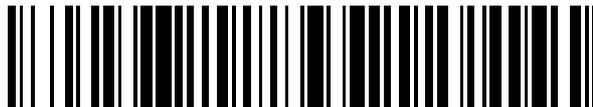


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 406 956**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.05.2005** **E 05743834 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2013** **EP 1772924**

54 Título: **Disolución electrolítica no acuosa y batería secundaria de litio**

30 Prioridad:

28.05.2004 JP 2004159283

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

10.06.2013

73 Titular/es:

**UBE INDUSTRIES, LTD. (100.0%)
1987-96, O-AZA KOGUSHI
UBE-SHI, YAMAGUCHI 755-8633, JP**

72 Inventor/es:

**ABE, KOJI;
MIYOSHI, KAZUHIRO y
KUWATA, TAKAAKI**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 406 956 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Disolución electrolítica no acuosa y batería secundaria de litio

[Campo de la invención]

5 La presente invención se refiere a una disolución electrolítica no acuosa empleable para fabricar una batería secundaria de litio que tiene excelentes características de la batería en el comportamiento de los ciclo, capacidad eléctrica y propiedad de almacenamiento. La invención también se refiere a una batería secundaria de litio que emplea la disolución electrolítica no acuosa.

[Antecedentes de la invención]

10 Recientemente, una batería secundaria de litio se emplea generalmente como una fuente eléctrica para poner en marcha dispositivos electrónicos pequeños. La batería secundaria de litio comprende esencialmente un electrodo positivo, una disolución electrolítica no acuosa, y un electrodo negativo. De forma favorable, se emplea una batería secundaria de litio que utiliza un electrodo positivo de un óxido de un compuesto de litio tal como LiCoO_2 , y un electrodo negativo de un material carbonoso o litio metálico. Como la disolución electrolítica para la batería secundaria de litio, se usa generalmente un carbonato tal como carbonato de etileno (EC) o carbonato de propileno (PC).

[Descripción de la invención]

[Problemas a resolver por la invención]

20 Aunque las baterías secundarias de litio conocidas pueden satisfacer necesidades básicas, no obstante se desea proporcionar una batería secundaria que muestre características mejoradas en el comportamiento de los ciclo y la capacidad eléctrica.

25 Una batería secundaria de litio que utiliza un electrodo positivo de LiCoO_2 , LiMn_2O_4 o LiNiO_2 muestra algunas veces disminución de los comportamientos eléctricos debido a que una porción del disolvente no acuoso en la disolución electrolítica no acuosa se descompone de forma oxidativa durante la carga, y por tanto el producto de descomposición producido perturba la reacción electroquímica deseada. Se considera que la descomposición está provocada por la oxidación electroquímica del disolvente en la interfaz entre el electrodo positivo y la disolución electrolítica no acuosa.

30 La batería secundaria de litio que utiliza un electrodo negativo de material carbonoso de cristalización elevada, tal como grafito natural o grafito artificial, también muestra disminución de los comportamientos eléctricos debido a que un disolvente de la disolución electrolítica se descompone de forma reductora sobre la superficie del electrodo negativo durante la carga. La descomposición reductora también se produce en los procedimientos repetidos de carga y descarga.

A fin de mejorar los comportamiento (particularmente, el comportamiento de los ciclo) de una batería secundaria de litio, la Publicación 1 de Patente describe que 1,3-propanosultona está contenida preferiblemente en una cantidad de preferiblemente 0,1 a 9% en peso en un disolvente no acuoso.

35 Para los mismos fines, la Publicación 2 de Patente describe que el sulfito de glicol está contenido preferiblemente en una cantidad de preferiblemente 0,05 a 99,99% en volumen en un disolvente no acuoso.

La Publicación 3 de Patente también describe que un compuesto de sultona se incorpora en una disolución electrolítica no acuosa de una batería secundaria de litio.

40 Además, en las Publicaciones 4 a 8 de Patente se describe que un compuesto que contiene triples enlaces se incorpora en una disolución electrolítica no acuosa de una batería secundaria de litio.

la Publicación 9 de Patente describe una disolución electrolítica no acuosa para baterías secundarias de litio que se describe que tiene excelentes características de ciclo, en la que se disuelve una sal electrolítica en un disolvente no acuoso, y en la que se añaden adicionalmente 0,01-10% en peso de un compuesto de carbonato de vinileno y 0,01-10% en peso de un compuesto alquínico.

45 La Publicación 10 de Patente describe una disolución electrolítica acuosa obtenida disolviendo un electrolito en un disolvente no acuoso para proporcionar una batería secundaria de litio que se describe que es excelente en las características del ciclo de la batería, y en las características de la batería tales como capacidad eléctrica y características de conservación de la carga. El disolvente no acuoso incluye dos o más compuestos, compuestos principalmente de un carbonato cíclico y un carbonato de cadena. Hay una diferencia de 0,4 V o menos en el potencial de reducción entre el compuesto que tiene el mayor potencial de reducción y el compuesto que tiene el menor potencial de reducción.

5 A fin de mejorar la capacidad eléctrica de una batería secundaria de litio, también se ha estudiado incrementar la densidad de la capa compuesta del electrodo positivo o negativo. Sin embargo, se encontró que, si la capa compuesta del electrodo positivo está densamente formada (por ejemplo, en la densidad de 3,2 a 4,0 g/cm³) sobre la hoja metálica de aluminio, o si la capa de la composición del electrodo negativo está densamente formada (por ejemplo, en la densidad de 1,0 a 2,0 g/cm³) sobre la hoja metálica de cobre, la disolución electrolítica disminuye gradualmente hasta secarse (se disminuye) en los procedimientos repetidos de carga y descarga y, como resultado, se acorta el tiempo de vida del ciclo.

Publicación 1 de patente: JP-A-11-339850

Publicación 2 de patente: JP-A-11-121032

10 Publicación 3 de patente: JP-A-2000-3724 (Patente U.S. nº 6.033.809)

Publicación 4 de patente: JP-A-2000-195545 (Patente U.S. nº 6.479.191)

Publicación 5 de patente: JP-A-2001-43895

Publicación 6 de patente: JP-A-2001-313072 (Patente U.S. nº. 6.479.191)

Publicación 7 de patente: JP-A-2002-100399

15 Publicación 8 de patente: JP-A-2002-124297

Publicación 9 de patente: WO 2005/008829 A1

Publicación 10 de patente: JP-A-2001-43895

[Medios para resolver los problemas]

20 La presente invención tiene como objeto resolver los problemas anteriores en la disolución electrolítica no acuosa para una batería secundaria de litio y proporcionar de ese modo una disolución electrolítica no acuosa utilizable para fabricar una batería secundaria de litio de comportamiento de ciclo de la batería mejorado, de capacidad eléctrica mejorada y de propiedad de almacenamiento mejorada en el estado cargado.

25 La presente invención se basa en una disolución electrolítica no acuosa para una batería secundaria de litio, que comprende una sal electrolítica disuelta en un disolvente no acuoso, caracterizada por contener 0,01 a 10% en peso de un éster de ácido que contiene azufre y 0,01 a 10% en peso de un compuesto que contiene triples enlaces, en la que este último se define como en la reivindicación 1.

La invención también se basa en una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y una disolución electrolítica no acuosa, en la que la disolución electrolítica es la disolución electrolítica mencionada anteriormente de la invención.

30 La disolución electrolítica no acuosa de la invención se usa ventajosamente para una batería secundaria de litio en la que el electrodo positivo comprende un material que contiene óxido de un compuesto de litio, y en la que el electrodo negativo comprende un material capaz de absorber y liberar iones litio.

[Efecto de la invención]

35 Una batería secundaria de litio que emplea la disolución electrolítica no acuosa de la invención es excelente en los comportamientos de la batería tales como el comportamiento del ciclo, capacidad eléctrica y propiedad de almacenamiento.

[Mejor realización de la invención]

40 Se ha revelado que, si se incorporan cantidades específicas de un éster de ácido que contiene azufre y un compuesto que contiene triples enlaces en una disolución electrolítica no acuosa de una batería secundaria de litio que tiene capacidad elevada, se evita que la disolución electrolítica se seque, y la batería resultante muestra un excelente comportamiento del ciclo. El mecanismo de este efecto no está claro, pero se piensa que el éster de ácido que contiene azufre y el compuesto que contiene triples enlaces reaccionan entre sí para formar una película superficial fuerte sobre el electrodo negativo.

45 Los ejemplos representativos del éster de ácido que contiene azufre son ésteres de ácidos que contienen azufre cíclicos, pero también se pueden emplear ésteres de ácidos que contienen azufre no cíclicos. Los ésteres de ácidos que contienen azufre cíclicos son, por ejemplo, sultonas, sulfitos cíclicos y sulfatos cíclicos. Se prefieren las sultonas y los sulfitos cíclicos. Los ésteres de ácidos que contienen azufre no cíclicos son, por ejemplo, sulfitos no cíclicos, sulfatos no cíclicos, disulfonatos y trisulfonatos. Se prefieren sulfitos no cíclicos y disulfonatos.

Los ejemplos de las sultonas incluyen 1,3-propano sultona, 1,3-butano sultona, 1,4-butano sultona y 1,3-propeno sultona. Se prefiere particularmente 1,3-propano sultona.

Los ejemplos de sulfitos cíclicos incluyen sulfito de glicol, sulfito de propileno, sulfito de butileno, sulfito de vinileno y sulfito de catecol. Se prefiere particularmente sulfito de glicol.

5 Los ejemplos de los sulfitos no cíclicos incluyen sulfito de dimetilo, sulfito de dietilo, sulfito de dipropilo, sulfito de dibutilo, sulfito de dipentilo, sulfito de dihexilo, sulfito de diheptilo, sulfito de dioctilo y sulfito de dialilo.

Los ejemplos de los sulfatos cíclicos incluyen sulfato de glicol, sulfato de propileno, sulfato de vinileno y sulfato de catecol. Se prefiere sulfato de glicol.

10 Los ejemplos de sulfatos no cíclicos incluyen sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, sulfato de dipropilo, sulfato de dibutilo, sulfato de dipentilo, sulfato de dihexilo, sulfato de diheptilo, sulfato de dioctilo y sulfato de dialilo.

15 Los ejemplos de los disulfonatos incluyen dimetanosulfonato de etilenglicol, dimetanosulfonato de 1,2-propanodiol, dimetanosulfonato de 1,3-propanodiol, dimetanosulfonato de 1,3-butanodiol, dimetanosulfonato de 1,4-butanodiol, dimetanosulfonato de 2,3-butanodiol, dimetanosulfonato de 1,5-pentanodiol, dimetanosulfonato de 1,6-hexanodiol, dimetanosulfonato de 1,7-heptanodiol, y dimetanosulfonato de 1,8-octanodiol. Se prefieren dimetanosulfonato de 1,3-propanodiol y dimetanosulfonato de 1,4-butanodiol, y es más preferido dimetanosulfonato de 1,4-butanodiol.

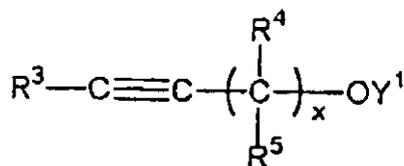
Los ejemplos de los trisulfonatos incluyen trimetanosulfonato de glicerol, trimetanosulfonato de 1,2,4-butanotriol, y trimetanosulfonato de 1,3,5-pentatriol. Se prefiere trimetanosulfonato de 1,2,4-butanotriol.

20 El éster de ácido que contiene azufre es preferiblemente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,3-propano sultona, 1,3-butano sultona, sulfito de glicol, sulfito de propileno, sulfato de glicol, sulfato de propileno, dimetanosulfonato de 1,3-propanodiol y dimetanosulfonato de 1,4-butanodiol. Las disoluciones electrolíticas no acuosas que contienen los ésteres de ácidos que contienen azufre mencionados anteriormente mejoran los comportamientos de la batería tales como el comportamiento del ciclo, capacidad eléctrica y propiedad de almacenamiento. Se prefiere particularmente que la disolución electrolítica no acuosa contenga al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,3-propano sultona, sulfito de glicol, sulfato de glicol y dimetanosulfonato de 1,4-butanodiol.

