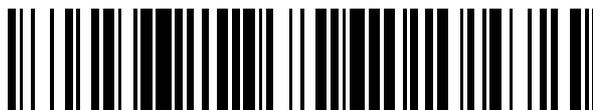


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 479**

51 Int. Cl.:
H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **01955696 .8**
96 Fecha de presentación: **13.08.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1311018**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.05.2003**

54 Título: **SOLUCIÓN ELECTROLÍTICA NO ACUOSA Y BATERÍA SECUNDARIA DE LITIO.**

30 Prioridad:
11.08.2000 JP 2000244131

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2011

73 Titular/es:
**UBE INDUSTRIES, LTD.
1978-96, O-AZA KOGUSHI
UBE-SHI, YAMAGUCHI-KEN 755-8633, JP**

72 Inventor/es:
**HAMAMOTO, Toshikazu;
ABE, Koji;
USHIGOE, Yoshihiro y
MATSUMORI, Yasuo**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 370 479 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

[Campo del invento]

5 El presente invento se refiere a una solución electrolítica no acuosa que confiere a las baterías secundarias de litio unas excelentes características de batería en lo referente a la propiedad de funcionamiento cíclico de batería, la capacidad eléctrica y la propiedad de almacenamiento y se refiere además a una batería secundaria de litio que la contiene.

[Antecedentes del invento]

10 En el momento actual, una batería secundaria de litio se emplea generalmente como una fuente eléctrica para propulsar a dispositivos electrónicos pequeños. La batería secundaria de litio comprende esencialmente un electrodo positivo, una solución electrolítica no acuosa, un separador y un electrodo negativo. Se usa preferiblemente una batería secundaria de litio que utiliza un electrodo positivo a base de un óxido compuesto de litio tal como LiCoO_2 y de un electrodo negativo a base de un material carbonoso o litio metálico. Como la solución electrolítica, se usa preferiblemente un carbonato cíclico tal como carbonato de etileno (EC) o carbonato de propileno (PC).

15 Dentro de las condiciones, la Publicación Provisional de Patente Japonesa 7-37613 proporciona una solución electrolítica para baterías secundarias de litio que emplean una solución electrolítica que comprende una combinación de un disolvente no acuoso corriente (p.ej., EC, PC) y de un disolvente no acuoso del tipo de un éster de ácido carboxílico terciario tal como trifluoroacetato de metilo (MTFA) o pivalato de metilo (MPA), que es estable en una gama de voltajes más altos que 4 V, y muestra una alta conductividad eléctrica en una gama de
20 temperaturas de 0°C o más bajas, una baja reactividad con el litio y una larga vida en ciclos de carga y descarga.

En esa Publicación Provisional de Patente Japonesa 7-37613 se describen un electrodo negativo de carbono vítreo y un disolvente no acuoso a base de una mezcla de PC y MTPA, de una mezcla de EC y MTFA, y de una mezcla de PC y MPA. El documento de patente japonesa JP-06-020719 A describe un electrólito para una batería secundaria de litio que tiene una excelente eficiencia de carga/descarga y una resistencia a los ácidos mediante el uso de un
25 éster de ácido carboxílico sustituido con flúor.

De acuerdo con el estudio de los autores del presente invento, sin embargo, se ha encontrado que cuando un material carbonoso generalmente empleado, tal como grafito natural o grafito artificial, especialmente un material carbonoso cristalizado en alto grado tal como grafito natural o grafito artificial cristalizado en alto grado, se emplea para la formación de un electrodo negativo en una batería secundaria de litio, una solución electrolítica, que emplea
30 el disolvente no acuoso a base de la mezcla no acuosa que antes se ha mencionado, es capaz de descomponerse en presencia del electrodo negativo para causar un aumento de capacidad irreversible, y además algunas veces causa una exfoliación del material carbonoso. El aumento de la capacidad irreversible y la exfoliación del material carbonoso se causan por una descomposición del disolvente en la solución electrolítica en el momento de cargar y por una reducción electroquímica del disolvente en presencia de la interfase entre el material carbonoso y la solución
35 electrolítica. Particularmente, el PC (carbonato de propileno), que tiene un bajo punto de ebullición y una alta permitividad y que muestra una alta conductividad eléctrica incluso a una baja temperatura, se descompone en la presencia de un electrodo negativo de grafito y por lo tanto no se puede usar para una batería secundaria de litio. Además, se ha encontrado que el EC (carbonato de etileno) se descompone también en una parte en el curso de procesos repetidos de carga y descarga, de manera tal que se disminuyen las características de batería. Se ha
40 encontrado además que, puesto que el pivalato de metilo tiene un punto de ebullición de 101°C , un disolvente no acuoso que comprende 50 o más % en peso de pivalato de metilo causa una expansión de la batería y una disminución de las características de batería a temperaturas elevadas.

Se ha encontrado también que el uso en una sal electrolítica de LiClO_4 (que se describe en la Publicación Provisional de Patente Japonesa 7-37613) en la solución electrolítica causa una descomposición de la solución
45 electrolítica, para emitir un gas en el funcionamiento de la batería a una alta temperatura y proporciona un efecto perjudicial para la propiedad de funcionamiento cíclico a una temperatura de 20°C o más alta.

