

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 553**

51 Int. Cl.:

**H01M 10/0525** (2010.01)

**H01M 10/0567** (2010.01)

**H01M 10/0569** (2010.01)

**H01M 4/131** (2010.01)

**H01M 4/133** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04818499 .8**

96 Fecha de presentación: **11.11.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1691441**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.08.2006**

54 Título: **Solución electrolítica no acuosa y batería secundaria de litio que contiene la misma**

30 Prioridad:  
**13.11.2003 JP 2003383404**  
**02.02.2004 JP 2004025833**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**29.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**29.05.2012**

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

72 Inventor/es:  
**ABE, Koji;**  
**HATTORI, Takashi y**  
**MATSUMORI, Yasuo**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 381 553 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 contiene la misma

**Campo de la invención**

5 La presente invención está relacionada con una solución electrolítica no acuosa usada en la preparación de una batería secundaria de litio con un rendimiento excelente de la batería. En mayor detalle, se mejora la protección de la batería frente a sobrecarga, el rendimiento de la batería (característica del ciclo) se mantiene aunque se repita la carga y descarga, y se inhibe una generación de gas de la descomposición aunque se almacene la batería a una temperatura elevada. La invención también está relacionada con una batería secundaria de litio.

**Antecedentes de la invención**

10 Últimamente, la batería secundaria de litio se ha usado ampliamente, por ejemplo, como una fuente eléctrica para manejar dispositivos electrónicos de pequeño tamaño. La batería secundaria de litio comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y una solución electrolítica no acuosa. El electrodo positivo comprende generalmente un óxido complejo de litio, tal como  $\text{LiCoO}_2$ , y el electrodo negativo comprende generalmente un material de carbono o litio metálico. Un carbonato cíclico, tal como carbonato de etileno (EC) y/o un carbonato lineal, tal como carbonato de dimetilo (DMC), se han usado de forma general como disolvente no acuoso en la solución electrolítica no acuosa para batería secundaria de litio.

15 La nueva batería secundaria debería dar un alto voltaje y una alta densidad de energía. Es difícil, sin embargo, mejorar el rendimiento de batería y la seguridad. Una batería de una densidad energética alta debería mostrar especialmente una alta protección frente a la sobrecarga, en comparación con la batería convencional. También es difícil mantener las características del ciclo y la estabilidad de almacenamiento a altas temperaturas. Además, la batería tiende a generar un gas, que puede expandir la batería. Tomando en consideración las últimas necesidades sobre baterías secundarias de litio, los rendimientos de la batería desarrollados hasta ahora no satisfacen estas necesidades. Por tanto, debería mejorarse adicionalmente la seguridad de la batería secundaria mientras se mantiene el rendimiento de la batería para satisfacer necesidades futuras de alta densidad energética.

20 La Publicación Provisional de Patente Japonesa Nº 2003-317803 desvela una invención de adición de sec-  
alquilbenceno o cicloalquilbenceno en la que un átomo de flúor se une al anillo benceno para dar un disolvente no acuoso de una solución electrolítica no acuosa para una batería secundaria de litio. La publicación indica que una batería secundaria de litio de una alta densidad energética muestra un rendimiento de seguridad excelente en función del progreso de terminación de sobrecarga usando la solución sin disminuir el rendimiento de la batería. Además, la publicación describe que el disolvente no acuoso puede contener adicionalmente diversos disolventes no acuosos conocidos. En ejemplos funcionales de la publicación, se usan carbonato de etileno (carbonato cíclico) y carbonato de dietilo (carbonato lineal) en una proporción en peso de 1:1 con una pequeña cantidad de carbonato de vinileno.

35 El documento JP 2003 297423 A desvela una solución electrolítica no acuosa para una batería secundaria de litio, que incluye un soluto y un disolvente orgánico, en la que el disolvente orgánico contiene un compuesto sulfona y un compuesto aromático, tal como un compuesto bifenilo o un ciclohexilbenceno, que está sustituido opcionalmente con átomos de halógeno. Se describen, por ejemplo, soluciones electrolíticas que comprenden una mezcla de carbonato de etileno (EC) con carbonato de dietilo (DEC) en una proporción en volumen 3:7, a la que se le añaden ciclohexilbenceno al 2 % en peso y dimetilsulfona al 1 ó 2 % en peso (véanse Ejemplos 1 y 2).

40 El documento US 2004/142245 describe una batería secundaria no acuosa que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador y una solución electrolítica no acuosa que comprende un compuesto aromático en una cantidad del 2 al 15 % en peso, con respecto al peso total de la solución electrolítica (véase párrafo [0005]). El compuesto aromático que debe estar contenido en las soluciones electrolíticas descritas es preferentemente ciclohexilbenceno (véanse párrafos [0015]-[0016], Ejemplos 1-2 y Tabla 1).

45 El documento JP 2003 132949 A desvela una batería secundaria no acuosa que comprende una solución electrolítica orgánica, que contiene un compuesto que tiene un grupo alquilo y/o un átomo de halógeno acoplado al anillo benceno, y un polímero conductor formado en la superficie del ánodo. Se desvelan, por ejemplo, soluciones electrolíticas que comprenden una mezcla de carbonato de etileno (EC) con metil etil carbonato (MEC) en una proporción en volumen 1:2, a la que se le añaden ciclohexilbenceno y pirrolofenilo (véase Ejemplo 1).

50 El documento JP 2003 308875 A desvela una batería secundaria no acuosa que comprende un electrolito no acuoso, que contiene al menos un compuesto seleccionado entre una sulfona, un sulfato cíclico y carbonato de vinileno y al menos otro compuesto seleccionado entre un derivado de alquilbenceno que tiene un carbono terciario adyacente a grupos fenilos, un derivado de cicloalquilbenceno y un derivado de bifenilo, formándose revestimientos sobre un electrodo positivo y un electrodo negativo.

55 El documento JP 2003 109660 A describe un electrolito orgánico para baterías secundarias que contienen (i) un éster acíclico que tiene un grupo metilo en disolvente líquido, (ii) un compuesto aromático no iónico, tal como t-

butilbenceno, ciclohexilbenceno, éster del ácido trimetílico o ftalato de dibutilo, y (iii) carbonato de etileno.

El documento WO 02/29922 A1 desvela una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y una solución electrolítica no acuosa, que comprende un electrolito disuelto en un disolvente no acuoso, que contiene un compuesto orgánico, tal como un derivado de t-alquilbenceno, opcionalmente junto con un derivado de ciclohexilbenceno.

El documento JP 2001 015155 A desvela una batería secundaria de litio que incluye un conjunto de electrodo compuesto de placas de electrodo positivas y negativas enrolladas en espiral con un separador y dispuestas en una carcasa compartimentada, cargada con un electrolito que contiene una sal lítica disuelta en disolvente orgánico, en la que dicho disolvente orgánico contiene un derivado de alquilbenceno o un derivado de cicloalquilbenceno que tiene un carbono terciario adyacente a un grupo fenilo.

El documento US 2002/192565 A1 desvela una batería secundaria no acuosa que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito no acuoso, comprendiendo dicho electrolito no acuoso un soluto disuelto en un disolvente no acuoso, que comprende: (A) un éster de ácido carboxílico cíclico, (B) un éster de ácido carbónico cíclico que tiene al menos un enlace insaturado carbono-carbono, (C) un éster de ácido carbónico cíclico que no tiene ningún enlace insaturado carbono-carbono y que comprende opcional y adicionalmente (D) un éster de ácido carbónico lineal y (F) un derivado de benceno (véanse párrafos [0010], [0016]-[0025], [0032]-[0033], [0038]-[0047] y [0050]-[0053]). Se desvelan, por ejemplo, soluciones electrolíticas que comprenden una mezcla de disolvente que consiste en  $\gamma$ -butirolactona (GBL), carbonato de vinileno (VC), carbonato de etileno (EC), carbonato de dietilo (DEC) y ciclohexilbenceno (CHB) en una proporción en volumen de 65:2:20:10:3 (véase Ejemplo 7, Tabla 14).

