

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 908**

51 Int. Cl.:

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/0567 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.10.2001 E 01972678 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012 EP 1324417**

54 Título: **Célula secundaria de litio y electrolito no acuoso**

30 Prioridad:

03.10.2000 JP 2000303641
24.01.2001 JP 2001015468

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.03.2013

73 Titular/es:

UBE INDUSTRIES, LTD. (100.0%)
1978-96, O-AZA KOGUSHI UBE-SHI
YAMAGUCHI-KEN 755-8633, JP

72 Inventor/es:

HAMAMOTO, TOSHIKAZU;
UEKI, AKIRA;
ABE, KOJI y
MIYOSHI, KAZUHIRO

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 398 908 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

Célula secundaria de litio y electrolito no acuoso

[Campo de la invención]

5 La presente invención se refiere a una batería de litio secundaria y a una solución electrolítica no acuosa que es empleable favorablemente para la batería secundaria de litio. La invención se refiere específicamente a una batería secundaria de litio mejorada en características de batería tales como funcionamiento del ciclo, capacidad de batería y comportamiento en almacenamiento y adicionalmente en su seguridad tal como prevención de generación de calor repentino que se produzca en caso de sobrecarga y una solución electrolítica no acuosa que es favorablemente empleable para la batería secundaria cíclica.

[Antecedentes de la invención]

10 Actualmente, una batería secundaria de litio se emplea generalmente como una fuente eléctrica para dirigir dispositivos electrónicos pequeños. La batería secundaria de litio no se espera solamente para el uso de una herramienta electrónica/de comunicación portátil tal como videocámara pequeña, teléfono portátil y ordenador personal de tamaño de nota sino también como una fuente eléctrica de automóvil. La batería secundaria de litio
15 comprende un electrodo positivo, una solución electrolítica no acuosa, separador y un electrodo negativo. Se usa generalmente una batería secundaria de litio que utiliza un electrodo positivo de óxido de compuesto de litio tal como LiCoO_2 y un electrodo negativo de material carbonoso o de metal litio. Como la solución electrolítica, se usa generalmente un carbonato tal como carbonato de etileno (EC) o carbonato de propileno (PC).

20 Cuando la batería secundaria de litio se sobrecarga a un nivel superior que el voltaje de trabajo ordinario, se libera una cantidad excesiva de litio del electrodo positivo y simultáneamente se deposita excesivo litio en el electrodo negativo y se produce dendrita. Por lo tanto, tanto el electrodo positivo como el electrodo negativo se vuelven químicamente inestables. Si tanto los electrodos positivos como los negativos llegan a ser químicamente inestables, reaccionarán pronto con carbamato en la solución no acuosa de electrolito para descomponer el carbonato y tendrá lugar reacción exotérmica repentina. De acuerdo con ello, la batería como tal genera calor anormal y tiene lugar problema de bajada
25 de seguridad de baterías. El problema será más serio en el caso de que la densidad de energía de una batería secundaria de litio se incremente.

La Solicitud Provisional de Patente Japonesa 7-302614, por ejemplo, propone que se añada una pequeña cantidad de un compuesto aromático a la solución electrolítica de tal forma que la seguridad a la que se pueda asegurar la sobrecarga y el problema descrito anteriormente puedan obviarse. La Publicación Provisional de la Patente Japonesa
30 7-302614 describe derivados de anisol que tienen un peso molecular de no más de 500 y un orbital de electrones n que muestra un potencial de oxidación-reducción reversible a un potencial más noble que el potencial de electrodo positivo en el caso de carga completa. Ello explica que el derivado de anisol funcione como una lanzadera redox en la batería tal como para asegurar seguridad de la batería cuando la batería se sobrecarga.

35 La Publicación de Patente Japonesa 9-106835 revela un procedimiento para asegurar la seguridad de una batería en condición de sobrecarga empleando material carbonoso como el electrodo negativo e incorporando aproximadamente 1 al 4 % de un aditivo como bifenilo, 3-R-tiofeno, 3-clorotiofeno o furano en la solución electrolítica tal que el bifenilo o similar produce un polímero para potenciar resistencia interna de la batería cuando el voltaje de la batería excede el voltaje de trabajo máximo predeterminado.

40 La Publicación de Patente Japonesa 9-171840 revela un procedimiento para asegurar la seguridad de una batería en condición de sobrecarga empleando de forma similar bifenilo, 3-R-tiofeno, 3-clorotiofeno o furano que polimeriza produciendo material gaseoso tal como para iniciar el aparato desconector de corriente interna para formar cortocircuito interno cuando el voltaje de la batería exceda el voltaje de trabajo máximo predeterminado.

45 La Publicación de Patente Japonesa 10-321258 revela un procedimiento para asegurar la seguridad de una batería en condición de sobrecarga empleando de forma similar bifenilo, 3-R-tiofeno, 3-clorotiofeno o furano que polimeriza produciendo un polímero electroconductor para formar cortocircuito interno cuando el voltaje de la batería exceda el voltaje de trabajo máximo predeterminado.