La Publicación Provisional de Patente Japonesa 12-182670 describe una batería de litio que utiliza como la solución no acuosa un compuesto tal como acetato de etilo, propionato de metilo o butirato de metilo y que se puede emplear a bajas temperaturas. La batería no acuosa descrita en esa Publicación Provisional de Patente Japonesa 12-182670
50 ciertamente muestra unas buenas características a bajas temperaturas. Sin embargo, un éster de ácido carboxílico que tiene una estructura en la que un átomo de hidrógeno se une a un átomo de carbono situado adyacentemente a un grupo carbonilo, tal como acetato de etilo, propionato de metilo o butirato de metilo, es capaz de producir un gas después de una reacción con litio metálico (que se produce sobre el electrodo negativo por deposición electrolítica) y causa una disminución de la propiedad de funcionamiento cíclico y una disminución de la duración en

almacenamiento, en el caso de que éste se emplee en combinación con un electrodo negativo a base de un material carbonoso cristalizado en alto grado tal como grafito natural o grafito artificial en una batería secundaria de litio. Además, en el caso de que se emplee un disolvente no acuoso que contiene 20 o más % en peso de propionato de metilo (temperatura de ebullición: 79°C), se observan una expansión de la batería y una disminución de las características de batería.

La Publicación Provisional de Patente Japonesa 9-27328 describe que una solución electrolítica no acuosa, que contiene decanoato de metilo, acetato de dodecilo o compuestos similares, penetra con facilidad dentro de un separador, y que la batería no acuosa que utiliza dicha solución electrolítica no acuosa muestra una gran capacidad de batería y un alto voltaje de batería, y además muestra poca fluctuación en las características de batería. La batería no acuosa que se ha descrito en esa Publicación Provisional de Patente Japonesa 9-27328 muestra ciertamente una buena penetración dentro de una solución electrolítica y dentro de un separador, una gran capacidad de batería y un alto voltaje de batería. Sin embargo, en el caso de que la solución electrolítica descrita se use en combinación con un material carbonoso cristalizado en alto grado, tal como grafito natural o grafito artificial en baterías secundarias de litio, la solución puede descomponerse en presencia del electrodo negativo para causar un aumento de capacidad irreversible y algunas veces causa una exfoliación del material carbonoso. El aumento de capacidad irreversible y la exfoliación del material carbonoso se causan por una descomposición del disolvente en la solución electrolítica durante el proceso de carga y se originan a partir de una reducción electroquímica del disolvente en presencia de la interfase entre el material carbonoso y la solución electrolítica. Particularmente, un éster de ácido carboxílico que tiene una estructura en la que un átomo de hidrógeno está unido a un átomo de carbono situado adyacentemente a un grupo carbonilo, tal como decanoato de metilo o acetato de dodecilo, es capaz de descomponerse en una parte en el curso de los procesos repetidos de carga y descarga y causa una disminución de la propiedad de funcionamiento cíclico en el caso de que se emplee el electrodo negativo de grafito.

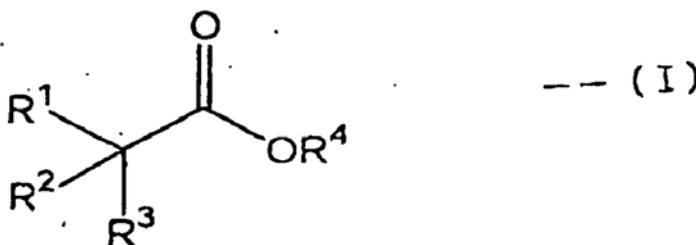
[Descripción del invento]

Es un objeto del presente invento resolver los problemas observados en las soluciones electrolíticas conocidas hasta ahora para baterías secundarias de litio y proporcionar una batería secundaria de litio que muestre una buena propiedad de funcionamiento cíclico de batería, una buena capacidad eléctrica, una buena duración en almacenamiento en las condiciones cargadas, y además muestre poca expansión de la batería en el uso a temperaturas elevadas. El invento proporciona además una solución electrolítica no acuosa que se puede emplear de una manera favorable para baterías secundarias de litio.

Los autores del presente invento han descubierto que una sal de litio que contiene flúor es empleada preferiblemente como la sal electrolítica cuando el éster de ácido carboxílico terciario que se describe en la Publicación Provisional de Patente Japonesa 7-37613 antes mencionada, se emplea en combinación con un carbonato cíclico tal como carbonato de propileno o carbonato de etileno. Ellos han descubierto además que, en el caso antes mencionado, el éster de ácido carboxílico terciario se emplea preferiblemente en una cantidad relativamente pequeña, particularmente en una proporción de 0,5 a 35 % en peso en el disolvente no acuoso.

Los autores del invento han descubierto además que un éster de ácido carboxílico terciario que contiene un residuo de alcohol de un grupo alquilo que tiene 4 o más átomos de carbono, es altamente compatible con un separador que comprende una poliolefina, tal como un polipropileno o polietileno, y por lo tanto se emplea de manera favorable como uno de los componentes de un disolvente no acuoso para baterías secundarias de litio.

Correspondientemente, el invento reside en una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo el cual comprende un óxido compuesto de litio, un electrodo negativo que comprende un material carbonoso, un separador, y una solución electrolítica no acuosa que comprende una sal electrolítica en un disolvente no acuoso, en que la sal electrolítica es una sal de litio que contiene flúor y el disolvente no acuoso contiene un carbonato cíclico y de 0,5 a 35 % en peso de un éster de ácido carboxílico terciario que tiene la fórmula (I):



[en la que cada uno de los R¹, R² y R³ representa independientemente metilo o etilo, y R⁴ representa un grupo hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono].

El invento reside además en una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo que comprende un óxido compuesto de litio, un electrodo negativo que comprende un material carbonoso, un separador, y una solución electrolítica no acuosa que comprende una sal electrolítica en un disolvente no acuoso, en que la sal electrolítica es una sal de litio que contiene flúor y el disolvente no acuoso contiene un carbonato cíclico y 0,5 o más % en peso de un éster de ácido carboxílico terciario que tiene la fórmula (I) antes mencionada [en la que cada uno de los R^1 , R^2 y R^3 representa independientemente metilo o etilo, y R^4 representa un grupo hidrocarbilo que tiene 4-20 átomos de carbono].