## **Divulgación de la invención**

Problemas que deben resolverse mediante la invención

Los inventores de la presente invención han advertido que una batería secundaria de litio preparada de acuerdo con la memoria de la Publicación Provisional de Patente Japonesa Nº 2003-317803 se mejora en función del progreso de terminación de sobrecarga. Por otra parte, los inventores han descubierto que la batería preparada no alcanza un nivel satisfactorio de características de descarga después de repetir el procedimiento carga-descarga (características del ciclo).

Medios para resolver el problema

Los inventores de la presente invención han examinado el ajuste de la proporción en volumen de un compuesto de carbonato cíclico y un compuesto de carbonato lineal en un disolvente no acuoso en el intervalo de 20:80 a 40:60 (anterior:posterior), en una solución electrolítica no acuosa para una batería secundaria de litio, que comprende un electrolito en el disolvente no acuoso que comprende el compuesto de carbonato cíclico, el compuesto de carbonato lineal y un compuesto de ciclohexilbenceno que tiene un anillo benceno al que se unen uno o dos átomos de halógeno. En particular, los inventores han ajustado de tal forma una proporción de mezcla, que la cantidad de carbonato lineal sería mayor que la cantidad de carbonato cíclico, en base al volumen y el peso. Los inventores han descubierto que se mejora en la seguridad de la batería secundaria de litio frente a sobrecarga y se mantiene un alto nivel de características de descarga después de repetir el procedimiento de carga-descarga.

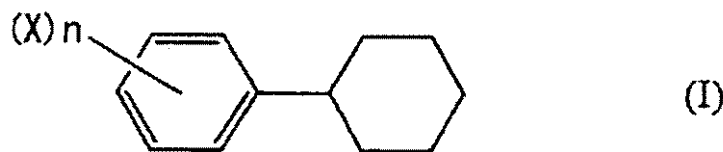
Además, los inventores de la presente invención han examinado la adición de una pequeña cantidad, tal como del 0,01 % en peso al 3 % en peso, de un compuesto de alquilbenceno ramificado a una solución electrolítica no acuosa para una batería secundaria de litio, que comprende un electrolito en un disolvente no acuoso que comprende un compuesto de carbonato cíclico, un compuesto de carbonato lineal y un compuesto de ciclohexilbenceno, que tiene un anillo benceno al que están unidos uno o dos átomos de halógeno. Además, los inventores han descubierto que se mejora la seguridad frente a sobrecarga de la batería secundaria de litio obtenida y se mantiene un alto nivel de características de descarga después de repetir el procedimiento carga-descarga.

Por tanto, la presente invención consiste en una solución electrolítica no acuosa para una batería secundaria de litio, que comprende un electrolito en un disolvente no acuoso, que comprende un carbonato cíclico, un compuesto de carbonato lineal y un compuesto de ciclohexilbenceno que tiene un anillo benceno al que están unidos uno o dos átomos de flúor, en el que una proporción en volumen del compuesto de carbonato cíclico y el compuesto de carbonato lineal en el disolvente no acuoso está en el intervalo de 20:80 a 40:60 y, en el que la solución electrolítica no acuosa contiene además un compuesto de alquilbenceno ramificado en una cantidad del 0,01 % en peso al 3 % en peso.

Además, la invención consiste en una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y la solución electrolítica no acuosa de la presente invención definida anteriormente.

Adicionalmente, además, la invención consiste en un procedimiento de uso de una batería secundaria de litio, que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y una solución electrolítica no acuosa de la presente invención definida anteriormente, que comprende repetir la carga y la descarga de la batería en una condición de carga, en la que el voltaje de terminación de la carga es 4,2 V o superior.

En la presente invención, el compuesto de ciclohexilbenceno que tiene un anillo benceno al que está unidos uno o dos átomos de halógeno se representa mediante la siguiente fórmula (I):



5 en la que X es un átomo de halógeno, n es 1 ó 2, y no hay ninguna limitación específica en la posición de sustitución en el anillo benceno.

#### Efecto de la invención

Usando la solución electrolítica no acuosa de la presente invención, puede mejorarse la seguridad frente a sobrecarga de una batería secundaria de litio de una alta densidad de energía. La batería tiene unas características del ciclo y características de almacenaje excelentes a alta temperatura. Además, la generación de gas se reduce para prevenir que se expanda la batería.

10 La solución electrolítica no acuosa de acuerdo con la presente invención muestra particularmente una viscosidad relativa baja. Por consiguiente, la solución electrolítica puede permear bien en la batería. Los inventores de la presente invención consideran que se mejora la seguridad frente a sobrecarga de la batería secundaria de litio obtenida y las características del ciclo por las razones mencionadas anteriormente. La solución electrolítica no acuosa de acuerdo con la invención tiene una permeabilidad excelente y se inyecta de forma ventajosa en la batería. Por tanto el periodo para la etapa de inyección en la preparación de la batería puede acortarse usando la solución. En la presente invención, puede mejorarse la seguridad de la batería frente a sobrecarga usando una pequeña cantidad de un compuesto de alquilbenceno ramificado además del compuesto de ciclohexilbenceno que tiene un anillo benceno al que están unidos uno o dos átomos de halógeno.

#### 20 Mejor modo de realizar la invención

Las realizaciones preferidas de la solución electrolítica no acuosa de la presente invención se describen a continuación.

25 El compuesto de carbonato cíclico comprende al menos dos compuestos seleccionados entre el grupo que consiste en carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, carbonato de vinileno, carbonato de dimetilvinileno y carbonato de viniletileno.

El compuesto de carbonato cíclico comprende al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en carbonato de vinileno, carbonato de dimetilvinileno y carbonato de viniletileno, y al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en carbonato de etileno, carbonato de propileno y carbonato de butileno.

30 El compuesto de carbonato lineal comprende al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en metil etil carbonato, carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo.

El compuesto de ciclohexilbenceno tiene un anillo benceno al que están unidos uno o dos átomos de flúor.

El compuesto de ciclohexilbenceno comprende al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en 1-fluoro-2-ciclohexilbenceno, 1-fluoro-3-ciclohexilbenceno y 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno.

35 La solución electrolítica no acuosa tiene una viscosidad dinámica a 25 °C en el intervalo de  $2,3 \times 10^{-6}$  a  $3,6 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s.

El compuesto de alquilbenceno ramificado comprende al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en isopropilbenceno, ciclohexilbenceno, *terc*-butilbenceno, 1,3-di-*terc*-butilbenceno, *terc*-pentilbenceno, 4-*terc*-butil-bifenilo, *terc*-pentilbifenilo, bis(4-*terc*-butilfenil)éter y bis(4-*terc*-pentilfenil)éter.

40 Una proporción en peso del compuesto de alquilbenceno ramificado para el compuesto de ciclohexilbenceno puede estar en el intervalo de 0,1 a 1.

45 Los compuestos de carbonato lineal incluyen compuestos de alquilcarbonato lineales, tales como carbonato de dimetilo (DMC), metil etil carbonato (MEC), carbonato de dietilo (DEC), metil propil carbonato (MPC), carbonato de dipropilo (DPC), metil butil carbonato (MBC) y carbonato de dibutilo (DBC). Los restos alquilo de los compuestos alquilcarbonato lineales tienen de 1 a 6 átomos de carbono. Los restos alquilo pueden tener una estructura de cadena lineal o ramificada.