50 La Publicación de Patente Japonesa 11-162512 señala un problema en el uso de un aditivo tal como bifenilo o similares en una batería en la que las características de la batería tales como un ciclo característico son aptas para disminuirse cuando el procedimiento cíclico se repite hasta un voltaje que excede 4,1 V o la batería se descarga a una temperatura alta que excede de 40 °C durante un periodo largo de tiempo y se señala que este problema se conserva más preponderantemente cuando la cantidad de adición de aditivo se incrementa. Para asegurar una batería en condición de sobrecarga, esta publicación propone también una solución electrolítica en la que se incorpora 2,2-difenilpropano u otro aditivo y el 2,2-difenilpropano o similar polimeriza produciendo un material gaseoso para
55 iniciar el aparato desconector de corriente interna o para dar un polímero electro-conductor para formar cortocircuito interno cuando el voltaje de la batería exceda el voltaje de trabajo máximo predeterminado.

Aunque el derivado de anisol revelado en la Publicación de Patente Japonesa 7-302614 funciona favorablemente por

lanzadera redox en el caso de sobrecarga, tiene problemas en que se observan efectos adversos en características cíclicas y estabilidad de almacenaje. En más detalle, el derivado de anisol descrito en la publicación gradualmente se descompone en el procedimiento de carga-descarga cuando la batería se emplea a una temperatura alta tal como más alta de 40 °C o se somete localmente a un voltaje relativamente alto en el uso a un voltaje de trabajo ordinario. Por lo tanto, las características de la batería bajan. Así, la cantidad de un derivado de anisol disminuye gradualmente en el curso de procedimientos de carga-descarga ordinarios y así la seguridad no puede asegurarse después de los procedimientos de carga-descarga de 300 ciclos.

El bifenilo, 3-R-tiofeno, 3-clorotiofeno y furano descritos en las Publicaciones Provisionales de Patente Japonesa 9-106835, 9-171840 y 10-321258 también trabajan favorablemente cuando tiene lugar la sobrecarga. Sin embargo, como se señala en la Publicación Provisional de Patente Japonesa 11-162512 anteriormente mencionada, confieren efecto adverso a las características del ciclo y a la estabilidad de almacenaje. Adicionalmente, el efecto adverso se incrementa cuando la cantidad de bifenilo y similares se incrementan. En más detalle, el bifenilo o similar se oxida y descompone a un potencial de 4,5 V o menos. Por lo tanto, el bifenilo o similar se descompone en el procedimiento de carga-descarga cuando la batería se emplea a una temperatura alta tal como más alta de 40 °C o se somete localmente a un voltaje relativamente alto en el uso a un voltaje de trabajo ordinario. Por lo tanto, las características de la batería bajan. Así, la cantidad de un bifenilo o similar disminuye gradualmente en el curso de procedimientos de carga-descarga y así la seguridad no se puede asegurar después de los procedimientos de carga-descarga de 300 ciclos.

La batería que contiene 2,2-difenilpropano que se describe en la Publicación Provisional de Patente Japonesa 11-162512 no muestra una seguridad alta en el momento de sobrecarga según la seguridad mostrada en la batería que contiene bifenilo. Sin embargo, aún muestra una seguridad alta en el momento de la sobrecarga, comparada con una batería que no contiene ningún aditivo. Adicionalmente, aunque la batería que contiene 2,2-difenilpropano muestra características de ciclo altas comparadas con las características de ciclo mostradas en la batería que contiene bifenilo, aún no muestra tales características de ciclo altas, según se compara con una batería que no contiene ningún aditivo. Así, la publicación describe que las características de ciclo buenas pueden llevarse a cabo solamente cuando la seguridad se ignora parcialmente. En consecuencia, ello no satisface ni las características de batería ni la seguridad de batería tal como prevención de sobrecarga.

Entre la técnica anterior adicional, el documento EP 1 065 744 A2 revela una batería secundaria de litio que incluye un ensamblaje de electrodos compuesto de placas de electrodos positivos y negativos enrollado en espiral con un separador y dispuesto en una carcasa de célula cargado con un electrolito que contiene sal de litio disuelta en disolvente orgánico, en el que la carcasa de célula se proporciona con un dispositivo interruptor para cortar una corriente de carga de la batería cuando una presión gaseosa interna de la batería excede de un valor predeterminado y en el que el disolvente orgánico contiene derivado de alquilbenceno o derivado de cicloalquilbenceno que tiene carbono terciario adyacente a un grupo fenilo.

Además, el documento JP 2001-167791 proporciona una batería secundaria de litio excelente en capacidad de propiedad de ciclación y en cantidad de retención de carga, en la que un electrolito no acuoso está disuelto en un disolvente no acuoso, en la que el electrolito no acuoso contiene un derivado de terc-butilbenceno.

Entre la técnica anterior adicional, el documento JP 10-275632 proporciona una batería secundaria electrolítica orgánica que tiene un electrodo positivo, un electrodo negativo hecho reaccionar parcialmente con electrolito orgánico para formar una membrana en la superficie y un electrolito orgánico formado de éster en forma de cadena como disolvente principal, en la que un compuesto aromático no iónico con grupos alquilo preferentemente con al menos cinco elementos de carbono o grupos alquilo y anillos de benceno unidos por medio de grupos de COO, específicamente trimelitato o su derivado, está incluido en el electrolito orgánico.

Además, el documento EP 0 746 050 A1 revela una batería secundaria de electrolito no acuoso capaz de interrumpir rápidamente la corriente de sobrecarga y reacciones de sobrecarga incluso si se sobrecarga durante la carga con una gran corriente eléctrica de tal forma que se evita el descontrol térmico que ocurre debido a la corriente de sobrecarga, en la que un compuesto de benceno, dentro del que se ha inducido un grupo sustitucional predeterminado, se añade al electrolito no acuoso de la batería secundaria de electrolito no acuoso.