Más aún, el invento reside en una solución electrolítica no acuosa para baterías secundarias de litio, que comprende una sal electrolítica en un disolvente no acuoso, en que la sal electrolítica es una sal de litio que contiene flúor y el disolvente no acuoso contiene un carbonato cíclico y de 0,5 a 35 % en peso de un éster de ácido carboxílico terciario que tiene la fórmula (I) antes mencionada [en la que cada uno de los R^1 , R^2 y R^3 representa independientemente metilo o etilo, y R^4 representa un grupo hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono].

Más aún, el invento reside en una solución electrolítica no acuosa que comprende una sal electrolítica en un disolvente no acuoso, en que la sal electrolítica es una sal de litio que contiene flúor y el disolvente no acuoso contiene un carbonato cíclico y 0,5 o más % en peso de un éster de ácido carboxílico terciario que tiene la fórmula (I) antes mencionada [en la que cada uno de los R^1 , R^2 y R^3 representa independientemente metilo o etilo, y R^4 representa un grupo hidrocarbilo que tiene 4-20 átomos de carbono].

[Descripción detallada del invento]

En la fórmula (I) antes mencionada para el éster de ácido carboxílico terciario que se ha de incorporar en una solución electrolítica en la que una sal electrolítica es disuelta en un disolvente no acuoso, se prefiere que cada uno de los R^1 , R^2 y R^3 sea independientemente metilo o etilo. R^4 es preferiblemente un grupo alquilo que tiene 1-20 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo o eicosanilo. El grupo alquilo puede ser un grupo alquilo ramificado tal como isopropilo, isobutilo, isopentilo, sec.-butilo, terc.-butilo, isoocilo, sec.-ocilo, 2-etil-hexilo, isononilo, isodecilo o isoocitadecilo. Además, se puede emplear un grupo hidrocarbilo insaturado tal como vinilo, alilo o propargilo. Más aún, se puede emplear un grupo arilo tal como fenilo, toliilo o bifenilo, o un grupo bencilo.

Ejemplos de los ésteres de ácidos carboxílicos terciarios de la fórmula (I) incluyen pivalato de metilo ($R^1 = R^2 = R^3 = R^4 =$ metilo), pivalato de etilo ($R^1 = R^2 = R^3 =$ metilo, $R^4 =$ etilo), pivalato de propilo ($R^1 = R^2 = R^3 =$ metilo, $R^4 =$ n-propilo), pivalato de isopropilo ($R^1 = R^2 = R^3 =$ metilo, $R^4 =$ isopropilo), pivalato de butilo ($R^1 = R^2 = R^3 =$ metilo, $R^4 =$ n-butilo), pivalato de sec.-butilo ($R^1 = R^2 = R^3 =$ metilo, $R^4 =$ sec.-butilo), pivalato de isobutilo ($R^1 = R^2 = R^3 =$ metilo, $R^4 =$ isobutilo), pivalato de terc.-butilo ($R^1 = R^2 = R^3 =$ metilo, $R^4 =$ terc.-butilo), pivalato de octilo ($R^1 = R^2 = R^3 =$ metilo, $R^4 =$ n-octilo), pivalato de sec.-octilo ($R^1 = R^2 = R^3 =$ metilo, $R^4 =$ sec.-octilo), pivalato de nonilo ($R^1 = R^2 = R^3 =$ metilo, $R^4 =$ n-nonilo), pivalato de decilo ($R^1 = R^2 = R^3 =$ metilo, $R^4 =$ n-decilo), pivalato de undecilo ($R^1 = R^2 = R^3 =$ metilo, $R^4 =$ n-undecilo), pivalato de dodecilo ($R^1 = R^2 = R^3 =$ metilo, $R^4 =$ n-dodecilo), pivalato de vinilo ($R^1 = R^2 = R^3 =$ metilo, $R^4 =$ vinilo), pivalato de alilo ($R^1 = R^2 = R^3 =$ metilo, $R^4 =$ alilo), pivalato de propargilo ($R^1 = R^2 = R^3 =$ metilo, $R^4 =$ propargilo), pivalato de fenilo ($R^1 = R^2 = R^3 =$ metilo, $R^4 =$ fenilo), pivalato de p-tolilo ($R^1 = R^2 = R^3 =$ metilo, $R^4 =$ p-tolilo), pivalato de bifenilo ($R^1 = R^2 = R^3 =$ metilo, $R^4 =$ bifenilo), pivalato de bencilo ($R^1 = R^2 = R^3 =$ metilo, $R^4 =$ bencilo), 2,2-dimetil-butanoato de metilo ($R^1 = R^2 = R^4 =$ metilo, $R^3 =$ etilo), 2-etil-2-metil-butanoato de metilo ($R^1 = R^4 =$ metilo, $R^2 = R^3 =$ etilo), y 2,2-di-til-butanoato de metilo ($R^1 = R^2 = R^3 =$ etilo, $R^4 =$ metilo).

El éster de ácido carboxílico terciario empleado en el invento no se limita a los ejemplos antes mencionados. Se pueden emplear diversas combinaciones en consideración de la esencia del invento.

Tal como se ha descrito aquí anteriormente, si el éster de ácido carboxílico terciario de la fórmula (I) está contenido en la solución electrolítica en una cantidad excesivamente grande, puede variar la conductividad eléctrica de la solución electrolítica, mientras que sí aquél está contenido en una cantidad extremadamente pequeña, no se pueden obtener las esperadas características de batería. Correspondientemente, la proporción del éster de ácido carboxílico terciario está situada en el intervalo de 0,5 a 35 % en peso, particularmente en el intervalo de 1 a 20 % en peso.

El disolvente no acuoso usado en el invento contiene necesariamente el éster de ácido carboxílico terciario y un carbonato cíclico. Se prefiere que un carbonato lineal sea añadido al disolvente.