La proporción del compuesto de carbonato cíclico y el compuesto de carbonato lineal en el disolvente no acuoso está en el intervalo de 20:80 a 40:60 en términos de una proporción en volumen. Si la solución electrolítica comprende el compuesto de carbonato cíclico en un exceso de 40:60 en la proporción en volumen del compuesto de carbonato cíclico y el compuesto de carbonato lineal, la solución obtenida tiende a ser demasiado viscosa para permear en la batería. Es difícil mantener una retención del ciclo satisfactoria bajo la influencia de la alta viscosidad. La influencia es destacable en una batería de una alta capacidad o una densidad de energía alta, tal como una batería cilíndrica o una batería en forma de cuadrado, en particular en una batería con forma de cuadrado o cilíndrica que tiene una capa de material del electrodo de una alta densidad en un electrodo. Si la solución electrolítica comprende menos del 20:80 del compuesto de carbonato cíclico en la proporción en volumen del compuesto de carbonato cíclico y el compuesto de carbonato lineal, la conductividad de la solución tiende a ser baja y es difícil mantener una retención del ciclo satisfactoria. Por tanto, la proporción de un volumen del compuesto de carbonato cíclico y el compuesto de carbonato lineal en el disolvente no acuoso está en el intervalo de 20:80 a 40:60, preferentemente en el intervalo de 20:80 a 35:65.

El carbonato lineal tiene preferentemente un grupo metilo para disminuir la viscosidad. Por consiguiente, el carbonato lineal es preferentemente carbonato de dimetilo o metil etil carbonato. El metil etil carbonato, que tiene baja viscosidad, un punto de fusión de -20 °C o inferior y un punto de ebullición de 100 °C o superior, es un carbonato lineal asimétrico particularmente preferido. El carbonato lineal asimétrico, particularmente metil etil carbonato, puede usarse junto con un carbonato lineal simétrico, particularmente carbonato de dimetilo y/o carbonato de dietilo, en una proporción en volumen de 100:0 a 51:49 (en particular, 100:0 a 70:30).

En la presente invención, la solución electrolítica no acuosa, que contiene un compuesto de ciclohexilbenceno que tiene un anillo benceno al que están unidos uno o dos átomos de halógeno, contiene además preferentemente al menos dos compuestos de carbonato cíclico y un compuesto de alquilbenceno ramificado. El compuesto de alquilbenceno ramificado está contenido en la solución en una cantidad del 0,01 % en peso al 3 % en peso. Las interacciones de los compuestos pueden mejorar la seguridad frente a la sobrecarga, las características del ciclo y las características de almacenamiento a alta temperatura. Además, la generación de gas se inhibe para prevenir que se expanda la batería. Por lo tanto, puede obtenerse una batería secundaria de litio excelente de acuerdo con la invención.

La solución electrolítica no acuosa comprende un electrolito en un disolvente no acuoso, que contiene el compuesto representado por la fórmula (I). En la fórmula (I), X es un átomo de halógeno, tal como flúor, cloro, bromo y yodo, se prefiere flúor o cloro, y el más preferido es flúor.

Ejemplos de los compuestos de fórmula (I) que tienen un grupo X incluyen 1-fluoro-2-ciclohexilbenceno, 1-fluoro-3-ciclohexilbenceno, 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno, 1-cloro-4-ciclohexilbenceno, 1-bromo-4-ciclohexilbenceno y 1-yodo-4-ciclohexilbenceno. Los ejemplos de los compuestos que tienen dos grupos X incluyen 1,2-dicloro-3-ciclohexilbenceno, 1,3-dibromo-4-ciclohexilbenceno, 1,4-dicloro-2-ciclohexilbenceno, 1,2-difluoro-4-ciclohexilbenceno y 1,3-difluoro-5-ciclohexilbenceno. Se prefieren particularmente 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno y 1,2-difluoro-4-ciclohexilbenceno. Los compuestos pueden usarse solos o de forma combinada.

Una cantidad en un exceso del compuesto de la fórmula (I) puede disminuir el rendimiento de la batería. Por otra parte, si la cantidad del compuesto es demasiado baja podrían no proporcionarse los rendimientos de batería satisfactorios. Por lo tanto, la cantidad es preferentemente del 1 % en peso o superior, más preferentemente es del 1,5 % en peso o superior y lo más preferido es del 2 % en peso o superior, en base al peso de la solución electrolítica no acuosa. Además, la cantidad es preferentemente del 10 % en peso o inferior, es más preferentemente del 7 % en peso o inferior y lo más preferido es del 5 % en peso o inferior.

El compuesto de alquilbenceno ramificado, que se usa preferentemente junto con el compuesto de la fórmula (I), tiene un anillo benceno, tal como benceno, bifenilo y difeniléter, al que se une un grupo alquilo ramificado. El compuesto tiene de forma más preferida un anillo benceno al que está unido un grupo alquilo ramificado.

Ejemplos de los compuestos de alquilbenceno ramificados incluyen isopropilbenceno, ciclohexilbenceno, *terc*-butilbenceno, 1,3-di-*terc*-butilbenceno, *terc*-pentil(amil)benceno, 4-*terc*-butilbifenilo, *terc*-pentil(amil)bifenilo, bis(4-*terc*-butilfenil)éter y bis(4-*terc*-pentil(amil)fenil)éter. Se prefieren particularmente ciclohexilbenceno, *terc*-butilbenceno y *terc*-pentil(amil)benceno. Puede usarse un solo compuesto, o pueden usarse de forma combinada dos o más compuestos.

Una cantidad en un exceso del compuesto de alquilbenceno ramificado puede disminuir los rendimientos de la batería. Por otra parte, si la cantidad del compuesto es demasiado baja, podrían no mejorarse los rendimientos de batería satisfactoriamente. Por tanto, la cantidad del compuesto de alquilbenceno ramificado es del 0,01 % en peso o superior, es preferentemente del 0,1 % en peso o superior, y lo más preferido es del 0,5 % en peso o superior, en base al peso de la solución electrolítica no acuosa. Además, se prefiere que la cantidad sea del 3 % en peso o inferior, preferentemente del 2,5 % en peso o inferior, y lo más preferido del 2 % en peso o inferior. La adición del compuesto de alquilbenceno ramificado mejora la seguridad frente a sobrecarga.

La proporción en peso del compuesto de alquilbenceno ramificado con respecto al compuesto de fórmula (I) es preferentemente 0,1 o superior, más preferentemente es 0,2 o superior, y lo más preferido es 0,25 o superior. Además, la proporción en peso es preferentemente 1 o inferior, más preferentemente es 0,8 o inferior, y el más preferido es 0,75 o inferior.

- 5 El compuesto de carbonato cíclico contenido en la solución electrolítica no acuosa de acuerdo con la presente invención comprende, preferentemente, al menos dos compuestos seleccionados entre el grupo que consiste en carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, carbonato de vinileno, carbonato de dimetilvinileno y carbonato de viniletileno. Los dos compuestos se seleccionan más preferentemente entre el grupo que consiste en carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de vinileno y carbonato de viniletileno. Se prefieren particularmente carbonato de etileno y carbonato de vinileno.

10 Una cantidad excesiva de un carbonato cíclico obtenido en la solución electrolítica no acuosa puede disminuir los rendimientos de la batería. Por otra parte si la cantidad del compuesto es demasiado pequeña, podrían no mejorarse los rendimientos de la batería satisfactoriamente. Por lo tanto, la cantidad del compuesto de carbonato cíclico contenido en la solución electrolítica no acuosa es preferentemente del 20 % en volumen o superior y más preferentemente del 25 % en volumen o superior. Además, se prefiere que la cantidad sea del 40 % en volumen o inferior y se prefiere más que sea del 35 % en volumen o inferior.