25 La cantidad del éster de ácido que contiene azufre es preferiblemente no menor que 0,01% en peso, más preferiblemente no menor que 0,05% en peso, lo más preferible no menor que 0,1% en peso, basado en el peso de la disolución electrolítica no acuosa. Al mismo tiempo, la cantidad de éster de ácido que contiene azufre es preferiblemente no mayor que 10% en peso, más preferiblemente no mayor que 5% en peso, basado en el peso de la disolución. Si la cantidad es demasiado grande, los comportamientos de la batería están a menudo perjudicados. Si la cantidad es demasiado elevada, los comportamientos de la batería no se pueden mejorar satisfactoriamente.

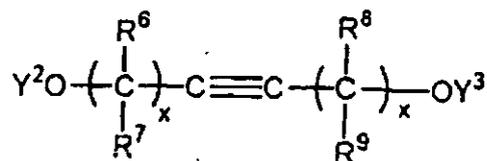
30 En la invención, el éster de ácido que contiene azufre se usa en combinación con un compuesto que contiene triples enlaces. El compuesto que contiene triples enlaces es un derivado alquínico representado por una de las siguientes fórmulas (II), (III), (IV), (V) y (VI):

(II)

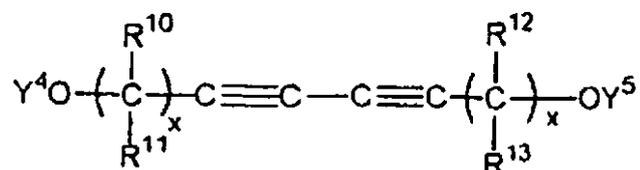


35

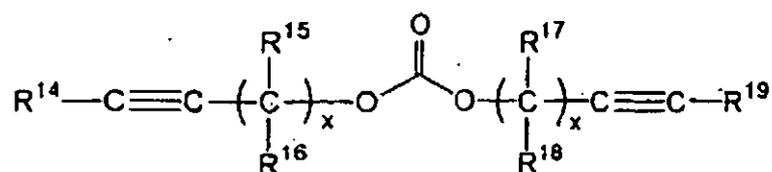
(III)



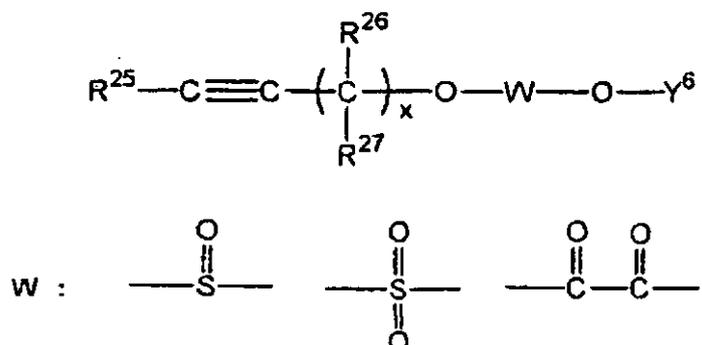
(IV)



(V)



(VI)



5 en las que cada uno de R³ a R¹⁹ es independientemente un grupo alquilo que tiene 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 6 átomos de carbono, un grupo arilo o hidrógeno, con la condición de que cada conjunto de R⁴ y R⁵, R⁶ y R⁷, R⁸ y R⁹, R¹⁰ y R¹¹, R¹² y R¹³, R¹⁵ y R¹⁶, y R¹⁷ y R¹⁸ puede combinarse entre sí para formar un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 6 átomos de carbono; Y¹ es -COR²⁰ o -SO₂R²⁰; Y² es -COOR²¹, -COR²¹ o -SO₂R²¹; Y³ es -COOR²², -COR²² o -SO₂R²²; Y⁴ es -COOR²³, -COR²³ o -SO₂R²³; Y⁵ es -COOR²⁴, -COR²⁴ o -SO₂R²⁴; cada uno de R²⁰, R²¹, R²², R²³ y R²⁴ es independientemente un grupo alquilo que tiene 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo; cada uno de R²⁵, R²⁶ y R²⁷ es independientemente un grupo alquilo que tiene 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 6 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene 6 a 12 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene 7 a 12 átomos de carbono o hidrógeno, con la condición de que R²⁶ y R²⁷ pueden combinarse entre sí para formar un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 6 átomos de carbono; W es sulfóxido, sulfona u oxalilo; Y⁶ es un grupo alquilo que tiene 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alqueno, un grupo alquinilo, un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 6 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene 6 a 12 átomos de carbono o un grupo aralquilo que tiene 7 a 12 átomos de carbono; y x es un número entero de 1 ó 2.

20 Ejemplos de los compuestos que contienen triples enlaces representados por la fórmula (II) en el caso en el que Y¹ sea -COR²⁰ incluyen: formiato de 2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: hidrógeno, R⁵: hidrógeno, R²⁰: hidrógeno, x=1], formiato de 1-metil-2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: metilo, R⁵: hidrógeno, R²⁰: hidrógeno, x=1], acetato de 2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: hidrógeno, R⁵: hidrógeno, R²⁰: metilo, x=1], acetato de 1-metil-2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: metilo, R⁵: hidrógeno, R²⁰: metilo, x=1], propionato de 2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: hidrógeno, R⁵: hidrógeno, R²⁰: etilo, x=1], butirato de 2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: hidrógeno, R⁵: hidrógeno, R²⁰: propilo, x=1], benzoato de 2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: hidrógeno, R⁵: hidrógeno, R²⁰: fenilo, x=1], ciclohexilcarboxilato de 2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: hidrógeno, R⁵: hidrógeno, R²⁰: ciclohexilo, x=1], formiato de 2-butinilo [R³: metilo, R⁴: hidrógeno, R⁵: hidrógeno, R²⁰: hidrógeno, x=1], formiato de 3-butinilo [R³: hidrógeno, R⁴: hidrógeno, R⁵: hidrógeno, R²⁰: hidrógeno, x=2], formiato de 2-pentinilo [R³: etilo, R⁴: hidrógeno, R⁵: hidrógeno, R²⁰: hidrógeno, x=1], formiato de 1-metil-2-

butinilo [R³: metilo, R⁴: metilo, R⁵: hidrógeno, R²⁰: hidrógeno, x=1], formiato de 1,1-dimetil-2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: metilo, R⁵: metilo, R²⁰: hidrógeno, x=1], formiato de 1,1-dietil-2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: etilo, R⁵: etilo, R²⁰: hidrógeno, x=1], formiato de 1,1-etilmetil-2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: etilo, R⁵: metilo, R²⁰: hidrógeno, x=1], formiato de 1,1-isobutilmetil-2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: isobutilo, R⁵: metilo, R²⁰: hidrógeno, x=1], formiato de 1,1-dimetil-2-butinilo [R³: metilo, R⁴: metilo, R⁵: metilo, R²⁰: hidrógeno, x=1], formiato de 1-etinil-ciclohexilo [R³: hidrógeno, R⁴ y R⁵ se combinan para formar pentametileno, R²⁰: hidrógeno; x=1], formiato de 1,1-fenilmetil-2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: fenilo, R⁵: metilo, R²⁰: hidrógeno, x=1], formiato de 1,1-difenil-2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: fenilo, R⁵: fenilo, R²⁰: hidrógeno, x=1], acetato de 2-butinilo [R³: metilo, R⁴: hidrógeno, R⁵: hidrógeno, R²⁰: metilo, x=1], acetato de 3-butinilo [R³: hidrógeno, R⁴: hidrógeno, R⁵: hidrógeno, R²⁰: metilo, x=2], acetato de 2-pentinilo [R³: etilo, R⁴: hidrógeno, R⁵: hidrógeno, R²⁰: metilo, x=1], acetato de 1-metil-2-butinilo [R³: metilo, R⁴: metilo, R⁵: hidrógeno, R²⁰: metilo, x=1], acetato de 1,1-dimetil-2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: metilo, R⁵: metilo, R²⁰: metilo, x=1], acetato de 1,1-dietil-2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: etilo, R⁵: etilo, R²⁰: metilo, x=1], acetato de 1,1-etilmetil-2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: etilo, R⁵: metilo, R²⁰: metilo, x=1], acetato de 1,1-isobutilmetil-2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: isobutilo, R⁵: metilo, R²⁰: metilo, x=1], acetato de 1,1-dimetil-2-butinilo [R³: metilo, R⁴: metilo, R⁵: metilo, R²⁰: metilo, x=1], acetato de 1-etinilciclohexilo [R³: hidrógeno, R⁴ y R⁵ se combinan para formar pentametileno, R²⁰: metilo, x=1], acetato de 1,1-fenilmetil-2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: fenilo, R⁵: metilo, R²⁰: metilo, x=1], acetato de 1,1-difenil-2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: fenilo, R⁵: fenilo, R²⁰: metilo, x=1], y propionato de 1,1-dimetil-2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: metilo, R⁵: metilo, R²⁰: etilo, x=1].

Ejemplos de los compuestos que contienen triples enlaces representados por la fórmula (II) en el caso en el que Y¹ sea -SO₂R²⁰ incluyen: metanosulfonato de 2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: hidrógeno, R⁵: hidrógeno, R²⁰: metilo, x=1], metanosulfonato de 1-metil-2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: metilo, R⁵: hidrógeno, R²⁰: metilo, x=1], etanosulfonato de 2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: hidrógeno, R⁵: hidrógeno, R²⁰: etilo, x=1], propanosulfonato de 2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: hidrógeno, R⁵: hidrógeno, R²⁰: propilo, x=1], p-toluenosulfonato de 2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: hidrógeno, R⁵: hidrógeno, R²⁰: p-tolilo, x=1], ciclohexilsulfonato de 2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: hidrógeno, R⁵: hidrógeno, R²⁰: ciclohexilo, x=1], metanosulfonato de 2-butinilo [R³: metilo, R⁴: hidrógeno, R⁵: hidrógeno, R²⁰: metilo, x=1], metanosulfonato de 3-butinilo [R³: hidrógeno, R⁴: hidrógeno, R⁵: hidrógeno, R²⁰: metilo, x=2], metanosulfonato de 2-pentinilo [R³: etilo, R⁴: hidrógeno, R⁵: hidrógeno, R²⁰: metilo, x=1], metanosulfonato de 1-metil-2-butinilo [R³: metilo, R⁴: metilo, R⁵: hidrógeno, R²⁰: metilo, x=1], metanosulfonato de 1,1-dimetil-2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: metilo, R⁵: metilo, R²⁰: metilo, x=1], metanosulfonato de 1,1-dietil-2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: etilo, R⁵: etilo, R²⁰: metilo, x=1], metanosulfonato de 1,1-etilmetil-2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: etilo, R⁵: metilo, R²⁰: metilo, x=1], metanosulfonato de 1,1-isobutilmetil-2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: isobutilo, R⁵: metilo, R²⁰: metilo, x=1], metanosulfonato de 1,1-dimetil-2-butinilo [R³: metilo, R⁴: metilo, R⁵: metilo, R²⁰: metilo, x=1], metanosulfonato de 1-etinilciclohexilo [R³: hidrógeno, R⁴ y R⁵ se combinan para formar pentametileno, R²⁰: metilo, x=1], metanosulfonato de 1,1-fenilmetil-2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: fenilo, R⁵: fenilo, R²⁰: metilo, x=1], metanosulfonato de 1,1-difenil-2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: fenilo, R⁵: fenilo, R²⁰: metilo, x=1], y etanosulfonato de 1,1-dimetil-2-propinilo [R³: hidrógeno, R⁴: metilo, R⁵: metilo, R²⁰: etilo, x=1].

Ejemplos de los compuestos que contienen triples enlaces representados por la fórmula (III) en el caso en el que Y² y Y³ sean -COOR²¹ y -COOR²², respectivamente, incluyen: carbonato de 2-butin-1,4-diol dimetilo [R⁶: hidrógeno, R⁷: hidrógeno, R⁸: hidrógeno, R⁹: hidrógeno, R²¹: metilo, R²²: metilo, x=1], carbonato de 2-butin-1,4-diol dietilo [R⁶: hidrógeno, R⁷: hidrógeno, R⁸: hidrógeno, R⁹: hidrógeno, R²¹: etilo, R²²: etilo, x=1], dicarbonato de 3-hexin-2,5-diol dimetilo [R⁶: metilo, R⁷: hidrógeno, R⁸: metilo, R⁹: hidrógeno, R²¹: metilo, R²²: metilo, x=1], dicarbonato de 3-hexin-2,5-diol dietilo [R⁶: metilo, R⁷: hidrógeno, R⁸: metilo, R⁹: hidrógeno, R²¹: etilo, R²²: etilo, x=1], dicarbonato de 2,5-dimetil-3-hexin-2,5-diol dimetilo [R⁶: metilo, R⁷: metilo, R⁸: metilo, R⁹: metilo, R²¹: metilo, R²²: metilo, x=1], y dicarbonato de 2,5-dimetil-3-hexin-2,5-diol dietilo [R⁶: metilo, R⁷: metilo, R⁸: metilo, R⁹: metilo, R²¹: etilo, R²²: etilo, x=1].