Ejemplos de los carbonatos cíclicos incluyen carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de butileno (BC) y carbonato de vinileno (VC). Estos carbonatos cíclicos se pueden usar individualmente o en combinación.

Ejemplos de los carbonatos lineales incluyen carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de etilo y metilo (EMC), carbonato de metilo y propilo (MPC), carbonato de isopropilo y metilo (IPMC), carbonato de

butilo y metilo (BMC), carbonato de isobutilo y metilo (IBMC), carbonato de sec-butilo y metilo (SBMC) y carbonato de terc.-butilo y metilo (TMBC). Estos carbonatos lineales se pueden usar individualmente o en combinación.

5 Se pueden emplear en combinación un carbonato cíclico opcionalmente seleccionado y un carbonato lineal opcionalmente seleccionado. El disolvente no acuoso contiene preferiblemente un carbonato cíclico en una proporción de 10 a 80 % en peso. Si un carbonato lineal se emplea en combinación, su proporción es preferiblemente no mayor que 80 % en peso.

10 El disolvente no acuoso del invento puede contener además un éster cíclico. Ejemplos preferidos de los ésteres cíclicos incluyen γ -butirolactona (GBL) y γ -valerolactona (GVL). Los ésteres cíclicos se pueden emplear individualmente o en combinación. Si el éster cíclico está contenido en el disolvente no acuoso, su proporción es preferiblemente no mayor que 70 % en peso, y está situada particularmente en el intervalo de 30 a 70 % en peso. Puesto que el éster cíclico tiene un alto punto de evaporación súbita la incorporación del éster cíclico en una solución electrolítica acrecienta la seguridad de una batería secundaria de litio.

15 La sal electrolítica que se ha de incorporar en la solución electrolítica del invento, es una sal de litio que contiene átomos de flúor. Ejemplos preferidos de las sales de litio que contienen flúor incluyen LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ y $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$. Estos electrólitos se pueden emplear individualmente o en combinación. Generalmente, el electrólito se puede incorporar en la solución no acuosa en una proporción tal que proporcione una solución electrolítica de 0,1 M a 3 M, de manera preferible de 0,5 M a 2 M.

20 La solución electrolítica se puede preparar, por ejemplo, mezclando el carbonato cíclico y el carbonato lineal antes mencionados (si se desea, se mezcla adicionalmente un éster cíclico); disolviendo un éster de ácido carboxílico terciario de la fórmula (I) en la mezcla; y disolviendo adicionalmente la sal de litio que contiene flúor electrolítica antes mencionada en la solución de la mezcla.

La solución electrolítica del invento se puede emplear favorablemente para la producción de una batería secundaria de litio.

25 El electrodo positivo que se ha de emplear en una batería secundaria de litio de acuerdo con el invento comprende un óxido metálico compuesto de litio. Los materiales del electrodo positivo (materiales activos del electrodo positivo) son óxidos compuestos de litio y por lo menos un metal seleccionado del conjunto que consiste en cobalto, manganeso, níquel, cromo, hierro y vanadio. Ejemplos de los óxidos metálicos compuestos incluyen LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , y LiNiO_2 . Además, se pueden emplear un óxido metálico compuesto de litio con una mezcla de cobalto y manganeso y un óxido metálico compuesto de litio con una mezcla de cobalto y níquel.

30 El electrodo positivo se puede producir amasando el material positivo antes mencionado, un material conductor de la electricidad tal como negro de acetileno o negro de carbono, y un agente aglutinante tal como un poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), un poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), un copolímero de estireno y butadieno (SBR), un copolímero de acrilonitrilo y butadieno (NBR) o una carboximetil-celulosa (CMC) para dar una composición para el electrodo positivo; aplicar la composición para el electrodo positivo como revestimiento sobre un colector tal como una hoja de aluminio, una hoja de metal inoxidable, o una placa de listones; secar la composición revestida; comprimir la composición secada; y calentar la composición comprimida en vacío a una temperatura de aproximadamente 50 a 250°C durante aproximadamente 2 horas.

35 Como el material activo del electrodo negativo sirve un material carbonoso que tiene una estructura de cristales de grafito (p.ej. un material carbonoso descompuesto térmicamente, coque, unos grafitos tales como grafito artificial y grafito natural, un polímero orgánico calcinado y fibras de carbono) que pueden absorber y liberar litio. Se prefiere emplear unos materiales carbonosos que tienen una estructura de cristales de grafito, en que la distancia entre retículos de la superficie de retículos (002), es decir d_{002} , está en el intervalo de 0,335 a 0,340 nm (nanómetros). El material activo del electrodo negativo en una forma pulverulenta, tal como la de un polvo carbonoso, se usa preferiblemente en combinación con un agente aglutinante tal como un terpolímero de etileno, propileno y un dieno (EPDM), un poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), un poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), un copolímero de estireno y butadieno (SBR), un copolímero de acrilonitrilo y butadieno (NBR), o una carboximetil-celulosa (CMC).

40 Los separadores preferidos son unos separadores microporosos de poliolefinas tales como los de polipropileno y polietileno. Unos separadores hechos de otros materiales, tales como telas tejidas y telas no tejidas se pueden emplear también.

45 No hay limitaciones específicas con respecto a la estructura de la batería secundaria no acuosa del invento. Por ejemplo, la batería secundaria no acuosa puede ser una batería del tipo de moneda, que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y separadores individuales o múltiples, o una batería cilíndrica o prismática que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un rollo de separadores.

Los ejemplos y ejemplos de comparación se dan seguidamente.

[Ejemplo 1]

1) Preparación de una solución electrolítica no acuosa

5 En una mezcla no acuosa de EC (carbonato de etileno), DEC (carbonato de dietilo) y pivalato de metilo (compuesto de la fórmula (I) en la que cada uno de los R^1 , R^2 , R^3 y R^4 es metilo) [relación ponderal 30:60:10] se disolvió $LiPF_6$ para dar una solución electrolítica no acuosa con una concentración de 1 M.