15 El compuesto de carbonato cíclico que tiene un enlace carbono-carbono insaturado, tal como carbonato de vinileno, carbonato de dimetilvinileno y carbonato de viniletileno, está contenido en el disolvente no acuoso en una cantidad de preferentemente el 0,1 % en volumen o superior, más preferentemente del 0,4 % en volumen o superior y lo más preferido del 0,8 % en volumen o superior. Además, el compuesto está comprendido en una cantidad de preferentemente el 8 % en volumen o inferior, más preferentemente del 4 % en volumen o inferior y lo más preferido del 3 % en volumen o inferior.

20 También pueden usarse otros disolventes no acuosos en la presente invención. Ejemplos de otros disolventes incluyen lactonas, tales como  $\gamma$ -butirolactona (GBL),  $\gamma$ -valerolactona y  $\alpha$ -angelica lactona; éteres tales como tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano y 1,2-dibutoxietano; nitrilos, tales como acetonitrilo y adiponitrilo; ésteres lineales, tales como propionato de metilo, pivalato de metilo, pivalato de butilo, pivalato de octilo, oxalato de dimetilo, etil metil oxalato y oxalato de dietilo; amidas, tales como dimetilformamida; y compuestos que tienen el enlace S=O, tales como glicolsulfito, propilensulfito, glicolsulfato, propilensulfato, divinilsulfona, 1,3-propanosulfona, 1,4-butanosulfona y dimetanosulfonato de 1,4-butanodiol.

25 Los disolventes no acuosos pueden mezclarse. Ejemplos de combinaciones de disolventes no acuosos incluyen una combinación de un carbonato cíclico y un carbonato lineal, una combinación de un carbonato cíclico y 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 prefiere la combinación del carbonato cíclico y el carbonato lineal, y la combinación del carbonato cíclico, el carbonato lineal y el éster lineal.

30 Se usa un electrolito en la solución electrolítica no acuosa de la presente invención. Ejemplos de electrolitos incluyen  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$  y  $\text{LiClO}_4$ . Además, los ejemplos incluyen sales de litio que comprenden un grupo alquilo de cadena, tal como  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ ,  $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$  y  $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ , y sales de litio que comprenden un grupo alquileo cíclico, tal como  $(\text{CF}_2)_2(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$  y  $(\text{CF}_2)_3(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ . El electrolito puede usarse solo o combinación. Preferentemente, la concentración de las sales de electrolito en el disolvente no acuoso no es inferior a 0,3 M, más preferentemente no es inferior a 0,5 M, y lo más preferido es que no sea inferior a 0,7 M. Además, preferentemente, la concentración no es superior a 2,5 M, más preferentemente no superior a 1,5 M, y lo más preferido es que no sea superior a 1,2 M.

35 La solución electrolítica puede obtenerse de acuerdo con la invención, por ejemplo, preparando un disolvente no acuoso que contiene el compuesto de carbonato cíclico y el compuesto de carbonato lineal, disolviendo el electrolito en el disolvente y disolviendo adicionalmente el compuesto de fórmula (I) y, si fuera necesario, el compuesto de alquilbenceno ramificado en la solución.

40 La solución electrolítica no acuosa de la invención tiene una viscosidad dinámica a 25 °C preferentemente en el intervalo de  $2,3 \times 10^{-6}$  a  $3,6 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s, más preferentemente en el intervalo de  $2,3 \times 10^{-6}$  a  $3,2 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s, y lo más preferido en el intervalo de  $2,0 \times 10^{-6}$  a  $3,0 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s. La viscosidad dinámica puede medirse mediante una medición capilar usando un viscosímetro Cannon-Fenske.

45 La solución electrolítica no acuosa de la invención puede contener aire o dióxido de carbono para reducir la generación de gas provocada por la descomposición de la solución electrolítica y para mejorar los rendimientos de la batería tales como características de almacenamiento y del ciclo.

50 Puede incorporarse dióxido de carbono o aire (disuelto) en la solución electrolítica no acuosa en la presente invención de acuerdo con un procedimiento (1) de poner en contacto la solución electrolítica no acuosa con aire o un gas que contenga dióxido de carbono para introducir el aire o el gas en la solución, y después inyectar solución en una batería, o un procedimiento (2) de inyectar la solución electrolítica no acuosa en la batería y después introducir

aire o un gas que contiene dióxido de carbono en una batería, antes o después de cerrar herméticamente la batería. Los dos procedimientos pueden usarse de forma combinada. La cantidad de la mezcla contenida en el gas que contiene aire o dióxido de carbono es preferentemente lo más pequeña posible. La cantidad de la mezcla se reduce de esta manera para que el punto de condensación del aire o gas sea preferentemente inferior a  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  y más preferente menor de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

La solución electrolítica no acuosa de la presente invención se usa para la fabricación de una batería secundaria de litio. No existe ninguna limitación específica con respecto a los materiales de la batería secundaria de litio, salvo la solución electrolítica no acuosa de la presente invención. Los materiales empleados para la batería secundaria de litio convencional pueden usarse en la batería secundaria de litio de la presente invención.

El material activo del electrodo positivo es preferentemente un óxido complejo de litio con cobalto, manganeso o níquel. El material activo del electrodo positivo puede usarse sólo o de forma combinada. Los ejemplos del complejo de óxido de litio incluyen  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$  y  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  ( $0,01 < x < 1$ ). Los dos o más materiales activos de electrodo positivo pueden mezclarse de una manera adecuada. Los 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  $\text{LiNiO}_2$ . Más preferentemente, el material es un complejo de óxido de litio que muestre un voltaje de  $4,3\text{ V}$  o superior, tal como  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y  $\text{LiNiO}_2$ , cuando el voltaje de un circuito abierto se mide usando litio como patrón después de que se complete la carga. Más preferentemente, el material activo del electrodo positivo es un óxido metálico complejo de litio que contiene Co o Ni. Una parte de un complejo de óxido metálico de litio puede reemplazarse por otro metal. Por ejemplo, una parte de Co contenida en el  $\text{LiCoO}_2$  puede reemplazarse por Sn, Mg, Fe, Ti, Al, Zr, Cr, V, Ga, Zn o Cu.

Un material electroconductor químicamente inerte puede usarse como material conductor para el electrodo positivo. Ejemplos del material conductor incluyen grafitos, tales como grafito natural (por ejemplo, grafito escamoso), grafito artificial, y negros de humo, tales como negro de acetileno, negro de Ketcher, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico. Pueden usarse de forma combinada grafito y negro de humo a una cierta proporción de mezcla. El material de compuesto del electrodo contiene el material conductor, preferentemente en una cantidad del 1 al 10 % en peso y más preferentemente en una cantidad del 2 al 5 % en peso.

El electrodo positivo puede formarse mezclando el material activo del electrodo positivo con un material conductor, tal como negro de acetileno o negro de humo, y un aglutinante para preparar un material compuesto del electrodo positivo, recubriendo una lámina de recogida con el material del electrodo positivo y calentándolo a una temperatura de aproximadamente  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante aproximadamente 2 horas a presión reducida. Ejemplos de aglutinantes incluyen politetrafluoroetileno (PTFE), fluoruro de polivinilideno (PVDF), copolímero estireno/butadieno (SBR), copolímero acrilonitrilo/butadieno (NBR) y carboximetilcelulosa (CMC). Los ejemplos de materiales de recogida incluyen lámina de aluminio y una rejilla de acero inoxidable.

Un material capaz de absorber y liberar litio puede usarse como electrodo negativo (material activo del electrodo negativo). Ejemplos del material incluyen litio metálico o aleación de litio; un material carbónico, tal como carbono descompuesto térmicamente, coque, grafito (por ejemplo, grafito artificial, grafito natural), un producto de combustión de un compuesto polimérico orgánico o fibra de carbono; estaño o un compuesto de estaño; y silicio o un compuesto de silicio. Preferentemente, el material carbónico tiene una distancia ( $d_{002}$ ) entre las caras de la red (002) de  $0,340\text{ nm}$  o inferior. Más preferentemente, el material carbónico es grafito que tiene una estructura cristalina gráfica con la distancia ( $d_{002}$ ) en el intervalo de  $0,335$  a  $0,340\text{ nm}$ .