Entre la técnica anterior adicional, el documento WO 99/09606 revela un electrolito para usar en una célula recargable cuyo voltaje de carga excede de 3,8 V que incluye un producto químico redox que comprende moléculas aromáticas sustituidas en las que hidrógenos α bien están ausentes, o bien están estabilizados estéricamente contra pérdida de la forma ionizada de la molécula. Un producto químico tal puede actuar como una lanzadera redox durante la sobrecarga, suprimiendo el daño a la célula y evitando la deposición de litio metálico durante la sobrecarga de una célula iónica de litio, pero no afecta la operación normal de la célula bien durante la carga o bien durante la descarga. Una molécula tal es hexa-etilbenceno.

Además, el documento JP 2000-215909 revela, como un objetivo, restringir eficientemente el calentamiento tal como para evitar termofuga de una batería incluso si un cargador falla en causar un estado de sobrecarga, conteniendo simultáneamente un compuesto aromático policíclico que tiene una cadena lateral y un compuesto de benceno en un electrolito no acuoso, en el que el electrolito comprende un compuesto aromático policíclico que tiene una cadena

lateral y un compuesto de benceno tiene preferentemente un voltaje de oxidación a un voltaje noble más que un voltaje positivo durante la carga completa. Un grupo sustituido de estos compuestos es preferentemente un grupo alquilo o un grupo alcoxilo y el número de ciclos del compuesto aromático policíclico es preferentemente 2-4.

5 Entre la técnica anterior adicional, el documento EP 0 776 058 A2 revela una batería de litio recargable no acuosa que tiene un cátodo de compuesto de inserción de litio; un ánodo de compuesto de litio; un electrolito líquido no acuoso; un voltaje de carga de operación máxima; y un dispositivo de desconexión eléctrica interna; activándose dicho dispositivo de desconexión a una presión interna predeterminada, en la que la batería comprende un aditivo monomérico mezclado en dicho electrolito líquido, polimerizando dicho aditivo monomérico a voltajes de batería mayores que el voltaje de operación máxima generando por lo tanto gas y activando por presión el dispositivo de desconexión durante abuso de sobrecarga.

10 Además, el documento US 6.074.777 revela baterías de litio recargables no acuosas protegidas contra abuso de sobrecarga incorporando pequeñas cantidades de aditivos seleccionados del grupo constituido por compuestos de fenil-R-fenilo en los que R es un hidrocarburo alifático, compuestos de bifenilo sustituidos con flúor y 3-tiofenoacetonitrilo dentro del electrolito que pueden proporcionar actuación de ciclación superior junto con protección de sobrecarga satisfactoria en baterías iónicas de litio de alto voltaje. Se describe 2,2-difenilpropano como un aditivo de agente de gaseamiento preferido en baterías equipadas con dispositivos de desconexión eléctrica.

15 La invención tiene un objetivo para proporcionar una batería secundaria de litio que esté libre de los problemas mencionados anteriormente, es decir, que está mejorada en seguridad tal como prevención de generación de calor repentino en el momento de sobrecarga y otras características de baterías tales como características de ciclo, capacidad eléctrica y estabilidad de almacenamiento.

[Descripción de la invención]

20 La presente invención se encuentra en una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo de un óxido de metal compuesto que comprende litio y un metal seleccionado del grupo constituido por cobalto y níquel, un electrodo negativo que comprende un metal de litio, una aleación de litio o un material capaz de bloquear y liberar litio y una solución electrolítica acuosa que comprende un electrolito en un disolvente no acuoso, caracterizada porque la solución electrolítica no acuosa contiene adicionalmente 1 a 5 % en peso de una combinación de un derivado de terc-alquilbenceno y ciclohexilbenceno.

25 Como se describe anteriormente, procedimientos conocidos para evitar generación de calor conocida causada por sobrecarga (es decir, descontrol térmico) tal como para asegurar seguridad de la batería son como sigue: el procedimiento de funcionamiento de lanzadera redox a un potencial de aproximadamente 4,5 V; el procedimiento de incremento de la resistencia interna produciendo un polímero a un potencial de 4,5 V o más bajo; y el procedimiento de formación de un cortocircuito en la batería produciendo un material gaseoso para iniciar un dispositivo de desconexión de corriente interno o produciendo un polímero electroconductor.

30 En contraste, el mecanismo de la prevención de sobrecarga usado en la batería de acuerdo con la invención se considera como sigue:

35 Cuando la batería está sobrecargada, el compuesto mencionado anteriormente contenido en la solución electrolítica no acuosa se descompone a un potencial en el intervalo de +4,6 V a +5,0 V, según se compara con el litio, y cobalto o níquel se disuelven en el electrodo positivo y se depositan sobre el electrodo negativo. Se asume que el cobalto o níquel depositado en el electrodo negativo evita reacción entre el metal de litio depositado sobre el electrodo negativo y el carbonato contenido en la solución electrolítica no acuosa.

40 Adicionalmente, la deposición de cobalto o níquel sobre el electrodo negativo de la batería puede causar formación algunas veces de cortocircuito de tal forma que se puede hacer la prevención de la sobrecarga. Así, la seguridad de la batería se asegura suficientemente.

