzar un valor de carga de 10 voltios con un régimen de 1C o hasta una carga de 5 voltios con un régimen de 3C. La Tabla 2 muestra los resultados del ensayo de sobre-carga. De nuevo, los ejemplos de la Tabla 2 se etiquetan como W en el caso de Ejemplo de Trabajo (Invención) y C en el caso de Ejemplo Comparativo (no es de la invención).

Tabla 2: Resultados del ensayo de sobre-carga:

	C	C	W	C	W	W
Nº experimento	1	2	3	4	5	6
1C/10V	Explotó	Explotó	Pasó			
3C/5V				Explotó	Pasó	Pasó

30 Los expertos en la técnica identificarán fácilmente ventajas y modificaciones adicionales. Por tanto, la invención en su sentido más amplio no se encuentra limitada a los detalles específicos y en el presente documento se muestran y describen ejemplos ilustrativos. Por consiguiente, pueden llevarse a cabo diferentes modificaciones sin alejarse del espíritu o del alcance del concepto general de la invención, tal y como se define en las reivindicaciones adjuntas y en sus equivalentes.

35

REIVINDICACIONES

1. Un método para evitar la sobre-carga de una batería secundaria de litio que comprende:
 - a. proporcionar una disolución electrolítica que comprende
 - i. un disolvente no acuoso
 - 5 ii. un soluto, y
 - iii. un aditivo de sal que se escoge en el grupo formado por sales de ortoborato con formación de quelato y sales de ortofosfato con formación de quelato,
 - b. un ánodo,
 - c. un cátodo, y
 - 10 d. combinar la disolución electrolítica, ánodo y cátodo para dar lugar a una batería.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el aditivo de sal comprende bis(oxalato)borato de litio que está presente en una concentración de alrededor de 0,001 M a alrededor de 2 M.
3. El método de la reivindicación 1, en el que el aditivo de sal comprende bis(oxalato)borato de litio que está presente en una concentración de alrededor de 0,01 M a alrededor de 1,5 M.
- 15 4. El método de la reivindicación 1, en el que el aditivo de sal se escoge en el grupo formado por bis(oxalato)borato de litio, bis(malonato)borato de litio, bis(difluoromalonato)borato de litio, (malonato oxalato)borato de litio, (difluoromalonato oxalato)borato de litio, tris(oxalato)fosfato de litio y tris(difluoromalonato)fosfato de litio.
5. El método de la reivindicación 1, en el que el soluto está presente en una concentración de alrededor de 0,1 a alrededor de 2,5 M y se escoge en el grupo formado por LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiTaF_6 , LiAlCl_4 , $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3SO_3 ; $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})$, y $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1})(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})$, en la que $k = 1-10$; $m = 1-10$ y $n = 1-10$, respectivamente; $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{SO}_2)$, y $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{SO}_2)(\text{SO}_2\text{C}_q\text{F}_{2q+1})$ en la que $p = 1-10$ y $q = 1-10$; $\text{LiPF}_x(\text{R}_F)_{6-x}$ y $\text{LiBF}_y(\text{R}_F)_{4-y}$, en la que R_F representa grupos alquilo C_1-C_{20} perfluorados o grupos aromáticos perfluorados, $x = 0-5$ e $y = 0-3$ y sus combinaciones.
- 25 6. El método de la reivindicación 1, en el que el disolvente no acuoso se escoge en el grupo formado por carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo, carbonato de etilo y metilo, carbonato de metilo y propilo, carbonato de etilo y propilo, tetrahidrofurano, 2-metil tetrahidrofurano, 1,3-dioxolano, 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, 1,2-dibutoxietano, acetonitrilo, dimetilformamida, formiato de metilo, formiato de etilo, formiato de propilo, formiato de butilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo, propionato de butilo, butirato de metilo, butirato de etilo, butirato de propilo, butirato de butilo, γ -butirolactona, 2-metil- γ -butirolactona, 3-metil- γ -butirolactona, 4-metil- γ -butirolactona, β -propiolactona, δ -valerolactona, fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tris(2-cloroetilo), fosfato de tri(2,2,2-trifluoroetilo), fosfato de tripropilo, fosfato de triisopropilo, fosfato de tributilo, fosfato de trihexilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tritolilo y sus combinaciones.
- 30 7. Un método para evitar la sobre-carga de una batería secundaria de litio que comprende proporcionar una disolución electrolítica que comprende un disolvente no acuoso, un soluto y un aditivo de sal, comprendiendo el aditivo de sal bis(oxalato)borato de litio con la condición de que la concentración de bis(oxalato)borato de litio en la disolución no sea mayor que 1,5 M.
- 35 8. El método de la reivindicación 7, en el que el soluto se escoge en el grupo formado por LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiTaF_6 , LiAlCl_4 , $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3SO_3 ; $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})$, y $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1})(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})$, en la que $k = 1-10$; $m = 1-10$ y $n = 1-10$, respectivamente; $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{SO}_2)$, y $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{SO}_2)(\text{SO}_2\text{C}_q\text{F}_{2q+1})$ en la que $p = 1-10$ y $q = 1-10$; $\text{LiPF}_x(\text{R}_F)_{6-x}$ y $\text{LiBF}_y(\text{R}_F)_{4-y}$, en la que R_F representa grupos alquilo C_1-C_{20} perfluorados o grupos aromáticos perfluorados, $x = 0-5$ e $y = 0-3$ y sus combinaciones.
- 40 9. El método de la reivindicación 7, en el que el disolvente acuoso se escoge en el grupo formado por carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo, carbonato de etilo y metilo, carbonato de metilo y propilo, carbonato de etilo y propilo, tetrahidrofurano, 2-metil tetrahidrofurano, 1,3-dioxolano, 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, 1,2-dibutoxietano, acetonitrilo, dimetilformamida, formiato de metilo, formiato de etilo, formiato de propilo, formiato de butilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo, propionato de butilo, butirato de metilo, butirato de etilo, butirato de propilo, butirato de butilo, γ -butirolactona, 2-metil- γ -butirolactona, 3-metil- γ -butirolactona, 4-metil- γ -butirolactona, β -propiolactona, δ -valerolactona, fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tris(2-cloroetilo), fosfato de tri(2,2,2-
- 45 50