2) Producción de una batería secundaria de litio y medición de sus características de batería.

10 Se mezclaron $LiCoO_2$ (material activo del electrodo positivo, 80 % en peso), negro de acetileno (material conductor de la electricidad, 10 % en peso) y un poli(fluoruro de vinilideno) (agente aglutinante, 10 % en peso). A la mezcla resultante se le añadió adicionalmente 1-metil-2-pirrolidona. La mezcla así producida fue aplicada como revestimiento sobre una hoja de aluminio, secada, comprimida y calentada para dar un electrodo positivo.

15 Se mezclaron grafito artificial (material activo del electrodo negativo, 90 % en peso) y un poli(fluoruro de vinilideno) (agente aglutinante, 10 % en peso). A la mezcla resultante se le añadió además 1-metil-2-pirrolidona. La mezcla así producida fue aplicada como revestimiento sobre una hoja de cobre, secada, comprimida y calentada para dar un electrodo negativo.

Los electrodos positivo y negativo, un separador del tipo de película microporosa de polipropileno y la solución electrolítica no acuosa antes mencionada se combinaron para dar una batería del tipo de moneda (diámetro: 20 mm, espesor: 3,2 mm).

20 La batería del tipo de moneda fue cargada a la temperatura ambiente (20°C) con una corriente eléctrica constante (0,8 mA) hasta llegar a 4,2 V durante 5 horas. Subsiguientemente, la batería fue descargada para dar una corriente eléctrica constante (0,8 mA) para proporcionar un voltaje del terminal de 2,7 V. Se repitió el ciclo de carga y descarga.

25 La capacidad inicial de descarga era casi la misma que la capacidad medida en una batería que usaba una solución 1 M de $LiPF_4$ y una mezcla de disolventes de EC/DEC (30/70, relación ponderal) (que no contenía ningún aditivo) [véase el Ejemplo de Comparación 3].

Después del proceso de carga y descarga en 50 ciclos, la retención de la capacidad de descarga era de 90,7 % de la capacidad de descarga inicial (100 %). Además, fueron satisfactorias diversas características a bajas temperaturas y altas temperaturas.

Las condiciones de producción y las características de batería se muestran en la Tabla 1.

30 [Ejemplos 2 hasta 11]

Los procesos del Ejemplo 1 se repitieron excepto en que se hicieron variar las condiciones, como se exponen en la Tabla 1, para producir baterías con forma de moneda. Las baterías con forma de moneda producidas se sometieron a una medición de la retención de la capacidad de descarga después de 50 ciclos. Los resultados se exponen en la Tabla 1.

35 [Ejemplos de comparación 1 hasta 5]

40 Los procesos del Ejemplo 1 repitieron, excepto en que se hicieron variar las condiciones, como se exponen en la Tabla 1, para producir baterías con forma de moneda. Las baterías con forma de moneda producidas se sometieron a una medición de la retención de la capacidad de descarga después de 50 ciclos. Los resultados se exponen en la Tabla 1.

[Ejemplo 12]

45 Los procesos del Ejemplo 1 se repitieron, excepto que se emplearon un disolvente no acuoso a base de EC/PC (carbonato de propileno)/DEC/pivalato de octilo (35/35/25/5, relación ponderal) y un electrodo negativo de coque, para producir una batería con forma de moneda. La batería con forma de moneda producida se sometió a una medición de la retención en la capacidad de descarga después de 50 ciclos. La retención de la capacidad de descarga fue de 86,5 % de la capacidad de descarga inicial (como 100 %).

Las condiciones de producción y las características de batería se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo de Comparación 6]

- 5 Los procesos del Ejemplo 12 se repitieron excepto en que se empleó un disolvente no acuoso de EC/PC/octanoato de metilo (49/49/2, relación ponderal), para producir una batería con forma de moneda. La batería con forma de moneda producida se sometió a una medición de la retención en la capacidad de descarga después de 50 ciclos. La retención de la capacidad de descarga fue de 71,3 % de la capacidad de descarga inicial (como 100 %). Las condiciones de producción y las características de batería se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo 13]

- 10 Los procesos del Ejemplo 1 se repitieron excepto en que se usó un disolvente no acuoso a base de EC/GBL (γ -butirolactona)/IBMC(carbonato de isobutilo y metilo)/DEC/ pivalato de octilo (25/50/20/5, relación ponderal) en el que se introdujeron LiBF_4 1,2 M y un electrodo positivo de LiMn_2O_4 , para producir una batería con forma de moneda. La batería con forma de moneda producida se sometió a una medición de la retención de la capacidad de descarga después de 50 ciclos.

La retención de la capacidad de descarga fue de 83,4 % de la capacidad de descarga inicial (como 100 %).

- 15 Las condiciones de producción y las características de batería se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo 14]

- 20 Se repitieron los procesos del Ejemplo 13 excepto en que se empleó un disolvente no acuoso a base de EC/GBL/IBMC/pivalato de decilo (25/50/20/5, relación ponderal), para producir una batería con forma de moneda. La batería con forma de moneda producida se sometió a una medición de la retención de la capacidad de descarga después de 50 ciclos. La retención de la capacidad de descarga fue de 82,1 % de la capacidad de descarga inicial (como 100 %).

Las condiciones de producción y las características de batería se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo 15]

- 25 Se repitieron los procesos del Ejemplo 13 excepto en que se empleó un disolvente no acuoso a base de EC/GBL/IBMC/pivalato de dodecilo (25/50/20/5, relación ponderal), para producir una batería con forma de moneda. La batería con forma de moneda producida se sometió a una medición de la retención de la capacidad de descarga después de 50 ciclos. La retención de la capacidad de descarga fue de 81,7 % de la capacidad de descarga inicial (como 100 %).