45 Además, dado que el compuesto orgánico mencionado anteriormente tiene un potencial de oxidación alto de +4,6 V a +5,0 V, según se compara con el potencial de oxidación de litio, el compuesto orgánico no se descompone a una temperatura de 40 °C o más alta, en el curso de procedimientos de carga-descarga repetidos y en el caso de que el voltaje exceda localmente de 4,2 V.

50 De acuerdo con ello, se proporciona una batería secundaria de litio que no tiene solamente buena seguridad para evitar sobrecarga sino también buenas características tales como características de ciclo, capacidad de batería y estabilidad de almacenamiento.

[Mejores realizaciones para llevar a cabo la invención]

55 Ejemplos de la combinación de compuestos orgánicos a incorporarse dentro de la solución electrolítica de acuerdo con la invención incluyen los siguientes compuestos. El potencial de oxidación de cada compuesto orgánico, según se compara con el de litio (determinado en la manera descrita en el trabajo establecido más adelante, ejemplos) se describe entre paréntesis.

- La solución electrolítica no acuosa contiene adicionalmente al menos uno de los derivados de terc-alquilbenceno en combinación con ciclohexilbenceno (4,7 V). Ejemplos del terc-alquilbenceno son los siguientes: derivados de terc-butilbenceno tales como terc-butilbenceno (4,9 V), 1-fluoro-4-terc-butilbenceno (4,9 V), 1-cloro-4-terc-butilbenceno (4,9 V), 1-bromo-4-terc-butilbenceno (4,9 V), 1-yodo-4-terc-butilbenceno (4,9 V), 5-terc-butil-m-xileno (4,6 V), 4-terc-butiltolueno (4,7 V), 3,5-di-terc-butiltolueno (4,8 V), 1,3-di-terc-butilbenceno (4,9 V), 1,4-di-terc-butilbenceno (4,9 V), 1,3,5-tri-terc-butilbenceno (5,0 V); y derivados de terc-alquilbenceno tales como terc-pentilbenceno (4,8 V), 1-metil-4-terc-pentilbenceno (4,7 V), 5-terc-pentil-m-xileno (4,6 V), 1-etil-1-(metilpropil)benceno (4,8 V), (1,1-di-etilpropil)benceno (4,8 V), 1,3-di-terc-pentilbenceno (4,7 V) y 1,4-di-terc-pentilbenceno (4,7 V).
- En particular, dado que en la solución electrolítica un compuesto orgánico que tiene un potencial de oxidación alto de 4,8-5,0 V, es decir el terc-alquilbenceno anteriormente mencionado se combina con ciclohexilbenceno que tiene un potencial de oxidación bajo tal como 4,7 V, se potencia la prevención de la sobrecarga. El terc-alquilbenceno se emplea preferentemente en una cantidad de 4 o menos partes, más preferentemente 0,3 a 3 partes, lo más preferentemente 0,5 a 2,5 partes, por una parte del ciclohexil-benceno. Como se describe anteriormente, el uso de combinación de dos o más compuestos orgánicos que tienen diferentes potenciales de oxidación es efectivo para potenciar la prevención de la sobrecarga. La solución electrolítica no acuosa usada en la batería de la presente invención comprende compuestos orgánicos que se descomponen a un potencial inicial en el intervalo de +4,6 V a +5,0 V y el cobalto o níquel en el electrodo positivo se disuelve en la solución en el momento de la sobrecarga.
- Si la cantidad del compuesto orgánico es excesivamente grande, la conductividad eléctrica de la solución electrolítica puede variar y así las características de la batería pueden bajar. Si la cantidad es demasiado pequeña, se logra efecto suficiente para evitar la generación de calor repentina causada por sobrecarga. La cantidad de la combinación anterior está en el intervalo del 1 al 5 % en peso por la cantidad de la solución electrolítica.
- Ejemplos de los disolventes no acuosos empleados en la invención incluyen carbonatos cíclicos tales como carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de butileno (BC) y carbonato de vinileno (VC); lactonas tales como γ -butilolactona; carbonatos lineales tales como carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de metiletilo (MEC) y carbonato de dietilo (DEC); éteres tales como tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano y 1,2-dibutoxietano; nitrilos tales como acetonitrilo; ésteres tales como propionato de metilo, pivalato de metilo y pivalato de octilo; y amidas tales como dimetilformamida.
- Los disolventes no acuosos se pueden emplear individualmente o en combinación de dos o más. No hay ninguna limitación con respecto a las combinaciones. Los ejemplos son una combinación de un carbonato cíclico y de un carbonato lineal, una combinación de un carbonato cíclico y una lactona y una combinación de los tres carbonatos cíclicos y de un carbonato lineal.
- Ejemplos de los electrolitos incluyen LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_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 $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$. Estos electrolitos pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más. Generalmente, los electrolitos pueden incorporarse dentro del disolvente no acuoso en una cantidad tal para dar una solución electrolítica de 0,1 M a 3 M, preferentemente de 0,5 M a 1,5 M.
- La solución electrolítica puede prepararse, por ejemplo, mezclando los disolventes no acuosos anteriormente mencionados y disolviendo al menos un compuesto orgánico en los disolventes mezclados.
- La solución electrolítica anterior es empleable favorablemente como un elemento para elaboración de la batería secundaria de litio de la presente invención.
- De acuerdo con la presente invención, los óxidos de metales compuestos que comprenden litio y cobalto o níquel se emplean como los materiales activos de electrodos positivos. Los ejemplos de los óxidos metálicos compuestos incluyen LiCoO_2 , LiNiO_2 y $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0,01 < x < 1$). Adicionalmente, se puede emplear una mezcla de LiCoO_2 y LiMn_2O_4 , una mezcla de LiCoO_2 y LiNiO_2 y una mezcla de LiMn_2O_4 y LiNiO_2 .
- El electrodo positivo puede elaborarse amasando el material activo positivo mencionado anteriormente, un material electro-conductor tal como negro de acetileno o negro de carbón y un aglutinante tal como poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), copolímero de estireno-butadieno (SBR), copolímero de acrilonitrilo-butadieno (NBR), o carboximetilcelulosa (CMC) para dar una composición de electrodo positiva; recubriendo la composición de electrodo positivo en un colector tal como papel de aluminio, lámina inoxidable, o placa de cierre; y calentando la composición revestida al vacío a una temperatura de aproximadamente 50 a 250 °C durante aproximadamente 2 horas.
- Como el material activo de electrodo negativo, se emplean un metal litio, aleaciones de litio, materiales capaces de incluir y liberar litio (carbonos descompuestos térmicamente, coques, grafitos (grafito artificial y grafito natural), compuestos poliméricos orgánicos cocidos, fibras carbonosas) y preferentemente óxidos de estaño compuestos. Se prefiere emplear materiales carbonosos que tengan una estructura cristalina de grafito en la que la distancia reticular de la superficie reticular (002), a saber, d_{002} , esté en el intervalo de 0,335 a 0,340 nm (nanómetro). El material activo de electrodo negativo en la forma pulverulenta tal como polvo carbonoso se usa preferentemente en combinación con un aglutinante tal como terpolímero de etileno propileno dieno (EPDM), politetrafluoroetileno (PTFE), poli(fluoruro de