El material activo del electrodo negativo puede usarse sólo o de forma combinada. Un material en polvo, tal como polvo de un material carbónico, puede usarse como material compuesto del electrodo negativo, mezclando el material con un aglutinante. Ejemplos de los aglutinantes incluyen el polímero de etileno/propileno dieno (EPDM), politetrafluoroetileno (PTFE), fluoruro de polivinilideno (PVDF), copolímero estireno/butadieno (SBR), copolímero acrilonitrilo/butadieno (NBR) y carboximetilcelulosa (CMC). No existe ninguna limitación específica con respecto al procedimiento para formar el electrodo negativo. El electrodo negativo puede prepararse de la misma manera que en el procedimiento que se ha mencionado anteriormente para formar el electrodo positivo.

No existe ninguna limitación específica con respecto a la estructura de la batería secundaria de litio. Ejemplos de las estructuras incluyen una batería con forma de moneda, una batería cilíndrica y una batería con forma cuadrada. La batería con forma de moneda comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador de una sola capa o de múltiples capas. La batería con forma cilíndrica o cuadrada comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador enrollado. Puede usarse separador conocido, tal como un material microporoso de poliolefina, un tejido y un tejido no tejido. El separador para la batería puede ser una película porosa de una sola capa o una película porosa multi-capas.

El separador para batería tiene una permeabilidad a gas en el intervalo de 50 a 1.000 segundos por 100 cc, más preferentemente un intervalo de 100 a 80 segundos por 100 cc y lo más preferido en el intervalo de 300 a 500 segundos por 100 cc, dependiendo de las condiciones de fabricación. En el caso en el que la permeabilidad a gas sea extremadamente alta, la conductividad del ión litio disminuye, provocando un funcionamiento no satisfactorio como separador de batería. En el caso de que la permeabilidad a gas sea extremadamente baja, la solidez

mecánica disminuye. Preferentemente, la proporción en volumen de vacío está en el intervalo del 30 al 60 %, más preferentemente está en el intervalo del 35 al 55 %, y lo más preferido es que esté en el intervalo del 40 al 50 %. La proporción de vacío se ajusta de esta manera para mejorar la capacidad de la batería. El espesor del separador para la batería es preferentemente delgado para aumentar la densidad de energía. Considerando que el esfuerzo mecánico y el rendimiento aumenta si el espesor del separador disminuye. Preferentemente, el espesor del separador está en el intervalo de 5 a 50  $\mu\text{m}$ , más preferentemente en el intervalo de 10 a 40  $\mu\text{m}$  y lo más preferido en el intervalo de 15 a 25  $\mu\text{m}$ .

Un efecto de un aditivo proporcionado en la presente invención depende de la densidad de una capa de material del electrodo en una batería secundaria de litio. La capa de material compuesto del electrodo positivo formada en una lámina de aluminio tiene una densidad que está preferentemente en el intervalo de 3,2 a 4,0  $\text{g/cm}^3$ , más preferentemente en el intervalo de 3,3 a 3,9  $\text{g/cm}^3$ , y lo más preferido en el intervalo de 3,4 a 3,8  $\text{g/cm}^3$ . Es difícil preparar una batería que tenga una densidad del electrodo positivo de más del 4,0  $\text{g/cm}^3$ . La capa de material compuesto del electrodo negativo formada sobre una lámina de cobre tiene una densidad que está preferentemente en el intervalo de 1,3 a 2,0  $\text{g/cm}^3$ , más preferentemente en el intervalo de 1,4 a 1,9  $\text{g/cm}^3$  y lo más preferido en el intervalo de 1,5 a 1,8  $\text{g/cm}^3$ . Es difícil preparar una batería que tenga una densidad del electrodo negativo de más del 2,0  $\text{g/cm}^3$ .

En la presente invención, la capa de electrodo positivo puede tener un espesor (por un lado del colector) en el intervalo de 30 a 120  $\mu\text{m}$ , y más preferentemente en el intervalo de 50 a 100  $\mu\text{m}$ . La capa de electrodo negativo (por un lado del colector) tiene un espesor que está preferentemente en el intervalo de 1 a 100  $\mu\text{m}$  y más preferentemente en el intervalo de 3 a 70  $\mu\text{m}$ . Si el espesor de la capa de electrodo en la batería secundaria de litio de la presente invención es demasiado pequeño, la calidad de un material activo en la capa de material del electrodo es tan baja que disminuye la capacidad de la batería. Si el espesor de la capa de electrodo es demasiado amplio, las características del ciclo y velocidad de carga disminuyen de forma desfavorable.

No existe ninguna limitación específica con respecto a las estructuras de la batería secundaria de litio. Los ejemplos de la estructura incluyen una batería con forma de moneda, una batería cilíndrica, una batería con forma de cuadrado y una batería laminada. La batería comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador poroso y una solución electrolítica no acuosa. Se prefieren las baterías de forma cilíndrica o cuadrada.

La batería secundaria de litio de la presente invención muestra unas excelentes características del ciclo durante un proceso prolongado incluso si el voltaje de terminación de la carga es superior a 4,2 V. Además, la batería puede mostrar unas excelentes características del ciclo incluso si el voltaje de terminación de la carga es 4,3 V o superior. El voltaje de terminación de descarga puede ser 2,5 V o superior, y puede ser además 2,8 V o superior. No existe ninguna limitación específica con respecto al nivel de corriente. La batería se descarga generalmente a una corriente constante de 0,1 a 3 C. La batería secundaria de litio de la presente invención puede cargarse y descargarse a una temperatura de -40  $^{\circ}\text{C}$  o superior y preferentemente a 0  $^{\circ}\text{C}$  o superior. Además, la batería puede cargarse y descargarse a una temperatura de 100  $^{\circ}\text{C}$  o inferior y preferentemente 80  $^{\circ}\text{C}$  o inferior.

Una válvula de seguridad puede unirse a la placa de cierre hermético para preservar la batería secundaria de litio frente al incremento de la presión interna. Una parte de la batería, tal como una célula de batería (bidón) o una junta, puede tener un corte para cumplir con el incremento de presión. Al menos una de las diversas uniones de seguridad convencionales (por ejemplo, dispositivos de prevención de exceso de corriente, tales como un fusible, un bimetálico y un dispositivo PTC) está preferentemente unida a la batería.

Dos o más baterías secundarias de litio de la invención puede colocarse en un envoltorio de batería en serie y/o en paralelo. Un circuito de seguridad (que tiene funciones de supervisión de condiciones, tales como voltaje, temperatura y corriente en cada una de las baterías y/o en las baterías combinadas, y ruptura de la corriente) puede unirse a la envoltura de batería además de una unión de seguridad, tal como un elemento PTC, un fusible térmico, un fusible y/o un cortador de corriente.

La batería de la presente invención puede usarse en una diversidad de dispositivos, tales como un teléfono móvil, un ordenador portátil, una PDA, una cámara de video, una cámara compacta, una máquina de afeitar, una herramienta de maquinaria eléctrica y un automóvil. La batería secundaria de litio de la invención es altamente fiable, y se usa de manera ventajosa en dispositivos que requieren una corriente de carga de 0,5 A o superior.

## 50 Ejemplos

La presente invención se describe por referencia a los siguientes ejemplos y ejemplos de comparación.