Las condiciones de producción y las características de batería se muestran en la Tabla 1.

- 30 [Ejemplo de Comparación 7]

Se repitieron los procesos del Ejemplo 13 excepto en que se empleó un disolvente no acuoso a base de EC/GBL (30/70, relación ponderal), para producir una batería con forma de moneda. La batería con forma de moneda producida se sometió a una medición de la retención de la capacidad de descarga después de 50 ciclos. La retención de la capacidad de descarga fue de 67,4 % de la capacidad de descarga inicial (como 100 %).

- 35 Las condiciones de producción y las características de batería se muestran en la Tabla 1.

ES 2 370 479 T3

Tabla 1

Ejemplo	Elec. Posi.	Elec. Nega.	Sal de Li (M)	Cíclico (% en peso)	Lineal (% en peso)	Aditivo (% en peso)	Reten. (%)
1	LiCoO ₂	Art.	LiPF ₆ 1 M	EC 30	DEC 60	Pivalato M 10	90,7
2	LiCoO ₂	Art.	LiPF ₆ 1 M	EC 30	DEC 50	Pivalato M 20	91,8
3	LiCoO ₂	Art.	LiPF ₆ 1 M	EC 30	DEC 40	Pivalato M 30	91,4
4*	LiCoO ₂	Art.	LiPF ₆ 1 M	EC 30	DEC 30	Pivalato M 40	85,9
1 (Com.)	LiCoO ₂	Art.	LiClO ₄ 1 M	EC 50	ninguno	Pivalato M 50	65,5
2 (Com.)	LiCoO ₂	Art.	LiClO ₄ 1 M	PC 50	ninguno	Pivalato M 50	Fallo
3 (Com.)	LiCoO ₂	Art.	LiPF ₆ 1 M	EC 30	DEC 70	ninguno	81,7
5	LiCoO ₂	Art.	LiPF ₆ 1 M	EC/PC 30/5	DEC 50	Pivalato E 15	91,6
6	LiCoO ₂	Art.	LiPF ₆ 1 M	EC/PC/VC 27/5/3	DMC/EMC 15/40	Pivalato M 10	92,1
7	LiCoO ₂	Art.	LiPF ₆	EC/PC/VC 27/5/3	DMC/IPMC 15/40	Pivalato M 10	91,9
8	LiMn ₂ O ₄	Art.	LiPF ₆	EC/PC 30/5	Dec 50	Pivalato M 15	92,1
4 (Com.)	LiCoO ₂	Art.	LiPF ₆ 1 M	EC/VC 15/5	DMC 23	Acetato E 57	81,1
9	LiCoO ₂	Art.	LiPF ₆ /LiBF ₄ 0,9 M/0,1 M	EC/PC/VC 27/5/3	DEC 45	Pivalato M 20	91,3
10	LiCoO ₂	Art.	LiPF ₆ / LiN (SO ₂ CF ₃) ₂ 0,9 M/0,1 M	EC/PC/VC 27/5/3	DEC 45	Pivalato M 20	91,6
11	LiCoO ₂	Art.	LiPF ₆	EC/PC/VC 35/35/5	DEC 20	Pivalato O 5	90,4
5 (Com.)	LiCoO ₂	Art.	LiPF ₆ 1 M	EC/PC 49/49	ninguno	Octanoato M 2	Fallo
12	LiCoO ₂	Coque	LiPF ₆ 1 M	EC/PC 35/35	DEC 25	Pivalato O 5	86,5
6 (Com.)	LiCoO ₂	Coque	LiPF ₆ 1 M	EC/PC 49/49	ninguno	Octanoato M 2	71,3
13	LiMn ₂ O ₄	Art.	LiBF ₄ 1,2 M	EC/GBL 25/50	IBMC 20	Pivalato O 5	83,4
14	LiMn ₂ O ₄	Art.	LiBF ₄ 1,2 M	EC/GBL 25/50	IBMC 20	Pivalato D 5	82,1
15	LiMn ₂ O ₄	Art.	LiBF ₄ 1,2 M	EC/GBL 25/50	IBMC 20	Pivalato DD 5	81,7
7 (Com.)	LiMn ₂ O ₄	Art.	LiBF ₄ 1,2 M	EC/GBL 30/70	ninguno	Ninguno	67,4

* (Referencia)

5 Observaciones:

Art: Grafito artificial

Cíclico: Carbonato cíclico o éster cíclico

Lineal: Carbonato lineal

Pivalato M: Pivalato de metilo

10 Pivalato E: Pivalato de etilo

Pivalato O: Pivalato de octilo

Pivalato D: Pivalato de decilo

Pivalato DD: Pivalato de dodecilo

Aditivo: Éster de ácido carboxílico terciario u otros ésteres

5 Reten.: Retención de la capacidad de descarga después de 50 ciclos

Fallo: Fallo del ciclo de carga y descarga.

10 A partir de los resultados que se exponen en la Tabla 1, se entiende que una batería secundaria de litio que emplea un electrodo positivo a base de un material de óxido compuesto de litio, un electrodo negativo a base de un material carbonoso, y una sal electrolítica del tipo de una sal de litio que contiene flúor, muestra una alta capacidad de retención de descarga cuando se añade una proporción tan pequeña como de 35 o menos % en peso de un éster de ácido carboxílico terciario de la fórmula (I), particularmente un éster de ácido piválico, a un disolvente no acuoso que comprende un carbonato cíclico y un carbonato lineal.