vinilideno) (PVDF), copolímero de estireno-butadieno (SBR), copolímero de acrilonitrilo-butadieno (NBR) o carboximetilcelulosa (CMC).

5 No hay limitaciones específicas con respecto a la estructura de la batería secundaria no acuosa. Por ejemplo, la batería secundaria no acuosa puede ser una batería tipo moneda o una batería polimérica que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y separadores individuales o plurales, o una batería cilíndrica o prismática que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un rodillo separador. Los separadores pueden ser separadores conocidos tales como separadores microporosos de poliolefina, otras películas microporosas, telas tejidas y telas no tejidas.

10 La batería secundaria de litio de la invención muestra características de ciclo excelentes durante un largo periodo de tiempo incluso a un voltaje de trabajo alto tal como un voltaje más alto que 4,2 V y adicionalmente muestra características de ciclo excelentes incluso a 4,3 V. El voltaje de punto de corte puede ser 2,0 V o más alto y además puede ser 2,5 V o más alto. El valor actual no está limitado. Generalmente, la batería trabaja a una descarga de corriente constante de 0,1 a 3 C. La batería secundaria de litio de la invención puede cargarse y descargarse en el intervalo de temperaturas amplio de -40 °C a 100 °C, preferentemente dentro de 0 a 80 °C.

15 La presente invención se describe adicionalmente por los siguientes ejemplos y ejemplos de comparación.

[Ejemplo de referencia 1]

(Medida de potencial de oxidación)

20 Se disolvió LiPF_6 en carbonato de propileno (disolvente no acuoso) dando una solución electrolítica (concentración: 1 M). En la solución electrolítica se disolvió terc-butilbenceno en una cantidad del 2 % en peso. El potencial de oxidación se midió a temperatura ambiente (20 °C) por medio de un analizador electroquímico (Modelo 608A, disponible de ALS Corporation). El electrodo de referencia fue un metal de litio y el electrodo de trabajo fue un electrodo de polo de platino (1 mm de diámetro). La exploración se hizo desde +3 V hasta +6 V a una velocidad de 10 mV/segundo. El valor de potencial al que se observó una variación de corriente de 0,1 mA se determinó que era el potencial de oxidación. El valor medido se redondeó a dos cifras decimales. Como un resultado, el potencial de oxidación de terc-butilbenceno se determinó que era 4,9 V.

(Preparación de solución de electrolitos)

Se preparó una mezcla no acuosa de EC/PC/DEC (30/5/65, proporción en volumen). En la mezcla acuosa se disolvió LiPF_6 a una concentración de 1 M. Adicionalmente, se situó terc-butilbenceno en la solución electrolítica a una concentración del 2 % en peso.

30 (Elaboración de batería secundaria de litio y medidas de características de batería)

Se mezclaron LiCoO_2 (material activo de electrodo positivo, al 90 % en peso), acetileno negro (material electro-conductor, al 5 % en peso) y poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante, al 5 % en peso). Se añadió a la mezcla resultante 1-metil-2-pirrolidona. La mezcla así producida en forma de suspensión se revistió en papel de aluminio, se secó y se prensó dando un electrodo positivo.

35 Se mezclaron grafito artificial (material activo de electrodo negativo, al 95 % en peso) y poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante, al 5 % en peso). Se añadió adicionalmente a la mezcla resultante 1-metil-2-pirrolidona. La mezcla así producida en forma de suspensión se revistió en lámina de cobre, se secó y se prensó dando un electrodo positivo.