Ejemplos de los compuestos que contienen triples enlaces representados por la fórmula (III) en el caso en el que Y² y Y³ sean -COR²¹ y -COR²², respectivamente, incluyen: diformiato de 2-butin-1,4-diol [R⁶: hidrógeno, R⁷: hidrógeno, R⁸: hidrógeno, R⁹: hidrógeno, R²¹: hidrógeno, R²²: hidrógeno, x=1], diacetato de 2-butin-1,4-diol [R⁶: hidrógeno, R⁷: hidrógeno, R⁸: hidrógeno, R⁹: hidrógeno, R²¹: metilo, R²²: metilo, x=1], dipropionato de 2-butin-1,4-diol [R⁶: hidrógeno, R⁷: hidrógeno, R⁸: hidrógeno, R⁹: hidrógeno, R²¹: etilo, R²²: etilo, x=1], diformiato de 3-hexin-2,5-diol [R⁶: metilo, R⁷: hidrógeno, R⁸: metilo, R⁹: hidrógeno, R²¹: hidrógeno, R²²: hidrógeno, x=1], diacetato de 3-hexin-2,5-diol [R⁶: metilo, R⁷: hidrógeno, R⁸: metilo, R⁹: hidrógeno, R²¹: metilo, R²²: metilo, x=1], dipropionato de 3-hexin-2,5-diol [R⁶: metilo, R⁷: hidrógeno, R⁸: metilo, R⁹: hidrógeno, R²¹: etilo, R²²: etilo, x=1], diformiato de 2,5-dimetil-3-hexin-2,5-diol [R⁶: metilo, R⁷: metilo, R⁸: metilo, R⁹: metilo, R²¹: hidrógeno, R²²: hidrógeno, x=1], diacetato de 2,5-dimetil-3-hexin-2,5-diol [R⁶: metilo, R⁷: metilo, R⁸: metilo, R⁹: metilo, R²¹: metilo, R²²: metilo, x=1], y dipropionato 2,5-dimetil-3-hexin-2,5-diol [R⁶: metilo, R⁷: metilo, R⁸: metilo, R⁹: metilo, R²¹: etilo, R²²: etilo, x=1].

Ejemplos de los compuestos que contienen triples enlaces representados por la fórmula (III) en el caso en el que Y² y Y³ sean -SO₂R²¹ y -SO₂R²², respectivamente, incluyen: dimetanosulfonato de 2-butin-1,4-diol [R⁶: hidrógeno, R⁷: hidrógeno, R⁸: hidrógeno, R⁹: hidrógeno, R²¹: metilo, R²²: metilo, x=1], dietanosulfonato de 2-butin-1,4-diol [R⁶: hidrógeno, R⁷: hidrógeno, R⁸: hidrógeno, R⁹: hidrógeno, R²¹: etilo, R²²: etilo, x=1], dimetanosulfonato de 3-hexin-2,5-diol [R⁶: metilo, R⁷: hidrógeno, R⁸: metilo, R⁹: hidrógeno, R²¹: metilo, R²²: metilo, x=1], dietanosulfonato de 3-hexin-2,5-diol [R⁶: metilo, R⁷: hidrógeno, R⁸: metilo, R⁹: hidrógeno, R²¹: etilo, R²²: etilo, x=1], dimetanosulfonato de 2,5-

dimetil-3-hexin-2,5-diol [R⁶: metilo, R⁷: metilo, R⁸: metilo, R⁹: metilo, R²¹: metilo, R²²: metilo, x=1], y dietanosulfonato de 2,5-dimetil-3-hexin-2,5-diol [R⁶: metilo, R⁷: metilo, R⁸: metilo, R⁹: metilo, R²¹: etilo, R²²: etilo, x=1].

5 Ejemplos de los compuestos que contienen triples enlaces representados por la fórmula (IV) en el caso en el que Y⁴ y Y⁵ sean -COOR²³ y -COOR²⁴, respectivamente, incluyen: dicarbonato de 2,4-hexadiin-1,6-diol dimetilo [R¹⁰: hidrógeno, R¹¹: hidrógeno, R¹²: hidrógeno, R¹³: hidrógeno, R²³: metilo, R²⁴: metilo, x=1], dicarbonato de 2,4-hexadiin-1,5-diol dietilo [R¹⁰: hidrógeno, R¹¹: hidrógeno, W¹²: hidrógeno, R¹³: hidrógeno, R²³: etilo, R²⁴: etilo, x=1], dicarbonato de 2,7-dimetil-3,5-octadiin-2,7-diol dimetilo [R¹⁰: metilo, R¹¹: metilo, R¹²: metilo, R¹³: metilo, R²³: metilo, R²⁴: metilo, x=1], y dicarbonato de 2,7-dimetil-3,5-octadiin-2,7-diol dietilo [R¹⁰: metilo, R¹¹: metilo, R¹²: metilo, R¹³: metilo, R²³: etilo, R²⁴: etilo, x=1].

10 Ejemplos de los compuestos que contienen triples enlaces representados por la fórmula (IV) en el caso en el que Y⁴ y Y⁵ sean -COR²³ y -COR²⁴, respectivamente, incluyen: diformiato de 2,4-hexadiin-1,6-diol [R¹⁰: hidrógeno, R¹¹: hidrógeno, R¹²: hidrógeno, R¹³: hidrógeno, R²³: hidrógeno, R²⁴: hidrógeno, x=1], diacetato de 2,4-hexadiin-1,6-diol [R¹⁰: hidrógeno, R¹¹: hidrógeno, R¹²: hidrógeno, R¹³: hidrógeno, R²³: metilo, R²⁴: metilo, x=1], dipropionato de 2,4-hexadiin-1,6-diol [R¹⁰: hidrógeno, R¹¹: hidrógeno, R¹²: hidrógeno, R¹³: hidrógeno, R²³: etilo, R²⁴: etilo, x=1], diformiato de 2,7-dimetil-3,5-octadiin-2,7-diol [R¹⁰: metilo, R¹¹: metilo, R¹²: metilo, R¹³: metilo, R²³: hidrógeno, R²⁴: hidrógeno, x=1], diacetato de 2,7-dimetil-3,5-octadiin-2,7-diol [R¹⁰: metilo, R¹¹: metilo, R¹²: metilo, R¹³: metilo, R²³: metilo, R²⁴: metilo, x=1], y dipropionato de 2,7-dimetil-3,5-octadiin-2,7-diol [R¹⁰: metilo, R¹¹: metilo, R¹²: metilo, R¹³: metilo, R²³: etilo, R²⁴: etilo, x=1].

20 Ejemplos de los compuestos que contienen triples enlaces representados por la fórmula (IV) en el caso en el que Y⁴ y Y⁵ sean -SO₂R²³ y -SO₂R²⁴, respectivamente, incluyen: dimetanosulfonato de 2,4-hexadiin-1,6-diol [R¹⁰: hidrógeno, R¹¹: hidrógeno, R¹²: hidrógeno, R¹³: hidrógeno, R²³: metilo, R²⁴: metilo, x=1], dietanosulfonato de 2,4-hexadiin-1,6-diol [R¹⁰: hidrógeno, R¹¹: hidrógeno, R¹²: hidrógeno, R¹³: hidrógeno, R²³: etilo, R²⁴: etilo, x=1], dimetanosulfonato de 2,7-dimetil-3,5-octadiin-2,7-diol [R¹⁰: metilo, R¹¹: metilo, R¹²: metilo, R¹³: metilo, R²³: metilo, R²⁴: metilo, x=1], y dietanosulfonato de 2,7-dimetil-3,5-octadiin-2,7-diol [R¹⁰: metilo, R¹¹: metilo, R¹²: metilo, R¹³: metilo, R²³: etilo, R²⁴: etilo, x=1].

30 Ejemplos de los compuestos que contienen triples enlaces representados por la fórmula (V) incluyen: carbonato de dipropargilo [R¹⁴: hidrógeno, R¹⁵: hidrógeno, R¹⁶: hidrógeno, R¹⁷: hidrógeno, R¹⁸: hidrógeno, R¹⁹: hidrógeno, x=1], carbonato de di(1-metil-2-propinilo) [R¹⁴: hidrógeno, R¹⁵: metilo, R¹⁶: hidrógeno, R¹⁷: metilo, R¹⁸: hidrógeno, R¹⁹: hidrógeno, x=1], carbonato de di(2-butinilo) [R¹⁴: metilo, R¹⁵: hidrógeno, R¹⁶: hidrógeno, R¹⁷: hidrógeno, R¹⁸: hidrógeno, R¹⁹: metilo, x=1], carbonato de di(3-butinilo) [R¹⁴: hidrógeno, R¹⁵: hidrógeno, R¹⁶: hidrógeno, R¹⁷: hidrógeno, R¹⁸: hidrógeno, R¹⁹: hidrógeno, x=2], carbonato de di(2-pentinilo) [R¹⁴: etilo, R¹⁵: hidrógeno, R¹⁶: hidrógeno, R¹⁷: hidrógeno, R¹⁸: hidrógeno, R¹⁹: etilo, x=1], carbonato de di(1-metil-2-butinilo) [R¹⁴: metilo, R¹⁵: metilo, R¹⁶: metilo, R¹⁷: hidrógeno, R¹⁸: hidrógeno, R¹⁹: metilo, x=1], carbonato de 2-propinilo y 2-butinilo [R¹⁴: hidrógeno, R¹⁵: hidrógeno, R¹⁶: hidrógeno, R¹⁷: hidrógeno, R¹⁸: hidrógeno, R¹⁹: metilo, x=1], carbonato de di(1,1-dimetil-2-propinilo) [R¹⁴: hidrógeno, R¹⁵: metilo, R¹⁶: metilo, R¹⁷: metilo, R¹⁸: metilo, R¹⁹: hidrógeno, x=1], carbonato de di(1,1-dietil-2-propinilo) [R¹⁴: hidrógeno, R¹⁵: etilo, R¹⁶: etilo, R¹⁷: etilo, R¹⁸: etilo, R¹⁹: hidrógeno, x=1], carbonato de di(1,1-etilmetil-2-propinilo) [R¹⁴: hidrógeno, R¹⁵: etilo, R¹⁶: metilo, R¹⁷: etilo, R¹⁸: metilo, R¹⁹: hidrógeno, x=1], carbonato de di(1,1-iso-butilmetil-2-propinilo) [R¹⁴: hidrógeno, R¹⁵: isobutilo, R¹⁶: metilo, R¹⁷: isobutilo, R¹⁸: metilo, R¹⁹: hidrógeno, x=1], carbonato de di(1,1-dimetil-2-butinilo) [R¹⁴: metilo, R¹⁵: metilo, R¹⁶: metilo, R¹⁷: metilo, R¹⁸: metilo, R¹⁹: metilo, x=1], y carbonato de di(1-etinilciclohexilo) [R¹⁴: hidrógeno, R¹⁵ y R¹⁶ se combinan para formar pentametileno, R¹⁷ y R¹⁸ se combinan para formar pentametileno, R¹⁹: hidrógeno, x=1].