trifluoroetilo), fosfato de tripropilo, fosfato de triisopropilo, fosfato de tributilo, fosfato de trihexilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tritolilo y sus combinaciones.

10. El método de la reivindicación 7, en el que el cátodo comprende un óxido de metal mixto de litio que se escoge en el grupo formado por LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Li_2CrO_4 , LiNiO_2 , LiFeO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), LiFePO_4 , $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$, $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ en la que $0 < x, y, z < 1$ y $x + y + z = 1$, y $\text{LiMc}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ en la que Mc es un metal divalente y sus mezclas.
- 5 11. El método de la reivindicación 9, en el que el cátodo además comprende un aglutinante que se escoge en el grupo formado por fluoruro de polivinilideno, caucho de estireno-butadieno, poliamida, melamina y sus combinaciones.
- 10 12. El método de la reivindicación 7, en el que el ánodo comprende un material que se escoge en el grupo formado por carbono cristalino, metal de litio, LiMnO_2 , LiAl , LiZn , Li_3Bi , Li_3Cd , Li_3Sb , Li_4Si , $\text{Li}_{4,4}\text{Pb}$, $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$, LiC_6 , Li_3FeN_2 , $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$, $\text{Li}_{2,6}\text{Cu}_{0,4}\text{N}$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y sus combinaciones.
13. El método de la reivindicación 7, en el que el soluto se escoge en el grupo formado por LiPF_6 , LiBF_4 y sus combinaciones.
- 15 14. El método de la reivindicación 9, en el que el disolvente no acuoso se escoge en el grupo formado por carbonato de etileno, carbonato de propileno y carbonato de dietilo y sus combinaciones.
15. El método de la reivindicación 9, en el que la disolución electrolítica no acuosa comprende una mezcla de carbonato de etileno, carbonato de etilmetilo y carbonato de dietilo.
16. El método de la reivindicación 7, en el que el aditivo de sal comprende bis(oxalato)borato de litio.
- 20 17. El método de la reivindicación 16, en el que bis(oxalato)borato de litio está presente en la disolución electrolítica en una concentración que no es mayor que 1,0 M.
18. El método de la reivindicación 16, en el que el disolvente no acuoso comprende alrededor de 1-50% en peso de carbonato de etileno, alrededor de 1-50% en peso de carbonato de propileno y alrededor de 1-80% en peso de carbonato de dietilo.
- 25 19. Un método para evitar la sobre-carga de una batería secundaria de litio que comprende bis(oxalato)borato de litio, una disolución electrolítica no acuosa, un ánodo, un cátodo y una primera sal, con la condición de que bis(oxalato)borato de litio esté presente en una concentración que no sea mayor que 1,0 M.
- 30 20. El método de la reivindicación 18, en el que la primera sal se escoge en el grupo formado por LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiTaF_6 , LiAlCl_4 , $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3SO_3 ; $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})$ y $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1})(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})$, en la que $k = 1-10$; $m = 1-10$ y $n = 1-10$, respectivamente; $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{SO}_2)$, y $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_p\text{F}_{2p}\text{SO}_2)(\text{SO}_2\text{C}_q\text{F}_{2q+1})$ en la que $p = 1-10$ y $q = 1-10$; $\text{LiPF}_x(\text{R}_F)_{6-x}$ y $\text{LiBF}_y(\text{R}_F)_{4-y}$, en la que R_F representa grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ perfluorados o grupos aromáticos perfluorados, $x = 0-5$ e $y = 0-3$ y sus combinaciones.