40 Los electrodos positivos y negativos, un separador de película de polipropileno micro-poroso y la solución electrolítica no acuosa anteriormente mencionada se combinaron elaborando una batería cilíndrica (tamaño 18650, diámetro: 18 mm, grosor: 65 mm). La batería se equipó con una abertura liberable por presión y con un dispositivo de desconexión de corriente interno.

45 La batería 18650 se cargó a una temperatura alta (45 °C) con una corriente eléctrica constante (1,45 A, 1C) en voltaje constante alcanzando 4,2 V y se cargó adicionalmente al voltaje terminal 4,2 V. El periodo de tiempo total fue de 3 horas. Subsiguientemente, la batería se descargó dando una corriente eléctrica constante (1,45 A, 1C) dando un voltaje terminal de 2,5 V. El ciclo de carga-descarga se repitió.

La capacidad de descarga inicial fue casi la misma que la capacidad medida en una batería usando un LiPF_4 1 M y un mezcla de disolventes de EC/PC/DEC (30/5/65, proporción en volumen) (véase Ejemplo de Comparación 1).

50 Después de los procedimientos de carga-descarga de 300 ciclos, la retención de capacidad de descarga fue del 85,5 % de la capacidad de descarga inicial (100 %). La estabilidad de almacenaje a temperaturas altas también fue buena. La batería 18650 que se ha sometido a los procedimientos de carga-descarga de 300 ciclos se sobrecargó después cargando continuamente la batería de carga total a una temperatura ambiente (20 °C) en una corriente constante (2,9 A, 2C). La corriente se desconectó después de 25 minutos y la temperatura superficial más alta de la batería después de la desconexión de la corriente fue de 68 °C.

Los materiales y condiciones de la batería cilíndrica de tamaño 18650 y las características de la batería se exponen en la Tabla 1.

[Ejemplo de referencia 2]

5 Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1 excepto que se añadió terc-butilbenceno a la solución electrolítica en una cantidad del 5 % en peso, para medir el potencial de oxidación. El resultado se expone en la Tabla 1.

Los materiales y condiciones de la batería de tamaño 18650 así como la retención de capacidad de descarga después de procedimientos de carga-descarga de 300 ciclos, el periodo de desconexión de corriente y la temperatura de superficie más alta de la batería después de la desconexión de corriente se exponen en la Tabla 1.

[Ejemplo 3]

10 Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1 excepto que cada uno de terc-butilbenceno y ciclohexilbenceno se añadieron a la solución electrolítica en una cantidad del 1 % en peso, midiendo los potenciales de oxidación. Los resultados se exponen en la Tabla 1.

15 Los materiales y condiciones de la batería de tamaño 18650 así como la retención de capacidad de descarga después de procedimientos de carga-descarga de 300 ciclos, el periodo de desconexión de corriente y la temperatura de superficie más alta de la batería después de la desconexión de corriente se exponen en la Tabla 1.

Se entiende que la temperatura después de desconexión de corriente es baja y el periodo de desconexión de corriente es corto, según se comparan con aquellos medidos en Ejemplo 1. De acuerdo con ello, se entiende que el efecto de evitar sobrecarga es más alto que aquel mostrado en Ejemplo 1.

[Ejemplo de referencia 4]

20 Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1 excepto que se añadió 1-bromo-terc-butilbenceno a la solución electrolítica en una cantidad del 2 % en peso, midiendo el potencial de oxidación. El resultado se expone en la Tabla 1.

Los materiales y condiciones de la batería de tamaño 18650 así como la retención de capacidad de descarga después de procedimientos de carga-descarga de 300 ciclos, el periodo de desconexión de corriente y la temperatura de superficie más alta de la batería después de la desconexión de corriente se exponen en la Tabla 1.

25 **[Ejemplo de comparación 1]**

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1 excepto que no se añadió terc-butilbenceno a la solución electrolítica, midiendo el potencial de oxidación. El resultado se expone en la Tabla 1.

30 Los materiales y condiciones de la batería de tamaño 18650 así como la retención de capacidad de descarga después de procedimientos de carga-descarga de 300 ciclos, el periodo de desconexión de corriente y la temperatura de superficie más alta de la batería después de la desconexión de corriente se exponen en la Tabla 1.

[Ejemplos de comparación 2 a 4]

35 Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1 excepto que, en lugar de terc-butilbenceno, se añadió a la solución electrolítica 4-fluoroanisol (Ejemplo de Comparación 2), 2-clorotiofeno (Ejemplo de Comparación 3) o bifenilo (Ejemplo de Comparación 4) en una cantidad del 2 % en peso midiendo el potencial de oxidación. Los resultados se exponen en la Tabla 1.

Los materiales y condiciones de la batería de tamaño 18650 así como la retención de capacidad de descarga después de procedimientos de carga-descarga de 300 ciclos, el periodo de desconexión de corriente y la temperatura de superficie más alta de la batería después de la desconexión de corriente se exponen en la Tabla 1.

[Ejemplo de referencia 5]

40 Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1 excepto que se reemplazó el LiCoO_2 (material activo de electrodos positivos) con $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, se empleó una solución electrolítica de LiPF_6 1 M en un disolvente no acuoso de EC/PC/VC/DEC (30/5/2/63, proporción de volumen) y se añadió terc-butilbenceno a la solución electrolítica en una cantidad del 3 % en peso, elaborando una batería cilíndrica de tamaño 18650 y midiendo las características de baterías. Los materiales y condiciones de batería cilíndrica de tamaño 18650 y las características de las baterías se exponen en la Tabla 1.