### [Ejemplo de referencia 1]

(Preparación de solución electrolítica no acuosa)

Se preparó un disolvente no acuoso de EC:VC (carbonato de vinileno):MEC, teniendo una proporción en volumen de 28:2:70. Se disolvió  $\text{LiPF}_6$  en el disolvente para preparar una solución no acuosa 1 M electrolítica. Se añadió un 4 % en peso (basado en la solución electrolítica no acuosa) de 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno (F4CHB) a la solución



electrolítica no acuosa. La viscosidad dinámica de la solución electrolítica fue  $2,7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

(Preparación de una batería secundaria de litio y medición del rendimiento de la batería)

5 Se mezclaron un 90 % en peso de  $\text{LiCoO}_2$  (material activo del electrodo positivo), un 5 % en peso de negro acetileno (material conductor) y un 5 % en peso de fluoruro de polivinilideno (aglutinante). Se añadió 1-metil-2-pirrolidona a la mezcla para dar una suspensión. Una superficie de lámina de aluminio se recubrió con la suspensión. La lámina recubierta se secó y se moldeó a presión para formar un electrodo positivo.

10 Se mezclaron un 95 % en peso de grafito artificial (material activo del electrodo negativo), que tiene una estructura cristalina gráfitica con una distancia ( $d_{002}$ ) de 0,335 nm entre las caras de la red (002) y un 5 % en peso de fluoruro de polivinilideno (aglutinante). Se añadió 1-metil-2-pirrolidona a la mezcla para dar una suspensión. Una superficie de lámina de cobre se recubrió con la suspensión. La lámina recubierta se secó y se moldeó a presión para formar un electrodo negativo.

15 Se preparó una batería usando un separador que comprende una película microporosa de polipropileno (espesor:  $20 \text{ }\mu\text{m}$ ). La solución electrolítica no acuosa se vertió en la batería. Antes de cerrar herméticamente la batería, se introdujo dióxido de carbono que tenían una temperatura de condensación de  $-60 \text{ }^\circ\text{C}$  en la batería para preparar una batería cilíndrica que tiene el tamaño 18650 (diámetro: 18 mm, alto: 65 mm). Una rejilla de liberación de presión y un cortador de corriente interno (elemento PTC) se acoplaron a la batería. El electrodo positivo tenía una densidad de  $3,5 \text{ g/cm}^3$  y el electrodo negativo tenía una densidad de  $1,6 \text{ g/cm}^3$ . La capa de electrodo positivo tenía un espesor de  $70 \text{ }\mu\text{m}$  (por un lado del colector) y la capa de electrodo negativo tenía un espesor de  $60 \text{ }\mu\text{m}$  (por un lado del colector).

20 En una prueba del ciclo, la batería 18650 se cargó con una corriente constante de 2,2 A (1 C) a una temperatura elevada ( $45 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para alcanzar 4,3 V. Además, la batería se cargó a un voltaje constante durante 3 horas en total para alcanzar el voltaje terminal de 4,3 V. La batería se descargó a una corriente constante de 2,2 A (1 C) para alcanzar el voltaje terminal de 3,0 V. El ciclo de carga y descarga se repitió. El rendimiento de la batería se midió después de 200 ciclos. La retención de la capacidad de descarga en relación a la capacidad de descarga inicial (100 %) fue del 81,3 %. El rendimiento de la batería se expone en la Tabla 1.

#### 25 [Ejemplo de referencia 2]

Se preparó un disolvente no acuoso de EC:VC:MEC, teniendo una proporción en volumen de 28:2:70. Se disolvió  $\text{LiPF}_6$  en el disolvente para preparar una solución no acuosa 1 M electrolítica. Se añadió un 4 % en peso (basado en la solución electrolítica no acuosa) de 1-fluoro-3-ciclohexilbenceno (F3CHB) a la solución electrolítica no acuosa en lugar de 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno. La viscosidad dinámica de la solución electrolítica fue  $2,7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se preparó una batería cilíndrica de la misma manera que en el Ejemplo 1, usando la solución electrolítica. La retención de la capacidad de descarga después de 200 ciclos se expone en la Tabla 1.

#### [Ejemplo de referencia 3]

35 Se preparó un disolvente no acuoso de EC:VC:MEC, teniendo una proporción en volumen de 28:2:70. Se disolvió  $\text{LiPF}_6$  en el disolvente para preparar una solución no acuosa 1 M electrolítica. Se añadió un 4 % en peso (basado en la solución electrolítica no acuosa) de 1-fluoro-2-ciclohexilbenceno (F2CHB) a la solución electrolítica no acuosa en lugar de 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno. La viscosidad dinámica de la solución electrolítica fue  $2,7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se preparó una batería cilíndrica de la misma manera que en el Ejemplo 1, usando la solución electrolítica. La retención de la capacidad de descarga después de 200 ciclos se expone en la Tabla 1.

#### 40 [Ejemplo de referencia 4]

Se preparó un disolvente no acuoso de EC:VC:MEC:DMC, teniendo una proporción en volumen de 28:2:50:20. Se disolvió  $\text{LiPF}_6$  en el disolvente para preparar una solución no acuosa 1 M electrolítica. Se añadió un 4 % en peso (basado en la solución electrolítica no acuosa) de 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno (F4CHB) a la solución electrolítica no acuosa. La viscosidad dinámica de la solución electrolítica fue  $2,5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se preparó una batería cilíndrica de la misma manera que en el Ejemplo 1, usando la solución electrolítica. La retención de la capacidad de descarga después de 200 ciclos se expone en la Tabla 1.

#### [Ejemplo de referencia 5]

50 Se preparó un disolvente no acuoso de EC:VC:DEC, teniendo una proporción en volumen de 28:2:70. Se disolvió  $\text{LiPF}_6$  en el disolvente para preparar una solución no acuosa 1 M electrolítica. Se añadió un 4 % en peso (basado en la solución electrolítica no acuosa) de 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno (F4CHB) a la solución electrolítica no acuosa. La viscosidad dinámica de la solución electrolítica fue  $3,4 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se preparó una batería cilíndrica de la misma manera que en el Ejemplo 1, usando la solución electrolítica. La retención de la capacidad de descarga después de 200 ciclos se expone en la Tabla 1.

**[Ejemplo de comparación 1]**

5 Se preparó un disolvente no acuoso de EC:VC:DEC, teniendo una proporción en volumen de 41:2:57. La proporción en peso del carbonato cíclico con respecto al carbonato lineal fue 1:1. Se disolvió  $\text{LiPF}_6$  en el disolvente para preparar una solución no acuosa 1 M electrolítica. Se añadió un 4 % (basado en la solución electrolítica no acuosa) de 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno (F4CHB) a la solución electrolítica no acuosa. La viscosidad dinámica de la solución electrolítica fue  $3,7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  a 25 °C. Se preparó una batería cilíndrica de la misma manera que en el Ejemplo 1, usando la solución electrolítica. La retención de la capacidad de descarga después de 200 ciclos se expone en la Tabla 1.

**[Ejemplo de comparación 2]**

10 Se preparó un disolvente no acuoso de EC:VC:DEC, teniendo una proporción en volumen de 13:2:85. Se disolvió  $\text{LiPF}_6$  en el disolvente para preparar una solución no acuosa 1 M electrolítica. Se añadió un 4 % en peso (basado en la solución electrolítica no acuosa) de 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno (F4CHB) a la solución electrolítica no acuosa. La viscosidad dinámica de la solución electrolítica fue  $2,2 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  a 25 °C. Se preparó una batería cilíndrica de la misma manera que en el Ejemplo 1, usando la solución electrolítica. La retención de la capacidad de descarga después de 200 ciclos se expone en la Tabla 1.