45 Ejemplos de los compuestos que contienen triples enlaces representados por la fórmula (VI) en el caso en el que W sea sulfóxido incluyen: sulfito de di(2-propinilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: hidrógeno, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: 2-propinilo, x=1], sulfito de di(1-metil-2-propinilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: metilo, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: 1-metil-2-propinilo, x=1], sulfito de di(2-butinilo) [R²⁵: metilo, R²⁶: hidrógeno, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: 2-butinilo, x=1], sulfito de di(3-butinilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: hidrógeno, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: 3-butinilo, x=2], sulfito de di(2-pentinilo) [R²⁵: etilo, R²⁶: hidrógeno, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: 2-pentinilo, x=1], sulfito de di(1-metil-2-butinilo) [R²⁵: metilo, R²⁶: metilo, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: 1-metil-2-butinilo, x=1], sulfito de di(1,1-dimetil-2-propinilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: metilo, R²⁷: metilo, Y⁶: 1,1-dimetil-2-propinilo, x=1], sulfito de di(1,1-dietil-2-propinilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: etilo, R²⁷: etilo, Y⁶: 1,1-dietil-2-propinilo, x=1], sulfito de di(1-etil-1-metil-2-propinilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: etilo, R²⁷: metilo, Y⁶: 1-etil-1-metil-2-propinilo, x=1], sulfito de di(1-isobutil-1-metil-2-propinilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: isobutilo, R²⁷: metilo, Y⁶: 1-isobutil-1-metil-2-propinilo, x=1], sulfito de di(1,1-dimetil-2-butinilo) [R²⁵: metilo, R²⁶: metilo, R²⁷: metilo, Y⁶: 1,1-dimetil-2-butinilo, x=1], sulfito de di(1-etinilciclohexilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶ y R²⁷ se combinan para formar pentametileno, Y⁶: 1-etinilciclohexilo, x=1], sulfito de di(1-metil-1-fenil-2-propinilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: fenilo, R²⁷: metilo, Y⁶: 1-metil-1-fenil-2-propinilo, x=1], sulfito de di(1,1-difenil-2-propinilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: fenilo, R²⁷: fenilo, Y⁶: 1,1-difenil-2-propinilo, x=1], sulfito de metilo y 2-propinilo [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: hidrógeno, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: metilo, x=1], sulfito de metilo y 1-metil-2-propinilo [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: metilo, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: metilo, x=1], sulfito de etilo y 2-propinilo [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: hidrógeno, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: etilo, x=1], sulfito de fenilo y 2-propinilo [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: hidrógeno, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: fenilo, x=1], y sulfito de ciclohexilo y 2-propinilo [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: hidrógeno, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: ciclohexilo, x=1].

60 Ejemplos de los compuestos que contienen triples enlaces representados por la fórmula (IV) en el caso en el que W sea sulfona incluyen: sulfato de di(2-propinilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: hidrógeno, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: 2-propinilo, x=1],

5 sulfato de di(1-metil-2-propinilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: metilo, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: 1-metil-2-propinilo, x=1], sulfato de di(2-butinilo) [R²⁵: metilo, R²⁶: hidrógeno, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: 2-butinilo, x=1], sulfato de di(3-butinilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: hidrógeno, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: 3-butinilo, x=2], sulfato de di(2-pentinilo) [R²⁵: etilo, R²⁶: hidrógeno, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: 2-pentinilo, x=1], sulfato de di(1-metil-2-butinilo) [R²⁵: metilo, R²⁶: metilo, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: 1-metil-2-butinilo, x=1], sulfato de di(1,1-dimetil-2-propinilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: metilo, R²⁷: metilo, Y⁶: 1,1-dimetil-2-propinilo, x=1], sulfato de di(1,1-dietil-2-propinilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: etilo, R²⁷: etilo, Y⁶: 1,1-dietil-2-propinilo, x=1], sulfato de di(1-
10 isobutil-1-metil-2-propinilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: isobutilo, R²⁷: metilo, Y⁶: 1-etil-1-metil-2-propinilo, x=1], sulfato de di(1-isobutil-1-metil-2-propinilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: isobutilo, R²⁷: metilo, Y⁶: 1-isobutil-1-metil-2-propinilo, x=1], sulfato de di(1,1-dimetil-2-butinilo) [R²⁵: metilo, R²⁶: metilo, R²⁷: metilo, Y⁶: 1,1-dimetil-2-butinilo, x=1], sulfato de di(1-
15 etinilciclohexilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶ y R²⁷ se combinan para formar pentametileno, Y⁶: 1-etinilciclohexilo, x=1], sulfato de di(1-metil-1-fenil-2-propinilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: fenilo, R²⁷: metilo, Y⁶: 1-metil-1-fenil-2-propinilo, x=1], sulfato de di(1,1-difenil-2-propinilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: fenilo, R²⁷: fenilo, Y⁶: 1,1-difenil-2-propinilo, x=1], sulfato de metilo y 2-propinilo [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: hidrógeno, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: metilo, x=1], sulfato de metilo y 1-metil-2-propinilo [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: metilo, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: metilo, x=1], sulfato de etilo y 2-propinilo [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: hidrógeno, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: etilo, x=1], sulfato de fenilo y 2-propinilo [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: hidrógeno, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: fenilo, x=1], y sulfato de ciclohexilo y 2-propinilo [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: hidrógeno, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: ciclohexilo, x=1].

20 Ejemplos de los compuestos que contienen triples enlaces representados por la fórmula (IV) en el caso en el que W sea oxalilo incluyen: oxalato de di(2-propinilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: hidrógeno, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: 2-propinilo, x=1], oxalato de di(1-metil-2-propinilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: metilo, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: 1-metil-2-propinilo, x=1], oxalato de di(2-butinilo) [R²⁵: metilo, R²⁶: hidrógeno, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: 2-butinilo, x=1], oxalato de di(3-butinilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: hidrógeno, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: 3-butinilo, x=2], oxalato de di(2-pentinilo) [R²⁵: etilo, R²⁶: hidrógeno, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: 2-pentinilo, x=1], oxalato de di(1-metil-2-butinilo) [R²⁵: metilo, R²⁶: metilo, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: 1-metil-2-butinilo, x=1], oxalato de di(1,1-dimetil-2-propinilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: metilo, R²⁷: metilo, Y⁶: 1,1-dimetil-2-propinilo, x=1], oxalato de di(1,1-dietil-2-propinilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: etilo, R²⁷: etilo, Y⁶: 1,1-dietil-2-propinilo, x=1], oxalato de di(1-
25 1-isobutil-1-metil-2-propinilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: isobutilo, R²⁷: metilo, Y⁶: 1-etil-1-metil-2-propinilo, x=1], oxalato de di(1-isobutil-1-metil-2-propinilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: isobutilo, R²⁷: metilo, Y⁶: oxalato de 1-isobutil-1-metil-2-propinilo, x=1], oxalato de di(1,1-dimetil-2-butinilo) [R²⁵: metilo, R²⁶: metilo, R²⁷: metilo, Y⁶: 1,1-dimetil-2-butinilo, x=1], oxalato de di(1-
30 etinilciclohexilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶ y R²⁷ se combinan para formar pentametileno, Y⁶: 1-etinilciclohexilo, x=1], oxalato de di(1-metil-1-fenil-2-propinilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: fenilo, R²⁷: metilo, Y⁶: 1-metil-1-fenil-2-propinilo, x=1], oxalato de di(1,1-difenil-2-propinilo) [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: fenilo, R²⁷: fenilo, Y⁶: 1,1-difenil-2-propinilo, x=1], oxalato de metilo y 2-propinilo [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: hidrógeno, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: metilo, x=1], oxalato de metilo y 1-metil-2-propinilo [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: metilo, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: metilo, x=1], oxalato de etilo y 2-propinilo [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: hidrógeno, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: etilo, x=1], oxalato de fenilo y 2-propinilo [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: hidrógeno, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: fenilo, x=1], y oxalato de ciclohexilo y 2-propinilo [R²⁵: hidrógeno, R²⁶: hidrógeno, R²⁷: hidrógeno, Y⁶: ciclohexilo, x=1].

40 El compuesto que contiene triples enlaces es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en metanosulfonato de 2-propinilo, carbonato de 2-butin-1,4-diol dimetilo, diformiato de 2-butin-1,4-diol, dimetanosulfonato de 2-butin-1,4-diol, dicarbonato de 2,4-hexadiin-1,6-diol dimetilo, carbonato de dipropargilo, sulfato de di(2-propinilo), sulfato de di(2-propinilo), oxalato de di(2-propinilo), y oxalato de di(1-metil-2-propinilo). Las disoluciones electrolíticas no acuosas que contienen esos compuestos que contienen triples enlaces mejoran las características de las baterías en el comportamiento del ciclo, la capacidad eléctrica y la propiedad de almacenamiento.

45 La cantidad del compuesto que contiene triples enlaces representado por la fórmula (II), (III), (IV), (V) o (VI) es preferiblemente no mayor que 10% en peso, más preferiblemente no mayor que 5% en peso, basado en el peso de la disolución electrolítica no acuosa. Al mismo tiempo, la cantidad es preferiblemente no menor que 0,01% en peso, más preferiblemente no menor que 0,05% en peso, lo más preferible no menor que 0,1% en peso, basado en el peso de la disolución. Si la cantidad es demasiado grande, los comportamientos de las baterías están a menudo disminuidos debido a que la electroconductividad de la disolución cambia desfavorablemente. Si la cantidad es demasiado pequeña, los comportamientos de las baterías no se pueden mejorar suficientemente, ya que no se forma la película superficial satisfactoria.

55 Los ejemplos de los disolventes no acuosos empleados en la disolución electrolítica de la invención son carbonatos cíclicos tales como carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de butileno (BC) y carbonato de viniltileno (VEC); lactonas tales como γ -butirolactona (GBL), γ -valerolactona (GVL) y α -angelica lactona (AGL); carbonatos lineales tales como carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de metilo y etilo (MEC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de metilo y propilo (MPC), carbonato de dipropilo (DPC), carbonato de metilo y butilo (MBC) y carbonato de dibutilo (DBC); éteres tales como tetrahidrofurano, 2-metil-tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano y 1,2-dibutoxi-etano; nitrilos tales como acetonitrilo y adiponitrilo; ésteres lineales tales como propionato de metilo, pivalato de metilo, pivalato de butilo y pivalato de octilo; amidas tales como dimetilformamida; fosfatos tales como fosfato de trimetilo y fosfato de trioctilo; y compuestos que contienen un grupo S=O, tal como dimetilsulfona y divinilsulfona.

Los disolventes no acuosos se pueden emplear en combinación. Los ejemplos de las combinaciones incluyen combinaciones de carbonato cíclico-carbonato lineal, carbonato cíclico-lactona, carbonato cíclico-lactona-carbonato lineal, carbonato cíclico-carbonato lineal-lactona, carbonato cíclico-carbonato lineal-éter, y carbonato cíclico-carbonato lineal-éster lineal. Se prefiere una combinación de carbonato cíclico-éster lineal y una combinación de carbonato cíclico-lactona-éster lineal. La relación entre carbonato cíclico y carbonato lineal está en el intervalo de 1:9 a 10:0, preferiblemente 2:8 a 7:3, en volumen.

Los ejemplos de las sales electrolíticas utilizables en la invención incluyen LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , sales de litio que tienen grupos alquilo lineales tales como $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$, y $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$, y sales de litio que tienen grupos alquilo cíclicos tales como $(\text{CF}_2)_2(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ y $(\text{CF}_2)_3(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$. Se prefieren LiPF_6 , LiBF_4 y $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, y se prefiere particularmente LiPF_6 . Estas sales electrolíticas se pueden emplear de forma individual o en combinación de dos o más. Los ejemplos de las combinaciones incluyen $\text{LiPF}_6\text{-LiBF}_4$, $\text{LiPF}_6\text{-LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, y $\text{LiBF}_4\text{-LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$. Se prefiere una combinación de $\text{LiPF}_6\text{-LiBF}_4$. En el caso en el que algunas sales electrolíticas se mezclan para uso, se pueden mezclar en una relación deseada. En el caso de mezclar LiPF_6 y otras sales, la cantidad de las sales distintas de LiPF_6 es preferiblemente no menor que 0,01% en moles basado en la cantidad total de sales, más preferiblemente no menor que 0,05% en moles, lo más preferible no menor que 0,1% en moles, y preferiblemente no mayor que 45% en moles, más preferiblemente no mayor que 20% en moles, además preferiblemente no mayor que 10% en moles, lo más preferible no mayor que 5% en moles.

La sal electrolítica se puede incorporar en el disolvente no acuoso generalmente en una cantidad tal para una disolución electrolítica de generalmente no menor que 0,3 M, preferiblemente no menor que 0,5 M, más preferiblemente no menor que 0,7 M, lo más preferible no menor que 0,8 M. Al mismo tiempo, la disolución electrolítica es preferiblemente no mayor que 2,5 M, más preferiblemente no mayor que 2,0 M, además preferiblemente no mayor que 1,6 M, lo más preferible no mayor que 1,2 M.