45

[Ejemplo]

50 Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1 se repitieron excepto que se reemplazó el LiCoO_2 (material activo de electrodos positivos) con $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, se empleó una solución electrolítica de LiPF_6 1 M en un disolvente no acuoso de EC/PC/VC/DEC (30/5/2/63, proporción en volumen) y se añadieron terc-butilbenceno y ciclohexilbenceno a la solución electrolítica en cantidades del 2 % en peso y del 1 % en peso, respectivamente, elaborando una batería

cilíndrica de tamaño 18650 y midiendo las características de la batería. Los materiales y condiciones de batería cilíndrica de tamaño 18650 y las características de las baterías se exponen en la Tabla 1.

[Ejemplo de comparación 5]

5 Se repitieron los procedimientos del Ejemplo de Comparación 1 excepto que se reemplazó el LiCoO_2 (material de electrodo positivo activo) con $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, elaborando una batería cilíndrica de tamaño 18650 y midiendo las características de la batería. Los materiales y condiciones de batería cilíndrica de tamaño 18650 y las características de las baterías se exponen en la Tabla 1.

[Ejemplo de referencia 7]

10 Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1 excepto que se reemplazó el terc-butylbenceno con terc-pentylbenceno en una cantidad del 2 % en peso, elaborando una batería cilíndrica de tamaño 18650 y midiendo las características de la batería.

Los materiales y condiciones de la batería cilíndrica de tamaño 18650 y las características de la batería se exponen en la Tabla 1.

[Ejemplo de referencia 8]

15 Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1 excepto que se reemplazó el terc-butylbenceno con una combinación de terc-butylbenceno y terc-pentylbenceno ambos en cantidades del 2 % en peso elaborando una batería cilíndrica de tamaño 18650 y midiendo las características de la batería. Los materiales y condiciones de la batería cilíndrica de tamaño 18650 y las características de la batería se exponen en la Tabla 1.

[Ejemplo 9]

20 Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1 excepto que se añadieron terc-pentylbenceno y ciclohexilbenceno a la solución electrolítica en cantidades del 2 % en peso y del 1 % en peso, respectivamente, elaborando una batería cilíndrica de tamaño 18650 y midiendo las características de la batería. Los materiales y condiciones de la batería cilíndrica de tamaño 18650 y las características de la batería se exponen en la Tabla 1.

[Ejemplo 10]

25 Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1 excepto que se añadieron terc-butylbenceno, terc-pentylbenceno y ciclohexilbenceno a la solución electrolítica en cantidades del 2 % en peso, del 2 % en peso y del 1 % en peso, respectivamente, elaborando una batería cilíndrica de tamaño 18650 y midiendo las características de la batería. Los materiales y condiciones de la batería cilíndrica de tamaño 18650 y las características de la batería se exponen en la Tabla 1.

30 En todos los Ejemplos mencionados anteriormente, se depositó una cantidad de cobalto o níquel en el electrodo negativo cuando tuvo lugar la sobrecarga. De acuerdo con ello, está claro que la batería de la invención que contiene la solución electrolítica no acuosa es superior a la batería de los Ejemplos de Comparación en la seguridad en la sobrecarga y en las características de ciclo.

Tabla 1

| | Posi./ Nega. | Compuesto Orgánico (en % en peso) | Pot. de Oxid. Per. de Desc. (min.) | Temp. Máx. (°C) | Retención después de 300 ciclos (en %) | |
|--------|---------------------------------|--|------------------------------------|-----------------|--|------|
| Ej. 1* | $\text{LiCoO}_2/\text{G. Art.}$ | terc-butyl-benceno (2) | 4,9 | 25 | 68 | 85,5 |
| Ej. 2* | $\text{LiCoO}_2/\text{G. Art.}$ | terc-butyl-benceno (5) | 4,9 | 23 | 66 | 85,1 |
| Ej. 3 | $\text{LiCoO}_2/\text{G. Art.}$ | terc-butyl-benceno (1) ciclohexil-benceno (1) | 4,9 4,7 | 18 | 64 | 85,3 |
| Ej. 4* | $\text{LiCoO}_2/\text{G. Art.}$ | 1-bromo-4-terc-butyl-benceno (2) | 4,9 | 26 | 69 | 85,2 |

ES 2 398 908 T3

(continuación)

| | Posi./ Nega. | Compuesto Orgánico (en % en peso) | Pot. de Oxid. | Per. de Desc. (min.) | Temp. Máx. (°C) | Retención después de 300 ciclos (en %) |
|--------|-----------------------------|---|---------------|----------------------|-----------------|--|
| Com. 1 | LiCoO ₂ /G. Art. | Ninguno | 5,4 | 31 | D.T. | 82,8 |
| Com. 2 | LiCoO ₂ /G. Art. | 4-fluoro-anisol (2) | 4,5 | 22 | 118 | 72,6 |
| Com. 3 | LiCoO ₂ /G. Art. | 2-cloro- tiofeno (2) | 4,4 | 19 | 92 | 73,3 |
| Com. 4 | LiCoO ₂ /G. Art. | bifenilo (2) | 4,5 | 18 | 83 | 74,2 |
| Ej. 5* | (comp.)/G. Art. | terc-butyl-benceno (3) | 4,9 | 24 | 67 | 84,7 |
| Ej. 6 | (comp.)/G. Art. | terc-butyl-benceno (2) ciclohexil-benceno (1) | 4,9 4,7 | 19 | 65 | 84,3 |
| Com. 5 | (comp.)/G. Art. | Ninguno | 5,4 | 31 | F.T. | 80,4 |
| Ej. 7* | LiCoO ₂ /G. Art. | terc-pentil-benceno (2) | 4,8 | 22 | 66 | 85,3 |
| Ej. 8* | LiCoO ₂ /G. Art. | terc-butyl-benceno (2) terc-pentil-benceno (2) | 4,9 4,8 | 20 | 64 | 85,2 |
| Ej. 9 | LiCoO ₂ /G. Art. | terc-pentil-benceno (2) ciclohexil-benceno (1) | 4,8 4,7 | 17 | 63 | 84,7 |
| Ej. 10 | LiCoO ₂ /G. Art. | terc-butyl-benceno (2) terc-pentil-benceno (2) ciclohexil-benceno (1) | 4,9 4,8 4,7 | 17 | 63 | 84,9 |