[Ejemplo de Comparación 8]

15 Se repitieron los procesos del Ejemplo 1 excepto en que se empleó un disolvente no acuoso a base de múltiples carbonatos cíclicos (EC/PC/VC) que no contenía ningún carbonato lineal, para producir una batería con forma de moneda. La batería con forma de moneda producida se sometió a unas mediciones de la capacidad de descarga inicial y de la retención de la capacidad de descarga después de 50 ciclos. La capacidad de descarga inicial era de 0,45 (el valor relativo que se obtiene cuando se ajusta a 1 la capacidad de descarga inicial en el Ejemplo de Comparación 3 antes mencionado). La retención de la capacidad de descarga fue de 15,2 % de la capacidad de descarga inicial (como 100 %). Las condiciones de producción y las características de batería se muestran en la Tabla 2.

[Ejemplo 16]

25 Se repitieron los procesos del Ejemplo 1 excepto en que se empleó un disolvente no acuoso a base de una mezcla de múltiples carbonatos cíclicos y de un éster de ácido piválico (EC/PC/VC/pivalato de metilo = 45/45/5/5, relación ponderal) que no contenía ningún carbonato lineal, para producir una batería con forma de moneda. La batería con forma de moneda producida se sometió a unas mediciones de la capacidad de descarga inicial y de la retención de la capacidad de descarga después de 50 ciclos. La capacidad de descarga inicial era de 0,91 (el valor relativo que se obtiene cuando se ajusta a 1 la capacidad de descarga inicial en el Ejemplo de Comparación 3 antes mencionado). La retención de la capacidad de descarga fue de 89,1 % de la capacidad de descarga inicial (como 100 %). Las condiciones de producción y las características de batería se muestran en la Tabla 2.

[Ejemplos 17 hasta 21]

35 Se repitieron los procesos del Ejemplo 16 excepto que el pivalato de metilo se reemplazó por pivalato de etilo (Ejemplo 17), pivalato de butilo (Ejemplo 18), pivalato de hexilo (Ejemplo 19), pivalato de octilo (Ejemplo 20), pivalato de decilo (Ejemplo 21) o pivalato de dodecilo (Ejemplo 22), para producir una batería con forma de moneda. Las baterías con forma de moneda producidas se sometieron a unas mediciones de la capacidad de descarga inicial y de la retención de la capacidad de descarga después de 50 ciclos. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	Elec. Posi.	Elec. Nega.	Sal de Li (M)	Cíclico (% en peso)	Aditivo (% en peso)	Inicial	Reten. (%)
16	LiCoO ₂	Art.	LiPF ₆ 1 M	EC/PC/VC 45/45/5	Pivalato M 5	0,91	89,1
17	LiCoO ₂	Art.	LiPF ₆ 1 M	EC/PC/VC 45/45/5	Pivalato E 5	0,95	89,5
18	LiCoO ₂	Art.	LiPF ₆ 1 M	EC/PC/VC 45/45/5	Pivalato B 5	1,00	90,4
19	LiCoO ₂	Art.	LiPF ₆ 1 M	EC/PC/VC 45/45/5	Pivalato H 5	1,01	90,8
20	LiCoO ₂	Art.	LiPF ₆ 1 M	EC/PC/VC 45/45/5	Pivalato O 5	1,00	90,5
21	LiCoO ₂	Art.	LiPF ₆ 1 M	EC/PC/VC 45/45/5	Pivalato D 5	1,00	90,4
22	LiCoO ₂	Art.	LiPF ₆ 1 M	EC/PC/VC 45/45/5	Pivalato DD 5	0,99	90,1
8 (Com.)	LiCoO ₂	Art.	LiPF ₆ 1 M	EC/PC/VC 47,5/47,5/5	ninguno	0,45	15,2

5 Observaciones: No estaba contenido ningún carbonato lineal en ninguno de los Ejemplos 16 a 22 ni en el Ejemplo de Comparación 8.

Inicial: capacidad de descarga inicial.

10 A partir de los resultados que se exponen en la Tabla 2, se entiende que una batería secundaria de litio que emplea un electrodo positivo a base de un material de óxido compuesto de litio, un electrodo negativo a base de un material carbonoso y una sal electrolítica a base de una sal de litio que contiene flúor, muestra una alta retención de la capacidad de descarga cuando se añade una cantidad tan pequeña como de 35 % en peso o menos de un éster de ácido carboxílico terciario de la fórmula (I), particularmente un éster de ácido piválico, a un disolvente no acuoso que comprende un carbonato cíclico. Se entiende además que generalmente la capacidad de descarga inicial disminuye en gran manera cuando no se añade ningún carbonato lineal al disolvente no acuoso (Ejemplo de Comparación 8), mientras que se reduce prominentemente la disminución de la capacidad de descarga inicial y la retención de la capacidad de descarga aumenta evidentemente cuando se añade una pequeña cantidad de un éster de ácido carboxílico terciario de la fórmula (I), particularmente un éster de ácido piválico, en vez del carbonato lineal.

15 Se hace observar además que la capacidad de descarga inicial alcanza un nivel igual al que se muestra en el caso de usarse un carbonato lineal y se observa una alta retención de la capacidad de descarga cuando el residuo de alcohol (R⁴) del éster de ácido carboxílico terciario de la fórmula (I) es un grupo alquilo que tiene 4 o más átomos de carbono.

[Ejemplo 22]

La permeabilidad de una solución electrolítica dentro de los poros de un separador microporoso que se ha de usar en una batería secundaria de litio, se evaluó de la manera seguidamente mencionada.

25 Se preparó una solución electrolítica añadiendo 2 ó 4 partes en peso de un éster de ácido piválico a 100 partes en peso de una solución 1 M de una sal electrolítica a base de LiPF₆/PC. En la solución electrolítica se sumergió durante un período de tiempo de 20 segundos un separador a base de una película microporosa de polipropileno (marca registrada: CELGARD #2500, disponible de CELGARD Inc.). El separador se sacó luego y se observó su permeabilidad a la luz. Los resultados se exponen en la Tabla 3.