La disolución electrolítica de la invención se puede preparar, por ejemplo, mezclando los disolventes no acuosos tales como carbonato de etileno, carbonato de propileno y carbonato de etilo y metilo; disolviendo la sal electrolítica mencionada anteriormente en la mezcla; y disolviendo adicionalmente el éster de ácido que contiene azufre y uno o más de los compuestos que contienen triples enlaces representados mediante las fórmulas (II), (III), (IV), (V) y (VI) en la mezcla resultante.

Si por ejemplo se incorpora aire o dióxido de carbono en la disolución electrolítica de la invención, se puede evitar que la disolución se descomponga, y por tanto se genere gas. En consecuencia, se pueden mejorar los comportamientos de las baterías, tales como el comportamiento del ciclo y la propiedad de almacenamiento. Con el fin de incorporar (disolver) aire o dióxido de carbono en la disolución electrolítica,

(1) la disolución se pone en contacto con aire o un gas que contiene dióxido de carbono antes de que se vierta en la batería, o de otro modo

(2) la disolución se vierte primero en la batería, y después el recipiente se llena con aire o con un gas que contiene dióxido de carbono antes de cerrarla herméticamente.

Se puede adoptar (1) o (2), y se pueden llevar a cabo en combinación. El aire o el gas que contiene dióxido de carbono contiene preferiblemente tan poca humedad como sea posible, y por tanto el punto de rocío es preferiblemente -40°C o inferior, más preferiblemente -50°C o inferior.

A fin de asegurar la seguridad cuando la batería se sobrecarga, la disolución electrolítica no acuosa de la invención puede contener al menos un compuesto aromático seleccionado del grupo que consiste en ciclohexilbenceno, fluorociclohexilbencenos (por ejemplo, 1-fluoro-2-ciclohexilbenceno, 1-fluoro-3-ciclohexilbenceno, 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno), bifenilo, (o-, m-, p-)terfenilo, éter difenílico, éter 2-fluorodifenílico, éter 4-difenílico, fluorobenceno, (o-, m-, p-)difluorobenceno, 2-fluorobifenilo, 4-fluorobifenilo, 2,4-difluoroanisol, terc-butilbenceno, 1-fluoro-4-terc-butilbenceno, terc-amilbenceno, 4-terc-butilbifenilo, terc-amilbifenilo, hidruros parciales de o-terfenilo (por ejemplo, 1,2-diciclohexilbenceno, 2-fenilbenceno, 1,2-difenilciclohexano, o-ciclohexilbifenilo, su m-isómero, y su p-isómero), hidruros parciales de m-terfenilo e hidruros parciales de p-terfenilo (sus ejemplos son similares a aquellos de o-terfenilo). La cantidad del compuesto aromático está en el intervalo de 0,1 a 5% en peso basado en el peso de la disolución electrolítica. La incorporación del compuesto mencionado anteriormente es eficaz para asegurar la seguridad de una batería en estados sobrecargados.

Los compuestos aromáticos mencionados anteriormente se pueden usar en combinación de dos o más. Los ejemplos de las combinaciones incluyen bifenilo y ciclohexilbenceno, ciclohexilbenceno y terc-butilbenceno, ciclohexilbenceno y terc-amilbenceno, bifenilo y fluorobenceno, ciclohexilbenceno y fluorobenceno, 2,4-difluoroanisol y ciclohexilbenceno, ciclohexilbenceno y 1-fluoro-4-terc-butilbenceno, ciclohexilbenceno y un compuesto fluorociclohexilbencénico, a un compuesto fluorociclohexilbencénico y fluorobenceno, y 2,4-difluoroanisol y un compuesto fluorociclohexilbencénico. La relación de mezclado (en peso) está preferiblemente en el intervalo de 50:50 a 10:90, más preferiblemente en el intervalo de 50:50 a 20:80, lo más preferible en el intervalo de 50:50 a 25:75. En la disolución electrolítica no acuosa que contiene el éster de ácido que contiene azufre y el compuesto que

contiene triples enlaces, se añade preferiblemente un compuesto aromático sustituido con flúor. Es más preferido incorporar un compuesto fluorociclohexilbencénico.

La disolución electrolítica no acuosa de la invención se usa en una batería secundaria de litio. Otros componentes de la batería no están particularmente restringidos, y por tanto se pueden usar diversos componentes conocidos.

5 Por ejemplo, el material activo del electrodo positivo es un óxido metálico compuesto que comprende litio y cobalto, manganeso o níquel. El material activo del electrodo positivo se puede usar de forma individual o en combinación. Los ejemplos de los óxidos metálicos compuestos incluyen LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0,01 < x < 1$), $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ y $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Estos compuestos se pueden emplear en una combinación opcional, tal como una combinación de LiCoO_2 y LiMn_2O_4 , una combinación de LiCoO_2 y LiNiO_2 , y una combinación de LiMn_2O_4 y LiNiO_2 . El material activo del electrodo positivo es preferiblemente un óxido metálico compuesto que contiene Li, tal como LiCoO_2 , LiMn_2O_4 o LiNiO_2 , que da un voltaje de circuito abierto de 4,3 V o más basado en Li cuando la carga está completa. Es más preferido un óxido metálico compuesto que contiene Li, tal como $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ o $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, que da un voltaje de 4,4 V o más. La composición del electrodo positivo comprende preferiblemente un óxido metálico compuesto de Li que contiene Co o Ni. El óxido metálico compuesto de Li se puede sustituir parcialmente por otros elementos. Por ejemplo, Co en LiCoO_2 se puede sustituir parcialmente por Sn, Mg, Fe, Ti, Al, Zr, Cr, V, Ga, Zn o Cu.

20 No hay limitaciones específicas con respecto al material electroconductor del electrodo positivo, en tanto que no reaccione químicamente. Los ejemplos del material electroconductor incluyen grafitos tales como grafito natural (por ejemplo, grafito en escamas) y grafito artificial, y negros de humo tales como negro de acetileno, negro de Ketchen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara y negro térmico. Los grafitos y los negros de humo se pueden mezclar opcionalmente para uso. La composición del electrodo positivo contiene el material electroconductor en una cantidad de preferiblemente 1 a 10% en peso, más preferiblemente 2 a 5% en peso.

25 El electrodo positivo se puede fabricar amasando el material activo mencionado anteriormente del electrodo positivo, un material electroconductor tal como negro de acetileno o negro de humo, 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 del electrodo positivo; revistiendo la composición del electrodo positivo sobre un colector tal como una hoja metálica de aluminio o una placa en forma de tira de acero inoxidable; secando y prensando la composición revestida, y calentando a vacío la composición prensada a una temperatura de aproximadamente 50 a 250°C durante aproximadamente 2 horas.

30 El electrodo negativo está hecho de un material capaz de absorber y liberar iones de litio. Los ejemplos del material incluyen litio metálico, aleaciones de litio, materiales carbonosos [sustancias carbonosas pirolíticas, coques, grafitos (grafito artificial, grafito natural), productos pirolizados de compuestos de polímeros orgánicos y fibra de carbono], estaño metálico, compuestos de estaño, silicio y compuestos de silicio. En el caso en el que se usen materiales carbonosos como el electrodo negativo (material activo del electrodo negativo), se prefiere crear grafito que tenga una estructura cristalina de grafito en la que la distancia de red de la cara de red (002), a saber, d_{002} , sea preferiblemente 0,340 nm o menos, más preferiblemente en el intervalo de 0,335 a 0,340 nm. Los materiales activos del electrodo negativo se pueden emplear de forma individual o en combinación. Preferiblemente se usa un material pulverulento, tal como el material carbonoso, en combinación con un aglutinante tal como terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), copolímero de estireno-butadieno (SBR), copolímero de acrilonitrilo-butadieno (NBR) o carboximetilcelulosa (CMC). No hay limitaciones con respecto al método de preparación del electrodo negativo. El electrodo negativo se puede preparar mediante un método similar a aquel para la preparación del electrodo positivo.

45 No hay limitaciones específicas con respecto a la estructura de la batería secundaria de litio. Por ejemplo, la batería secundaria de litio puede ser una batería de tipo moneda, que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, y separadores de una sola capa o de múltiples capas, o una batería cilíndrica o prismática que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un rollo separador. El separador puede ser un material conocido tal como una película microporosa de poliolefina, tal como polipropileno o polietileno, una tela tejida, o una tela no tejida. El separador de batería puede ser una película porosa monocapa o una película porosa de múltiples capas. Si el separador tiene una permeabilidad a gas demasiado elevada, la conductividad del ion de litio está a menudo tan disminuida que el separador no puede funcionar en la batería aunque depende de las condiciones de producción. En consecuencia, el separador usado en la batería de la invención tiene una permeabilidad a gas de preferiblemente 1.000 segundos/100 cc o menos, más preferiblemente 800 segundos/100 cc o menos, lo más preferible 500 segundos/100 cc o menos. Por otro lado, si la permeabilidad a gas es demasiado baja, el separador tiene una mala resistencia mecánica. En consecuencia, la permeabilidad a gas es también preferiblemente 50 segundos/100 cc o más, adicionalmente de forma preferible 100 segundos/100 cc o más, lo más preferible 300 segundos/100 cc o más. La relación de vacío del separador está en el intervalo de preferiblemente 30 a 60%, más preferiblemente 35 a 55%, lo más preferible 40 a 50%, para mejorar la capacidad eléctrica de la batería. Cuanto más delgado sea el separador, mayor es la densidad de energía que da la batería. Por lo tanto, el grosor del separador es preferiblemente 50 μm o menos, más preferiblemente 40 μm o menos, lo más preferible 25 μm o menos. Sin embargo, en consideración de la resistencia mecánica, el separador tiene un grosor de preferiblemente 5 μm o más, adicionalmente de forma preferible 10 μm o más, lo más preferible 15 μm o más.

A fin de que los aditivos puedan trabajar eficazmente en la disolución electrolítica no acuosa de la invención, es importante controlar la densidad de cada capa de composición de electrodo. La capa de la composición del electrodo positivo proporcionada sobre una hoja metálica de aluminio tiene una densidad en el intervalo de preferiblemente 3,2 a 4,0 g/cm³, más preferiblemente 3,3 a 3,9 g/cm³, lo más preferible 3,4 a 3,8 g/cm³. Por otro lado, la capa de la composición del electrodo negativo proporcionada sobre la hoja metálica de cobre tiene una densidad en el intervalo de preferiblemente 1,3 a 2,0 g/cm³, más preferiblemente 1,4 a 1,9 g/cm³, lo más preferible 1,5 a 1,8 g/cm³.

La capa de la composición del electrodo positivo (sobre una superficie del colector) tiene un grosor en el intervalo de normalmente 30 a 120 μm, preferiblemente 50 a 100 μm. La capa de la composición del electrodo negativo (sobre una superficie del colector) tiene un grosor en el intervalo de normalmente 1 a 100 μm, preferiblemente 3 a 70 μm.

No hay limitaciones específicas con respecto a la estructura de la batería secundaria de litio. Por ejemplo, la batería secundaria de litio puede tener forma de moneda, puede ser una batería cilíndrica, prismática o de múltiples capas que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador poroso.

La batería secundaria de litio de la invención muestra un comportamiento de ciclo excelente, incluso cuando se emplea en un estado de carga de un voltaje terminal elevado mayor que 4,2 V, particularmente mayor que 4,3 V. El voltaje terminal de descarga puede ser 2,5 V o mayor, además 2,8 V o mayor. No hay ninguna limitación específica con respecto al valor de la corriente, y generalmente se adopta para la descarga una corriente constante de 0,1 a 3 C. La batería secundaria de litio de la invención se puede cargar y descargar a una temperatura de -40°C o mayor, preferiblemente 0°C o mayor, y de 100°C o menor, preferiblemente 80°C o menor.

La batería secundaria de litio de la invención puede tener una válvula de seguridad en la chapa de cierre hermético para obviar el incremento de la presión interna. De otro modo, se puede proporcionar una entalla en la carcasa o tapa de la batería. También son utilizables uno o más de los elementos de seguridad conocidos tales como un fusible, un elemento bimetalico, y un elemento PTC, cada uno de los cuales sirve como un elemento para obviar la sobrecorriente.