TABLA 1

	Composición de solución electrolítica no acuosa	Proporción en volumen	Retención de la capacidad de descarga
* Ejemplo 1	EC/VC/MEC + F4CHB	28/2/70 + 4 % en peso	81,3 %
* Ejemplo 2	EC/VC/MEC + F3CHB	28/2/70 + 4 % en peso	80,4 %
* Ejemplo 3	EC/VC/MEC + F3CHB	28/2/70 + 4 % en peso	80,7 %
* Ejemplo 4	EC/VC/MEC/DMC+ F4CHB	28/2/50/20 + 4 % en peso	81,2 %
* Ejemplo 5	EC/VC/MEC + F4CHB	28/2/70 + 4 % en peso	79,7 %
Ej. Comp. 1	EC/VC/MEC + F4CHB	41/2/57 + 4 % en peso	76,9 %
Ej. Comp. 2	EC/VC/MEC + F4CHB	13/2/85 + 4 % en peso	70,2 %

\* Ejemplos de referencia (no de acuerdo con la invención)

**[Ejemplo 6]**

(Preparación de solución electrolítica no acuosa)

20 Se preparó un disolvente no acuoso de EC:VC (carbonato de vinileno):MEC, teniendo una proporción en volumen de 28:2:70. Se disolvió  $\text{LiPF}_6$  en el disolvente para preparar una solución no acuosa 1 M electrolítica. Se añadieron un 2 % en peso (basado en la solución electrolítica no acuosa) de 1-fluoro-4-ciclohexilbenzenio (F4CHB) y un 1 % en peso de ciclohexilbenceno (CHB) a la solución electrolítica no acuosa. La viscosidad dinámica de la solución electrolítica fue  $2,7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  a 25 °C.

25 (Preparación de batería secundaria de litio y medición del rendimiento de batería)

Se mezclaron un 90 % en peso de  $\text{LiCoO}_2$  (material activo del electrodo positivo) un 5 % en peso de negro de acetileno (material conductor) y un 5 % en peso de fluoruro de polivinilideno (aglutinante). Se añadió 1-metil-2-pirrolidona a la mezcla para formar una suspensión. Una superficie de lámina de aluminio se recubrió con la suspensión. La mezcla se secó y se moldeó a presión para formar un electrodo positivo.

30 Se mezclaron un 95 % en peso de grafito artificial (material activo del electrodo negativo) que tiene una estructura cristalina gráfica con una distancia ( $d_{002}$ ) de 0,335 nm entre las caras de la red (002), y un 5 % en peso de fluoruro de polivinilideno (aglutinante). Se añadió 1-metil-2-pirrolidona a la mezcla para dar una suspensión. Una superficie de la lámina de cobre se recubrió con la suspensión. La mezcla se secó y se moldeó a presión para producir un electrodo negativo.

35 Se preparó una batería usando un separador que comprende una película microporosa de polipropileno (espesor: 20  $\mu\text{m}$ ). La solución electrolítica no acuosa se vertió en la batería. Antes de cerrar herméticamente la batería, se introdujo dióxido de carbono, que tiene una temperatura de condensación de -60 °C, en la batería para preparar una batería cilíndrica que tiene el tamaño 18650 (diámetro: 18 mm, alto: 65 mm). Una rejilla de liberación de presión y un

cortador de corriente interno (elemento PTC) se acoplaron a la batería. El electrodo positivo tenía una densidad de  $3,5 \text{ g/cm}^3$  y el electrodo negativo tenía una densidad de  $1,6 \text{ g/cm}^3$ . La capa de electrodo positivo tenía un espesor de  $70 \text{ }\mu\text{m}$  (por un lado del colector) y la capa del electrodo negativa tenía un espesor de  $60 \text{ }\mu\text{m}$  (por un lado del colector).

5 En una prueba del ciclo, la batería 18650 se cargó con una corriente constante de 2,2 A (1 C) a una temperatura elevada ( $45 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para alcanzar 4,3 V. Además, la batería se cargó a un voltaje constante durante 3 horas en total para alcanzar el voltaje terminal de 4,3 V. La batería se descargó a una corriente constante de 2,2 A (1 C) para alcanzar el voltaje terminal de 3,0 V. El ciclo de carga y descarga se repitió. La capacidad de descarga inicial (mAh) fue esencialmente la misma que la del ejemplo de comparación 1 (usando  $\text{LiPF}_6$  1 M + EC/VC/MEC (proporción en volumen) = 28:2:70 como la solución electrolítica no acuosa a la que se le añadió un 3 % en peso de ciclohexilbenceno en lugar de un compuesto de ciclohexilbenceno específico, tal como 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno. El rendimiento de la batería se midió después de 200 ciclos y la retención de la capacidad de descarga en relación a la capacidad de descarga inicial (100 %) fue 82,1 %. Además, la cantidad de gas generado después de 200 ciclos fue significativamente inferior a la del caso en el que no se usó de 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno (ejemplo comparativo 1).

Después de repetir el ciclo de carga y descarga cinco veces, la batería 18650 se cargó por completo para alcanzar 4,2 V a una temperatura común ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y se cargó además a una corriente constante de 2,2 A (1 C) para realizar una prueba de sobrecarga. La temperatura de superficie de la batería fue  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  o inferior, que es la temperatura de seguridad más alta convencional. Las condiciones para la preparación de la batería 18650 y el rendimiento de batería de la misma se exponen en la Tabla 2.

#### [Ejemplo 7]

Se preparó una batería cilíndrica de la misma manera que en el Ejemplo 6, excepto porque se usó un 2 % en peso (basado en la solución electrolítica no acuosa) de 1,2-difluoro-4-ciclohexilbenceno (D4CHB) en lugar de 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno. La batería cilíndrica obtenida mostró la retención de la capacidad de descarga después de 200 ciclos que se expone en la Tabla 2. En la prueba de carga excesiva, la temperatura sobre la superficie de la batería fue  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  o inferior.

#### [Ejemplo 8]

Se preparó una batería cilíndrica de la misma manera que en el Ejemplo 6, excepto porque se usó un 1 % en peso (basado en la solución electrolítica no acuosa) de *terc*-pentilbenceno (TPB) en lugar de ciclohexilbenceno. La batería cilíndrica obtenida mostró el tiempo de retención de la capacidad de descarga después de 200 ciclos que se expone en la Tabla 2. En la prueba de carga excesiva, la temperatura sobre la superficie de la batería fue  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  o inferior.

#### [Ejemplo 9]

Se preparó una batería cilíndrica de la misma manera que en el Ejemplo 6, excepto porque se usó un 1 % en peso (basado en la solución electrolítica no acuosa) de *terc*-butilbenceno (TBB) en lugar de ciclohexilbenceno. La batería cilíndrica obtenida mostró el tiempo de retención de la capacidad de descarga después de 200 ciclos que se expone en la Tabla 2. En la prueba de carga excesiva, la temperatura sobre la superficie de la batería fue  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  o inferior.

#### [Ejemplo 10]

Se preparó una batería cilíndrica de la misma manera que en el Ejemplo 6, excepto porque se usó un 1,5 % en peso (basado en la solución electrolítica no acuosa) de 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno, un 1 % en peso de *terc*-pentilbenceno (TPB) y un 0,5 % en peso de ciclohexilbenceno (CHB). La batería cilíndrica obtenida mostró el tiempo de retención de la capacidad de descarga después de 200 ciclos que se expone en la Tabla 2. En la prueba de carga excesiva, la temperatura sobre la superficie de la batería fue  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  o inferior.

#### [Ejemplo 11]

Un disolvente no acuoso de EC:VC:MEC:PS (1,3-propanosulfona), teniendo una proporción en volumen de 28:2:69:1 se preparó. Se disolvió  $\text{LiPF}_6$  en el disolvente para preparar una solución no acuosa 1 M electrolítica. Se añadieron un 2 % en peso (basado en la solución electrolítica no acuosa) de 1-fluoro-3-ciclohexilbenceno (F3CHB) y un 1 % en peso de ciclohexilbenceno (CHB) a la solución electrolítica no acuosa.