Tabla 3

Cantidad (partes)	Pivalato de etilo	Pivalato de butilo	Pivalato de hexilo	Pivalato de octilo	Pivalato de dodecilo
2	opaco	S-T.	A.T.	F.T.	F.T.
4	S-T.	A.T.	F.T.	F.T.	F.T.

30 Observaciones: S-T.: semitransparente
A.T.: casi transparente
F.T.: totalmente transparente.

5 A partir de los resultados presentados en la Tabla 3 se entiende que un éster de ácido pivalico cuyo residuo de alcohol es un grupo alquilo que tiene 4 o más átomos de carbono, muestra una compatibilidad con un separador que es mayor que la mostrada por el pivalato de etilo cuyo residuo de alcohol es un grupo alquilo que tiene 2 átomos de carbono y, cuando se pone en contacto con un separador microporoso, penetra rápidamente dentro de la estructura porosa del separador. Esto significa que puede ser acortado el período de tiempo necesario para producir una batería secundaria de litio. Con más detalle, la batería secundaria de litio es producida montando un cuerpo compuesto a base de una lámina de un electrodo positivo, un separador, y una lámina de un electrodo negativo en una caja de batería, colocando una solución electrolítica en la caja, y fijando una tapa sobre la caja. La fijación de una tapa sobre la caja podría ser realizada después de que la solución electrolítica haya reemplazado completamente el aire que ocupa la estructura microporosa del separador. Correspondientemente, el uso de una solución electrolítica que es capaz de penetrar rápidamente dentro de la estructura microporosa de un separador acorta el período de tiempo necesario para la producción de baterías secundarias de litio.

El presente invento no está limitado a los ejemplos de realización que aquí se describen.

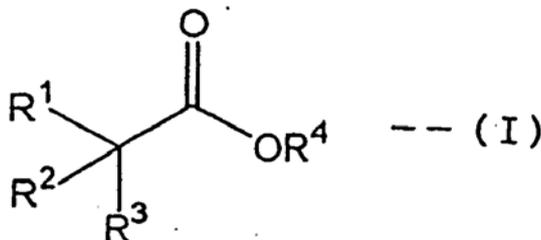
15 Particularmente, el invento no está limitado a las combinaciones de disolventes que se muestran en los Ejemplos de realización. Además, se deberá hacer observar que aunque los Ejemplos de realización antes expuestos son para una batería con forma de moneda, el presente invento se puede emplear para baterías cilíndricas y prismáticas y para baterías a base de polímeros.

[Utilización en la industria]

20 El uso de una solución electrolítica no acuosa del invento en la producción de una batería secundaria de litio proporciona una batería secundaria de litio que tiene unas excelentes características de batería, tales como su propiedad de funcionamiento cíclico de batería, su capacidad eléctrica y su duración de la estabilidad bajo un estado cargado, y además está esencialmente exenta de su expansión en el uso a temperaturas elevadas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una solución electrolítica no acuosa para baterías secundarias de litio, que comprende una sal electrolítica en un disolvente no acuoso, en que la sal electrolítica es una sal de litio que contiene flúor y el disolvente no acuoso contiene un carbonato cíclico y de 0,5 a 35 % en peso de un éster de ácido carboxílico terciario que tiene la fórmula (I):



- en la que cada uno de los R^1 , R^2 y R^3 representa independientemente metilo o etilo, y R^4 representa un grupo hidrocarbilo que tiene 1-20 átomos de carbono.
- 10 2. La solución electrolítica no acuosa de la reivindicación 1, en la que la sal electrolítica se selecciona entre el conjunto que consiste en LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ y $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$.
3. La solución electrolítica no acuosa de la reivindicación 1, en la que el carbonato cíclico está contenido en el disolvente no acuoso en una proporción de 10 a 80 % en peso.
- 15 4. La solución electrolítica no acuosa de la reivindicación 1, en la que el carbonato cíclico se selecciona entre el conjunto que consiste en carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno y carbonato de vinileno.
5. La solución electrolítica no acuosa de la reivindicación 1, en la que el disolvente no acuoso contiene además un carbonato lineal en una proporción de 80 o menos % en peso.
- 20 6. La solución electrolítica no acuosa de la reivindicación 1, en la que el éster de ácido carboxílico terciario está contenido en el disolvente no acuoso en una proporción de 1 a 20 % en peso.
7. La solución electrolítica no acuosa de la reivindicación 1, en la que el R^4 de la fórmula (I) es un grupo hidrocarbilo que tiene 4-20 átomos de carbono.
- 25 8. Una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo que comprende un óxido compuesto de litio, un electrodo negativo que comprende un material carbonoso, un separador, y la solución electrolítica acuosa de acuerdo con la reivindicación 1.
9. La batería secundaria de litio de la reivindicación 8, que comprende la solución electrolítica no acuosa de acuerdo con la reivindicación 2.
10. La batería secundaria de litio de la reivindicación 8, que comprende la solución electrolítica no acuosa de acuerdo con la reivindicación 3.
- 30 11. La batería secundaria de litio de la reivindicación 8, que comprende la solución electrolítica no acuosa de acuerdo con la reivindicación 4.
12. La batería secundaria de litio de la reivindicación 8, que comprende la solución electrolítica no acuosa de acuerdo con la reivindicación 5.
- 35 13. La batería secundaria de litio de la reivindicación 8, que comprende la solución electrolítica no acuosa de acuerdo con la reivindicación 6.
14. La batería secundaria de litio de la reivindicación 8, en la que el electrodo negativo comprende grafito natural o artificial.
15. La batería secundaria de litio de la reivindicación 8, que comprende la solución electrolítica no acuosa de acuerdo con la reivindicación 7.