Si se desea, la batería secundaria de litio de la invención se puede encerrar en un paquete de baterías en el que se colocan muchas baterías en serie y/o en paralelo. El paquete de baterías puede tener un elemento de seguridad tal como un elemento PTC, un fusible termostático, un fusible y/o un interruptor de la corriente eléctrica, y adicionalmente un circuito de seguridad (es decir, un circuito capaz de monitorizar el voltaje, temperatura y corriente de la batería de baterías combinadas, y después interrumpir la corriente).

A continuación se describen ejemplos de la invención y ejemplos de comparación.

[Ejemplo 1] (sólo para comparación y/o referencia)

[Preparación de disolución electrolítica no acuosa]

Se preparó un disolvente no acuoso de EC:PC:MEC (= 30:5:65, relación en volumen). En el disolvente no acuoso, se disolvió LiPF₆ para dar una disolución electrolítica no acuosa 1M. A la disolución electrolítica no acuosa se añadió 1% en peso de carbonato de 2-propinilo y metilo y 3% en peso de 1,3-propanosultona (PS).

[Fabricación de batería secundaria de litio y medida de sus comportamientos de la batería]

Se mezclaron LiCoO₂ (material activo del electrodo positivo, 94% en peso), negro de acetileno (material electroconductor, 3% en peso), y poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante, 3% en peso). A la mezcla resultante se añadió 1-metil-2-pirrolidona. La mezcla así producida se revistió sobre una hoja metálica de aluminio, se secó, se prensó, y se calentó para dar un electrodo positivo. Por otro lado, se mezclaron grafito artificial (material activo del electrodo negativo, 95% en peso) que tiene una estructura cristalina de grafito, en la que la distancia de red de la cara de red (002), a saber, d₀₀₂, fue 0,335 nm, y poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante, 5% en peso). A la mezcla resultante se añadió 1-metil-2-pirrolidona. La mezcla así producida se revistió sobre una hoja metálica de cobre, se secó, se prensó, y se calentó para dar un electrodo negativo. Los electrodos positivo y negativo, un separador de película de polipropileno microporosa (grosor: 20 μm), y la disolución electrolítica no acuosa mencionada anteriormente se encerraron en una batería. La batería se llenó entonces con aire que tiene un punto de rocío de -60°C, y se cerró herméticamente para producir una batería cilíndrica de tamaño 18650 (diámetro: 18 mm, altura: 65 mm). En la batería producida, se proporcionó una válvula de seguridad y un interruptor de corriente interno (elemento PTC). Las densidades de los electrodos positivo y negativo fueron 3,5 g/cm³ y 1,6 g/cm³, respectivamente. El grosor de la capa del electrodo positivo (sobre una superficie del colector) fue 65 μm, y el de la capa del electrodo negativo (sobre una superficie del colector) fue 70 μm.

La batería producida se cargó a una temperatura elevada (60°C) con una corriente eléctrica constante (2,2 A, 1 C) para alcanzar 4,2 V (voltaje terminal), y se mantuvo a 4,2 V. El período de carga total fue 3 horas. Subsiguientemente, la batería se descargó para dar una corriente eléctrica constante (2,2 A, 1 C) para dar un voltaje terminal de 3,0 V. El procedimiento del ciclo de carga y descarga se repitió durante 300 ciclos. La capacidad de descarga inicial (mAh) fue casi la misma que la capacidad medida en una batería usando una mezcla de disolvente

EC/PC/MEC (30/5/65, relación en volumen) y 1M de LiPF_6 la cual contiene 3% en peso de 1,3-propanosultona y ningún compuesto que contenga triples enlaces [Ejemplo 1 de Comparación]. Los comportamientos determinados de la batería (capacidad de descarga inicial en términos de valor relativo, y retención de la capacidad de descarga después del procedimiento de carga y descarga de 300 ciclos) se muestran en la Tabla 1.

5 **[Ejemplos 2 a 6]**

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que se usó metanosulfonato de 2-propinilo, carbonato de 2-butin-1,4-diol dimetilo, diformiato de 2-butin-1,4-diol, dimetanosulfonato de 2-butin-1,4-diol, o dicarbonato de 2,4-hexadiin-1,6-diol dimetilo como aditivo en la cantidad de 1% en peso basado en la disolución, para preparar una disolución electrolítica no acuosa y una batería cilíndrica de tamaño 18650. Se llevó a cabo el ensayo de carga y descarga de 300 ciclos para determinar los comportamientos de la batería. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

10 **[Ejemplo 7]**

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que se usó 1% en peso de carbonato de dipropargilo y 5% en peso de 1,3-propanosultona como aditivos, para preparar una disolución electrolítica no acuosa y una batería cilíndrica de tamaño 18650. Se llevó a cabo el ensayo de carga y descarga de 300 ciclos para determinar los comportamientos de la batería. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

15 **[Ejemplo 8]**

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que se usó 1% en peso de sulfito de di(2-propinilo) y 3% en peso de 1,3-propanosultona como aditivos, para preparar una disolución electrolítica no acuosa y una batería cilíndrica de tamaño 18650. Se llevó a cabo el ensayo de carga y descarga de 300 ciclos para determinar los comportamientos de la batería. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

20 **[Ejemplo 9]**

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que se usó 1% en peso de sulfato de di(2-propinilo) y 0,1% en peso de 1,3-propanosultona como aditivos, para preparar una disolución electrolítica no acuosa y una batería cilíndrica de tamaño 18650. Se llevó a cabo el ensayo de carga y descarga de 300 ciclos para determinar los comportamientos de la batería. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

25 **[Ejemplos 10 a 12]**

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que se usó oxalato de di(2-propinilo) como aditivo en lugar de carbonato de 2-propinilo y metilo en la cantidad de 0,1% en peso, 1% en peso o 5% en peso basado en la disolución, para preparar una disolución electrolítica no acuosa y una batería cilíndrica de tamaño 18650. Se llevó a cabo el ensayo de carga y descarga de 300 ciclos para determinar los comportamientos de la batería. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

30 **[Ejemplo 13]**

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que se usó 0,5% en peso de oxalato de di(1-metil-2-propinilo) y 3% en peso de 1,3-butanosultona (BS) como aditivos en lugar de carbonato de 2-propinilo y metilo y 1,3-propanosultona, respectivamente, para preparar una disolución electrolítica no acuosa y una batería cilíndrica de tamaño 18650. Se llevó a cabo el ensayo de carga y descarga de 300 ciclos para determinar los comportamientos de la batería. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

35 **[Ejemplo 14]** (solo para comparación y/o referencia)

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que se usó 0,1% en peso de fenilacetileno como aditivo en lugar de carbonato de 2-propinilo y metilo, para preparar una disolución electrolítica no acuosa y una batería cilíndrica de tamaño 18650. Se llevó a cabo el ensayo de carga y descarga de 300 ciclos para determinar los comportamientos de la batería. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

40 **[Ejemplo 15]**

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que se usó 1% en peso de diformiato de 2-butin-1,4-diol y 3% en peso de sulfito de glicol (GSI) como aditivos en lugar de carbonato de 2-propinilo y metilo y 1,3-propanosultona, respectivamente, para preparar una disolución electrolítica no acuosa y una batería cilíndrica de tamaño 18650. Se llevó a cabo el ensayo de carga y descarga de 300 ciclos para determinar los comportamientos de la batería. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

45 **[Ejemplo 16]**

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que se usó 1% en peso de diformiato de 2-butin-1,4-diol y 3% en peso de sulfato de glicol (GSA) como aditivos en lugar de carbonato de 2-propinilo y metilo y 1,3-propanosultona, respectivamente, para preparar una disolución electrolítica no acuosa y una batería cilíndrica de tamaño 18650. Se llevó a cabo el ensayo de carga y descarga de 300 ciclos para determinar los comportamientos de la batería. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo 17]

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que se usó oxalato de di(2-propinilo) como aditivo en lugar de carbonato de 2-propinilo y metilo en la cantidad de 0,5% en peso basado en la disolución, y que se usó LiMn_2O_4 como el electrodo positivo (material activo) en lugar de LiCoO_2 , para preparar una disolución electrolítica no acuosa y una batería cilíndrica de tamaño 18650. Se llevó a cabo el ensayo de carga y descarga de 300 ciclos para determinar los comportamientos de la batería. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo 18]

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que se usó sulfito de 2-propinilo y metilo como aditivo en lugar de carbonato de 2-propinilo y metilo en la cantidad de 0,5% en peso basado en la disolución, y que se cambió la cantidad de 1,3-propanosultona (PS) a 2% en peso, para preparar una disolución electrolítica no acuosa y una batería cilíndrica de tamaño 18650. Se llevó a cabo el ensayo de carga y descarga de 300 ciclos para determinar los comportamientos de la batería. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo 19]

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que se usó sulfito de 2-propinilo y etilo como aditivo en lugar de carbonato de 2-propinilo y metilo en la cantidad de 0,5% en peso basado en la disolución, y que se cambió la cantidad de 1,3-propanosultona (PS) a 2% en peso, para preparar una disolución electrolítica no acuosa y una batería cilíndrica de tamaño 18650. Se llevó a cabo el ensayo de carga y descarga de 300 ciclos para determinar los comportamientos de la batería. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo 1 de Comparación]

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que no se usó carbonato de 2-propinilo y metilo y que se usó 1,3-propanosultona como aditivo en la cantidad de 3% en peso basado en la disolución, para preparar una disolución electrolítica no acuosa y una batería cilíndrica de tamaño 18650. Se llevó a cabo el ensayo de carga y descarga de 300 ciclos para determinar los comportamientos de la batería. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo 2 de Comparación]

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que no se usó carbonato de 2-propinilo y metilo y que se usó 1,4-butanosultona (BS) como aditivo en la cantidad de 3% en peso basado en la disolución, para preparar una disolución electrolítica no acuosa y una batería cilíndrica de tamaño 18650. Se llevó a cabo el ensayo de carga y descarga de 300 ciclos para determinar los comportamientos de la batería. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo 3 de Comparación]

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que no se usó carbonato de 2-propinilo y metilo y que se usó sulfito de glicol como aditivo en la cantidad de 3% en peso basado en la disolución, para preparar una disolución electrolítica no acuosa y una batería cilíndrica de tamaño 18650. Se llevó a cabo el ensayo de carga y descarga de 300 ciclos para determinar los comportamientos de la batería. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo 4 de Comparación]

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que no se usó carbonato de 2-propinilo y metilo y que se usó sulfato de glicol como aditivo en la cantidad de 3% en peso basado en la disolución, para preparar una disolución electrolítica no acuosa y una batería cilíndrica de tamaño 18650. Se llevó a cabo el ensayo de carga y descarga de 300 ciclos para determinar los comportamientos de la batería. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo 5 de Comparación]

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que no se usó el éster de ácido que contiene azufre y que se usó carbonato de 2-propinilo y metilo como aditivo en la cantidad de 3% en peso basado en la disolución, para preparar una disolución electrolítica no acuosa y una batería cilíndrica de tamaño 18650. Se llevó a cabo el ensayo de carga y descarga de 300 ciclos para determinar los comportamientos de la batería. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo 6 de Comparación]

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que la composición del electrodo positivo se revistió sobre una hoja metálica de aluminio, se secó, se prensó, y se calentó para dar una capa de electrodo positivo que tiene la densidad de 3,1 g/cm³, que la composición del electrodo negativo se revistió sobre hoja metálica de cobre, se secó, se prensó, y se calentó para dar una capa de electrodo negativo que tiene la densidad de 1,1 g/cm³, que no se usó carbonato de 2-propinilo y metilo, y que se usó 1,3-propanosulfona como aditivo en la cantidad de 3% en peso basado en la disolución. De esta manera, se produjo una disolución electrolítica no acuosa y una batería cilíndrica de tamaño 18650. La batería producida se cargó a una temperatura elevada (60°C) con una corriente eléctrica constante (1,6 A, 1 C) para alcanzar 4,2 V (voltaje terminal), y se mantuvo a 4,2 V. El periodo de carga total fue 3 horas. Subsiguientemente, la batería se descargó para dar una corriente eléctrica constante (1,6 A, 1 C) para dar un voltaje terminal de 3,0 V. El procedimiento del ciclo de carga y descarga se repitió 300 ciclos. Los comportamientos determinados de la batería se muestran en la Tabla 1. La batería 18650 producida tuvo menores densidades de electrodo positivo y negativo, y también tuvo una menor capacidad eléctrica que la batería del Ejemplo 1 de Comparación, y por tanto apenas perdió la disolución electrolítica y sus comportamientos de batería se redujeron menos.