(*) (Referencia)

Comentarios: G. Art. = Grafito Artificial (comp.) = LiNi_{0,8}Co_{0,2}O₂

Pot. de Oxid. = Potencial de Oxidación

Per. de Desc. = Periodo de Desconexión de Corriente

Temp. Máx. = Temperatura Máxima (Más Alta)

Retención después de 300 ciclos = Retención de Capacidad de Descarga después de 300 Procedimientos de Ciclos de Carga-Descarga

D.T. = Descontrol Térmico

Composición de solución electrolítica (% en vol.)

Ejemplos de Referencia 1, 2, 4, 5, 7, 8, Ejemplos de Comparación 1-5 y Ejemplos 3 y 9-10: 1M LiPF₆ + EC/PC/DEC (30/5/65, proporción en volumen)

Ejemplos 5 y 6: LiPF₆ 1 M + EC/PC/VC/DEC (30/5/2/63, proporción en volumen)

5 Los ejemplos anteriormente descritos están relacionados con la batería cilíndrica de tamaño 18650. Sin embargo, la invención es aplicable a baterías del tipo prismático, el tipo laminado con aluminio y el tipo moneda.

[Utilidad industrial]

La batería secundaria de litio de la invención muestra buena seguridad evitando sobrecarga y muestra adicionalmente buenas características de batería tales como características cíclicas, capacidad de batería y estabilidad de almacenaje.

10

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo de un óxido de metal compuesto que comprende litio y un metal seleccionado del grupo constituido por cobalto y níquel, un electrodo negativo que comprende un metal de litio, una aleación de litio o un material capaz de bloquear y liberar litio y una solución electrolítica acuosa que comprende un electrolito en un disolvente no acuoso, **caracterizada porque** la solución electrolítica no acuosa contiene adicionalmente 1 a 5 % en peso de una combinación de un derivado de terc-alquilbenceno y ciclohexilbenceno.
- 10 **2.** La batería secundaria de litio de la reivindicación 1, en la que el derivado de terc-alquilbenceno es un derivado de butilbenceno seleccionado del grupo constituido por terc-butilbenceno, 1-fluoro-4-terc-butilbenceno, 1-cloro-4-terc-butilbenceno, 1-bromo-4-terc-butilbenceno, 1-yodo-4-terc-butilbenceno, 5-terc-butil-m-xileno, 4-terc-butiltolueno, 3,5-di-terc-butiltolueno, 1,3-di-terc-butilbenceno, 1,4-di-terc-butilbenceno y 1,3,5-tri-terc-butilbenceno.
- 3.** La batería secundaria de litio de la reivindicación 1, en la que el derivado de terc-alquilbenceno es terc-butilbenceno o 1,3-di-terc-butilbenceno.
- 15 **4.** La batería secundaria de litio de la reivindicación 1, en la que el derivado de terc-alquilbenceno es un derivado de pentilbenceno seleccionado del grupo constituido por terc-pentilbenceno, 1-metil-4-terc-pentilbenceno, 5-terc-pentil-m-xileno, 1,3-di-terc-pentilbenceno y 1,4-di-terc-pentilbenceno.
- 5.** La batería secundaria de litio de la reivindicación 1, en la que el derivado de terc-alquilbenceno es terc-pentilbenceno.
- 20 **6.** La batería secundaria de litio de la reivindicación 1, en la que el derivado de terc-alquilbenceno está contenido en una cantidad de 0,3-3 partes, por una parte del ciclohexilbenceno.
- 7.** La batería secundaria de litio de la reivindicación 1, en la que el disolvente no acuoso comprende una combinación de un carbonato cíclico y un carbonato lineal.
- 25 **8.** La batería secundaria de litio de la reivindicación 1, en la que el disolvente no acuoso contiene un carbonato cíclico seleccionado del grupo constituido por carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno y carbonato de vinileno.
- 9.** La batería secundaria de litio de la reivindicación 1, en la que el disolvente no acuoso contiene un carbonato lineal seleccionado del grupo constituido por carbonato de dimetilo, carbonato de metiletilo y carbonato de dietilo.
- 10.** La batería secundaria de litio de la reivindicación 1, en la que el electrodo negativo es grafito.
- 30 **11.** La batería secundaria de litio de la reivindicación 1, en la que el electrodo negativo es material carbonoso que tiene una estructura cristalina de grafito en la que una distancia reticular de la superficie reticular (002) está en el intervalo de 0,035 a 0,340 nm.