Se preparó una batería cilíndrica de la misma manera que en el Ejemplo 6, excepto por la preparación de la solución. La batería cilíndrica obtenida mostró el tiempo de retención de la capacidad de descarga después de 200 ciclos que se expone en la Tabla 2. En la prueba de carga excesiva, la temperatura sobre la superficie de la batería fue  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  o inferior.

#### [Ejemplo 12]

Se preparó un disolvente no acuoso de EC:VC:MEC:EMO (etil metil oxalato), teniendo una proporción en volumen de 28:2:69:1. Se disolvió  $\text{LiPF}_6$  en el disolvente para preparar una solución no acuosa 1 M electrolítica. Se añadieron

un 2 % en peso (basado en la solución electrolítica no acuosa) de 1-fluoro-2-ciclohexilbenceno (F2CHB) y un 1 % en peso de ciclohexilbenceno (CHB) a la solución electrolítica no acuosa.

5 Se preparó una batería cilíndrica de la misma manera que en el Ejemplo 6, excepto por la preparación de la solución. La batería cilíndrica obtenida mostró el tiempo de retención de la capacidad de descarga después de 200 ciclos que se expone en la Tabla 2. En la prueba de carga excesiva, la temperatura sobre la superficie de la batería fue 120 °C o inferior.

### [Ejemplo de comparación 3]

10 Se preparó una batería cilíndrica de la misma manera que en el Ejemplo 6, excepto porque no se usó un compuesto de ciclohexilbenceno específico, tal como 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno, y se usó un 3 % en peso (basado en la solución electrolítica no acuosa) de ciclohexilbenceno (CHB). La batería cilíndrica obtenida mostró el tiempo de retención de la capacidad de descarga después de 200 ciclos que se expone en la Tabla 2. En la prueba de carga excesiva, la temperatura sobre la superficie de la batería fue 120 °C inferior.

### [Ejemplo de comparación 4]

15 Se preparó una batería cilíndrica de la misma manera que en el Ejemplo 6, excepto porque no se usó un compuesto de ciclohexilbenceno específico, tal como 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno, y se usó un 3 % en peso (basado en la solución electrolítica no acuosa) de *terc*-butilbenceno (TBB) en lugar de ciclohexilbenceno. La batería cilíndrica obtenida mostró el tiempo de retención de la capacidad de descarga después de 200 ciclos que se expone en la Tabla 2. En la prueba de carga excesiva, la temperatura sobre la superficie de la batería fue superior a 140 °C. El efecto de la protección frente a la sobrecarga no se observó de la misma manera que en el caso en el que no se usó *terc*-butilbenceno.

20

TABLA 2

	Composición de solución electrolítica no acuosa (proporción en volumen)	Retención de la capacidad de descarga
Ejemplo 6	EC/VC/MEC+F4CHB+CHB (28/2/70 + 2 % en peso + 1 % en peso)	82,1 %
Ejemplo 7	EC/VC/MEC+D4CHB+CHB (28/2/70 + 2 % en peso + 1 % en peso)	82,4 %
Ejemplo 8	EC/VC/MEC+F4CHB+TPB (28/2/70 + 2 % en peso + 1 % en peso)	83,3 %
Ejemplo 9	EC/VC/MEC+F4CHB+TBB (28/2/70 + 2 % en peso + 1 % en peso)	82,8 %
Ejemplo 10	EC/VC/MEC+F4CHB+TPB+CHB (28/2/70 + 2 % en peso + 1 % en peso+0,5 % en peso)	83,2 %
Ejemplo 11	EC/VC/MEC/PS+F3CHB+CHB (28/2/69/1 + 2 % en peso + 1 % en peso)	84,1 %
Ejemplo 12	EC/VC/MEC/EMO+F2CHB+CHB (28/2/69/1 + 2 % en peso + 1 % en peso)	82,5 %
Ej. Comp. 3	EC/VC/MEC+CHB (28/2/70 + 3 % en peso)	74,6 %
Ej. Comp. 4	EC/VC/MEC+CHB (28/2/70 + 3 % en peso)	80,7 %*

Observación (\*): El efecto de la protección frente a la sobrecarga no se observó en el Ejemplo de Comparación 4.

25 La presente invención no está limitada por los ejemplos descritos anteriormente. Pueden ser posibles diversas combinaciones de acuerdo con la invención. En particular, las combinaciones de disolventes no pueden limitarse a los ejemplos. Además, la presente invención puede aplicarse a una batería con forma cuadrada, con forma de moneda o de laminación, aunque los Ejemplos se refieran a una batería cilíndrica.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Una solución electrolítica no acuosa para una batería secundaria de litio que comprende un electrolito en un disolvente no acuoso, que comprende un compuesto de carbonato cíclico, un compuesto de carbonato lineal y un compuesto de ciclohexilbenceno que tiene un anillo benceno al que están unidos uno o dos átomos de flúor, en el que una proporción en volumen del compuesto de carbonato cíclico y el compuesto de carbonato lineal en el disolvente no acuoso está en el intervalo de 20:80 a 40:60 y en el que la solución electrolítica no acuosa contiene además un compuesto de alquilbenceno ramificado en una cantidad del 0,01 % en peso al 3 % en peso.
- 10 2. La solución electrolítica no acuosa de la reivindicación 1, en la que el compuesto de carbonato cíclico comprende al menos dos compuestos seleccionados entre el grupo que consiste en carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, carbonato de vinileno, carbonato de dimetilvinileno y carbonato de viniletileno.
- 15 3. La solución electrolítica no acuosa de la reivindicación 1, en la que el compuesto de carbonato cíclico comprende al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en carbonato de vinileno, carbonato de dimetilvinileno y carbonato de viniletileno, y al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en carbonato de etileno, carbonato de propileno y carbonato de butileno.
- 20 4. La solución electrolítica no acuosa de la reivindicación 1, en la que el compuesto de carbonato lineal comprende al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en metil etil carbonato, carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo.
- 5 5. La solución electrolítica no acuosa de la reivindicación 1, en la que el compuesto de ciclohexilbenceno comprende al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en 1-fluoro-2-ciclohexilbenceno, 1-fluoro-3-ciclohexilbenceno y 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno.
- 25 6. La solución electrolítica no acuosa de la reivindicación 1, en la que la solución electrolítica no acuosa tiene una viscosidad dinámica a 25 °C en el intervalo de  $2,3 \times 10^{-6}$  a  $3,6 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s.
- 30 7. La solución electrolítica no acuosa de la reivindicación 1, en la que el compuesto de alquilbenceno ramificado comprende al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en isopropil benceno, ciclohexilbenceno, *terc*-butilbenceno, 1,3-di-*terc*-butilbenceno, *terc*-pentilbenceno, 4-*terc*-butilbifenilo, *terc*-pentilbifenilo, bis(4-*terc*-butilfenilo)éter y bis(4-*terc*-pentilfenil)éter.
8. La solución electrolítica no acuosa de la reivindicación 1, en la que la proporción en peso del compuesto de alquilbenceno ramificado con respecto al compuesto de ciclohexilbenceno está en el intervalo de 0,1 a 1.
9. Una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y la solución electrolítica no acuosa definida en la reivindicación 1.
10. Un procedimiento de uso de una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y la solución electrolítica no acuosa definida en la reivindicación 1, que comprende repetir la carga y descarga de la batería en una condición de carga de manera que un voltaje de terminación de la carga sea 4,2 V o superior.
- 35 11. La solución electrolítica no acuosa de la reivindicación 1, en la que la proporción en peso del compuesto de alquilbenceno ramificado con respecto al compuesto de ciclohexilbenceno que tiene un anillo benceno al que están unidos uno o dos átomos de flúor está en un intervalo de 0,1 a 0,8.