[Ejemplo 7 de Comparación]

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 6 de Comparación, excepto que no se usó 1,3-propanosulfona y que se usó carbonato de 2-propinilo y metilo como aditivo en la cantidad de 3% en peso basado en la disolución, para preparar una disolución electrolítica no acuosa y una batería cilíndrica de tamaño 18650. Se llevó a cabo el ensayo de carga y descarga de 300 ciclos para determinar los comportamientos de la batería. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	Compuesto que contiene triples enlaces	Éster de ácido que contiene azufre	Capacidad inicial (valor relativo)	Retención de la capacidad de descarga (%)
1*	carbonato de 2-propinilo y metilo (1% en peso)	PS (3% en peso)	1,01	80,3
2	metanosulfonato de 2-propinilo (1% en peso)	PS (3% en peso)	1,01	81,1
3	carbonato de 2-butin-1,4-diol dimetilo (1% en peso)	PS (3% en peso)	1,01	80,2
4	diformiato de 2-butin-1,4-diol (1% en peso)	PS (3% en peso)	1,00	81,7
5	dimetanosulfonato de 2-butin-1,4-diol (1% en peso)	PS (3% en peso)	1,00	81,4
6	dicarbonato de 2,4-hexadiin-1,6-diol dimetilo (1% en peso)	PS (3% en peso)	1,00	80,3
7	carbonato de dipropargilo (1% en peso)	PS (5% en peso)	1,00	80,5
8	sulfito de di(2-propinilo) (1% en peso)	PS (3% en peso)	1,01	82,1
9	sulfato de di(2-propinilo) (1% en peso)	PS (0.1% en peso)	1,01	81,8
10	oxalato de di(2-propinilo) (0,1% en peso)	PS (3% en peso)	1,00	81,4
11	oxalato de di(2-propinilo) (1% en peso)	PS (3% en peso)	1,01	82,5

ES 2 406 956 T3

Ejemplo	Compuesto que contiene triples enlaces	Éster de ácido que contiene azufre	Capacidad inicial (valor relativo)	Retención de la capacidad de descarga (%)
12	oxalato de di(2-propinilo) (5% en peso)	PS (3% en peso)	1,00	81,3
13	oxalato de di(1-metil-2-propinilo) (0,5% en peso)	BS (3% en peso)	1,00	80,7
14*	fenilacetileno (0.1% en peso)	PS (3% en peso)	1,00	80,1
15	diformiato de 2-butin-1,4-diol (1% en peso)	GSI (1% en peso)	1,00	82,6
16	diformiato de 2-butin-1,4-diol (1% en peso)	GSA (1% en peso)	1,00	82,4
17	oxalato de di(2-propinilo) (0,5% en peso)	PS (3% en peso)	0,87	80,5
18	sulfito de 2-propinilo y metilo (0,5% en peso)	PS (2% en peso)	1,01	82,3
19	sulfito de 2-propinilo y etilo (0,5% en peso)	PS (2% en peso)	1,01	82,2
Com. 1	-	PS (3% en peso)	1,00	64,1
Com. 2	-	BS (3% en peso)	1,00	62,7
Com. 3	-	GSI (1% en peso)	0,99	64,4
Com. 4	-	GSA (1% en peso)	1,00	63,2
Com. 5	carbonato de 2-propinilo y metilo (3% en peso)	-	1,00	65,4
Com. 6	-	PS (3% en peso)	0,74	82,0
Com. 7	carbonato de 2-propinilo y metilo (3% en peso)	-	0,74	81,1

* solo para comparación y/o referencia

Observaciones:

1: En el Ejemplo 17, el electrodo positivo comprendió LiMn_2O_4 .

2: En los Ejemplos 6 y 7 de Comparación, las densidades de ambas capas de las composiciones de los electrodos positivo y negativo fueron menores que aquellas en otros ejemplos.

[Ejemplo 20]

5 Se preparó un disolvente no acuoso de EC:MEC (= 30:70, relación en volumen). En el disolvente no acuoso, se disolvieron LiPF_6 y $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ en las cantidades de 0,9 M y 0,1 M, respectivamente, para dar una disolución electrolítica no acuosa. A la disolución electrolítica no acuosa se añadió adicionalmente 2% en peso de ciclohexilbenceno (CHB). Además, se incorporaron oxalato de di(2-propinilo) y 1,3-propanosultona (PS) como aditivos en cantidades de 0,3% en peso y 2% en peso, respectivamente.

[Fabricación de batería secundaria de litio y medida de sus comportamientos de la batería]

10 Se mezclaron LiCoO_2 (material activo del electrodo positivo, 94% en peso), grafito (material electroconductor, 3% en peso), y poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante, 3% en peso). A la mezcla resultante se añadió además 1-metil-2-pirrolidona. La mezcla así producida se revistió sobre una hoja metálica de aluminio, se secó, se prensó, y se calentó para dar un electrodo positivo. Por otro lado, se mezclaron grafito artificial (material activo del electrodo

negativo, 95% en peso) que tiene una estructura cristalina de grafito, en la que la distancia de red de la cara de red (002), a saber, d_{002} , fue 0,335 nm, y poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante, 5% en peso). A la mezcla resultante se añadió adicionalmente 1-metil-2-pirrolidona. La mezcla así producida se revistió sobre una hoja metálica de cobre, se secó, se prensó, y se calentó para dar un electrodo negativo. Los electrodos positivo y negativo, un separador de película de polietileno microporosa (grosor: 20 μm), y la disolución electrolítica no acuosa mencionada anteriormente se encerraron en una batería. El recipiente se llenó entonces con dióxido de carbono que tiene un punto de rocío de -60°C , y se cerró herméticamente para producir una batería cilíndrica de tamaño 18650 (diámetro: 18 mm, altura: 65 mm). En la batería producida, se proporcionó una válvula de seguridad y un interruptor de corriente interno (elemento PTC). Las densidades de los electrodos positivo y negativo fueron $3,5 \text{ g/cm}^3$ y $1,6 \text{ g/cm}^3$, respectivamente. El grosor de la capa del electrodo positivo (sobre una superficie del colector) fue 65 μm , y el de la capa del electrodo negativo (sobre una superficie del colector) fue 70 μm .

La batería producida se cargó a una temperatura elevada (60°C) con una corriente eléctrica constante (2,2 A, 1 C) para alcanzar 4,2 V (voltaje terminal), y se mantuvo a 4,2 V. El período de carga total fue 3 horas. Subsiguientemente, la batería se descargó para dar una corriente eléctrica constante (2,2 A, 1 C) para dar un voltaje terminal de 3,0 V. El procedimiento del ciclo de carga y descarga se repitió durante 300 ciclos. La capacidad de carga y descarga inicial (mAh) fue casi la misma que la capacidad medida en una batería que usa una mezcla de disolvente EC/PC/MEC (30/5/65, relación en volumen) y 1M de LiPF_6 la cual contiene 3% en peso de 1,3-propanosultona y ningún compuesto que contenga triples enlaces [Ejemplo 1 de Comparación]. Después de que el ensayo de carga y descarga de 5 ciclos estuvo terminado, la batería 18650 completamente cargada que da 4,2 V se cargó adicionalmente a temperatura ambiente (25°C) con una corriente eléctrica constante (2,2 A, 1 C), y de ese modo se llevó a cabo el ensayo de sobrecarga. En el ensayo de sobrecarga, la seguridad para la sobrecarga se juzgó mediante si la superficie de la batería se calentó hasta una temperatura mayor que 120°C o no. Según el resultado, se confirmó que la temperatura de la superficie de la batería sobrecargada no fue mayor que 120°C . Los comportamientos determinados de la batería se muestran en la Tabla 2.

[Ejemplo 21]

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que se preparó un disolvente no acuoso de EC:MEC (= 30:70, relación en volumen), que se disolvió LiPF_6 en la disolución electrolítica no acuosa en una cantidad de 1 M, que se añadieron además 0,5% en peso de bifenilo (BP) y 2% en peso de ciclohexilbenceno (CHB), y que se añadieron como aditivos oxalato de di(2-propinilo) y 1,3-propanosultona (PS) en las cantidades de 0,3% en peso y 2% en peso, respectivamente. De esta manera, se produjo una disolución electrolítica no acuosa y una batería cilíndrica de tamaño 18650. Se llevó a cabo el ensayo de carga y descarga de 300 ciclos para determinar los comportamientos de la batería. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Además, en el ensayo de sobrecarga, se confirmó que la temperatura de la superficie de la batería no fue mayor que 120°C .

[Ejemplo 22]

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que se preparó un disolvente no acuoso de EC:MEC (= 30:70, relación en volumen), que se disolvió LiPF_6 en la disolución electrolítica no acuosa en la cantidad de 1 M, que se añadieron además 0,5% en peso de bifenilo (BP) y 2% en peso de ciclohexilbenceno (CHB), y que se añadieron como aditivos oxalato de di(2-propinilo) y 1,3-propanosultona (PS) en las cantidades de 0,3% en peso y 2% en peso, respectivamente. De esta manera, se produjo una disolución electrolítica no acuosa y una batería cilíndrica de tamaño 18650. Se llevó a cabo el ensayo de carga y descarga de 300 ciclos para determinar los comportamientos de la batería. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Además, en el ensayo de sobrecarga, se confirmó que la temperatura de la superficie de la batería no fue mayor que 120°C .

[Ejemplo 23]

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que se preparó un disolvente no acuoso de EC:MEC (= 30:70, relación en volumen), que se disolvió LiPF_6 en la disolución electrolítica no acuosa en la cantidad de 1 M, que se añadieron además 1% en peso de t-amilbenceno (TAB) y 1% en peso de ciclohexilbenceno (CHB), y que se añadieron como aditivos oxalato de di(2-propinilo) y 1,3-propanosultona (PS) en las cantidades de 0,3% en peso y 2% en peso, respectivamente. De esta manera, se produjo una disolución electrolítica no acuosa y una batería cilíndrica de tamaño 18650. Se llevó a cabo el ensayo de carga y descarga de 300 ciclos para determinar los comportamientos de la batería. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Además, en el ensayo de sobrecarga, se confirmó que la temperatura de la superficie de la batería no fue mayor que 120°C .

[Ejemplo 24]

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que se preparó un disolvente no acuoso de EC:MEC (= 30:70, relación en volumen), que se disolvió LiPF_6 en la disolución electrolítica no acuosa en la cantidad de 1 M, que se añadieron además 4% en peso de fluorobenceno (FB) y 1% en peso de ciclohexilbenceno (CHB), y que se añadieron como aditivos oxalato de di(2-propinilo) y 1,3-propanosultona (PS) en las cantidades de 0,3% en peso y 2% en peso, respectivamente. De esta manera, se produjo una disolución electrolítica no acuosa y una batería cilíndrica de tamaño 18650. Se llevó a cabo el ensayo de carga y descarga de 300 ciclos para determinar los

comportamientos de la batería. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Además, en el ensayo de sobrecarga, se confirmó que la temperatura de la superficie de la batería no fue mayor que 120°C.

[Ejemplo 25]

5 Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que se preparó un disolvente no acuoso de EC:MEC (= 30:70, relación en volumen), que se disolvió LiPF_6 en la disolución electrolítica no acuosa en la cantidad de 1 M, que se añadieron además 4% en peso de fluorobenceno (FB) y 1% en peso de 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno (FCHB), y que se añadieron como aditivos oxalato de di(2-propinilo) y sulfito de glicol (GSI) en las cantidades de 0,3% en peso y 2% en peso, respectivamente. De esta manera, se produjo una disolución electrolítica no acuosa y una batería cilíndrica de tamaño 18650. Se llevó a cabo el ensayo de carga y descarga de 300 ciclos para determinar los comportamientos de la batería. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Además, en el ensayo de sobrecarga, se confirmó que la temperatura de la superficie de la batería no fue mayor que 120°C.

[Ejemplo 26]

15 Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que se preparó un disolvente no acuoso de EC:MEC (= 30:70, relación en volumen), que se disolvió LiPF_6 en la disolución electrolítica no acuosa en la cantidad de 1 M, que se añadieron además 1% en peso de 2,4-difluoroanisol (DFA) y 1,5% en peso de ciclohexilbenceno (CHB), y que se añadieron como aditivos oxalato de di(2-propinilo) y sulfito de glicol en las cantidades de 0,3% en peso y 2% en peso, respectivamente. De esta manera, se produjo una disolución electrolítica no acuosa y una batería cilíndrica de tamaño 18650. Se llevó a cabo el ensayo de carga y descarga de 300 ciclos para determinar los comportamientos de la batería. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Además, en el ensayo de sobrecarga, se confirmó que la temperatura de la superficie de la batería no fue mayor que 120°C.

[Ejemplo 27]

25 Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que se preparó un disolvente no acuoso de EC:MEC (= 30:70, relación en volumen), que se disolvió LiPF_6 en la disolución electrolítica no acuosa en la cantidad de 1 M, que se añadieron además 1% en peso de ciclohexilbenceno (CHB) y 2% en peso de 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno (FCHB), y que se añadieron como aditivos formiato de 2-propinilo y dimetanosulfonato de 1,4-butanodiol (BDM) en las cantidades de 0,5% en peso y 2% en peso, respectivamente. De esta manera, se produjo una disolución electrolítica no acuosa y una batería cilíndrica de tamaño 18650. Se llevó a cabo el ensayo de carga y descarga de 300 ciclos para determinar los comportamientos de la batería. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Además, en el ensayo de sobrecarga, se confirmó que la temperatura de la superficie de la batería no fue mayor que 120°C.

[Ejemplo 28]

30 Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que se preparó un disolvente no acuoso de EC:MEC (= 30:70, relación en volumen), que se disolvió LiPF_6 en la disolución electrolítica no acuosa en la cantidad de 1 M, que se añadieron además 1% en peso de ciclohexilbenceno (CHB) y 3% en peso de 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno (FCHB), y que se añadieron como aditivos formiato de 2-butin-1,4-diol y 1,3-propanosulfona (PS) en las cantidades de 0,5% en peso y 2% en peso, respectivamente. De esta manera, se produjo una disolución electrolítica no acuosa y una batería cilíndrica de tamaño 18650. Se llevó a cabo el ensayo de carga y descarga de 300 ciclos para determinar los comportamientos de la batería. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Además, en el ensayo de sobrecarga, se confirmó que la temperatura de la superficie de la batería no fue mayor que 120°C.

[Ejemplo 29]

40 Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que se preparó un disolvente no acuoso de EC:MEC (= 30:70, relación en volumen), que se disolvió LiPF_6 en la disolución electrolítica no acuosa en la cantidad de 1 M, que se añadieron además 1% en peso de t-amilbenceno (TAB) y 3% en peso de 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno (FCHB), y que se añadieron como aditivos oxalato de di(2-propinilo), sulfito de di(2-propinilo) y 1,3-propanosulfona (PS) en las cantidades de 0,3% en peso, 0,3% en peso y 2% en peso, respectivamente. De esta manera, se produjo una disolución electrolítica no acuosa y una batería cilíndrica de tamaño 18650. Se llevó a cabo el ensayo de carga y descarga de 300 ciclos para determinar los comportamientos de la batería. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Además, en el ensayo de sobrecarga, se confirmó que la temperatura de la superficie de la batería no fue mayor que 120°C.

Tabla 2

Ej.	Compuesto que contiene triples enlaces	Éster de ácido que contiene azufre	Aditivos	Capacidad inicial (valor relativo)	Retención de la capacidad de descarga (%)
20	oxalato de di(2-propinilo) (0,3% en peso)	PS (2% en peso)	CHB (2% en peso)	1,01	82,3

ES 2 406 956 T3

Ej.	Compuesto que contiene triples enlaces	Éster de ácido que contiene azufre	Aditivos	Capacidad inicial (valor relativo)	Retención de la capacidad de descarga (%)
21	oxalato de di(2-propinilo) (0,3% en peso)	PS (2% en peso)	BP (0,5% en peso) CHB (2% en peso)	1,01	81,5
22	oxalato de di(2-propinilo) (0,3% en peso)	PS (2% en peso)	TBB (1% en peso) CHB (1% en peso)	1,01	82,1
23	oxalato de di(2-propinilo) (0,3% en peso)	PS (2% en peso)	TAB (1% en peso) CHB (1% en peso)	1,01	81,4
24	oxalato de di(2-propinilo) (0,3% en peso)	PS (2% en peso)	CHB (1% en peso) FB (4% en peso)	1,01	80,7
25	oxalato de di(2-propinilo) (0,3% en peso)	GSI (1% en peso)	FCHB (1% en peso) FB (4% en peso)	1,01	82,5
26	oxalato de di(2-propinilo) (0,3% en peso)	GSA (1% en peso)	DFA (1% en peso) CHB (1,5% en peso)	1,01	81,9
27	formiato de 2-propinilo (0,5% en peso)	BDM (2% en peso)	CHB (1% en peso) FCHB (2% en peso)	1,01	82,6
28	formiato de 2-butin-1,4-diol (0,5% en peso)	PS (2% en peso)	CHB (1% en peso) FCHB (3% en peso)	1,01	81,4
29	oxalato de di(2-propinilo) (0,3% en peso)	PS (2% en peso)	TAB (1% en peso) FCHB (3% en peso)	1,01	81,5
	sulfito de di(2-propinilo) (0,3% en peso)				

Observaciones:

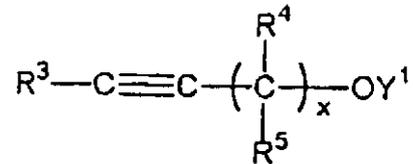
La sal electrolítica en el Ejemplo 20 fue 0,9 M de LiPF_6 + 0,1 M de $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, mientras que en otros Ejemplos fue 1 M de LiPF_6 .

REIVINDICACIONES

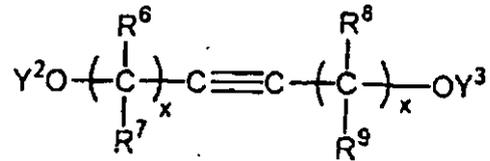
1. Una disolución electrolítica no acuosa para una batería secundaria de litio, que comprende una sal electrolítica disuelta en un disolvente no acuoso, que contiene 0,01 a 10% en peso de un éster de ácido que contiene azufre y 0,01 a 10% en peso de un compuesto que contiene triples enlaces,

5 en la que el compuesto que contiene triples enlaces se representa mediante una de las siguientes fórmulas (II) a (VI):

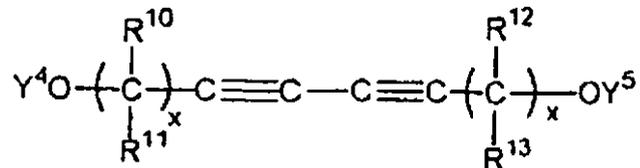
(II)



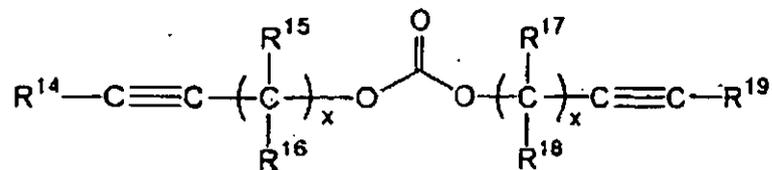
(III)



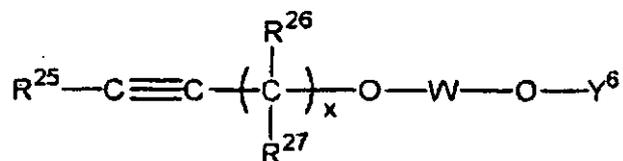
(IV)

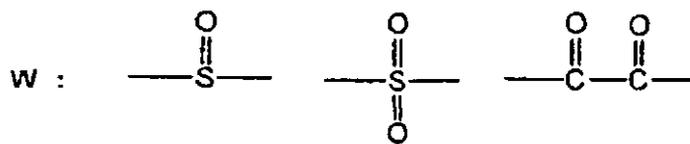


(V)



(VI)





en las que cada uno de R^3 a R^{19} es independientemente un grupo alquilo que tiene 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 6 átomos de carbono, un grupo arilo o hidrógeno, con la condición de que cada conjunto de R^4 y R^5 , R^6 y R^7 , R^8 y R^9 , R^{10} y R^{11} , R^{12} y R^{13} , R^{15} y R^{16} , y R^{17} y R^{18} se pueden combinar entre sí para formar un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 6 átomos de carbono; Y^1 es $-\text{COR}^{20}$ o $-\text{SO}_2\text{R}^{20}$; Y^2 es $-\text{COOR}^{21}$, $-\text{COR}^{21}$ o $-\text{SO}_2\text{R}^{21}$; Y^3 es $-\text{COOR}^{22}$, $-\text{COR}^{22}$ o $-\text{SO}_2\text{R}^{22}$; Y^4 es $-\text{COOR}^{23}$, $-\text{COR}^{23}$ o $-\text{SO}_2\text{R}^{23}$; Y^5 es $-\text{COOR}^{24}$, $-\text{COR}^{24}$ o $-\text{SO}_2\text{R}^{24}$; cada uno de R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} y R^{24} es independientemente un grupo alquilo que tiene 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo; cada uno de R^{25} , R^{26} y R^{27} es independientemente un grupo alquilo que tiene 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 6 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene 6 a 12 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene 7 a 12 átomos de carbono o hidrógeno, con la condición de que R^{26} y R^{27} se pueden combinar entre sí para formar un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 6 átomos de carbono; W es sulfóxido, sulfona u oxalilo; Y^6 es un grupo alquilo que tiene 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquenilo, un grupo alquínilo, un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 6 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene 6 a 12 átomos de carbono o un grupo aralquilo que tiene 7 a 12 átomos de carbono; y x es un número entero de 1 ó 2;

con la condición de que se excluyan los siguientes casos:

(1) el disolvente no acuoso es una combinación de carbonato de etileno y carbonato de metilo y etilo en una relación en volumen de 30 : 70, la sal electrolítica es LiPF_6 1M, y la disolución electrolítica no acuosa contiene una combinación de 0,4% en peso de sulfito de etileno, 1% en peso de ciclohexilbenceno, 2% en peso de carbonato de vinileno, 3% en peso de 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno y 0,3% en peso de oxalato de etilo y 2-propinilo;

y

(2) el disolvente no acuoso es una combinación de carbonato de etileno y carbonato de metilo y etilo en una relación en volumen de 30 : 70, la sal electrolítica es LiPF_6 1M, y la disolución electrolítica no acuosa contiene una combinación de 0,3% en peso sulfito de di(2-propinilo), 1% en peso de terc-amilbenceno, 2% en peso de carbonato de vinileno, 3% en peso de 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno y 0,3% en peso de oxalato de di(2-propinilo).

2. La disolución electrolítica no acuosa de la reivindicación 1, en la que el éster de ácido que contiene azufre es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en sultonas, sulfitos, sulfatos, disulfonatos, y trisulfonatos.

3. La disolución electrolítica no acuosa de la reivindicación 1, en la que el compuesto que contiene triples enlaces se selecciona del grupo que consiste en metanosulfonato de 2-propinilo, carbonato de 2-butin-1,4-diol dimetilo, diformiato de 2-butin-1,4-diol, dimetanosulfonato de 2-butin-1,4-diol, dicarbonato de 2,4-hexadiin-1,6-diol dimetilo, carbonato de dipropargilo, sulfito de di(2-propinilo), sulfato de di(2-propinilo), oxalato de di(2-propinilo) y oxalato de di(1-metil-2-propinilo).

4. Una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y una disolución electrolítica no acuosa, en la que la disolución electrolítica es aquella definida en la reivindicación 1.

5. La batería secundaria de litio de la reivindicación 4, en la que el electrodo positivo comprende una capa compuesta de electrodo positivo formada sobre hoja metálica de aluminio, y la capa compuesta de electrodo positivo tiene una densidad en el intervalo de 3,2 a 4,0 g/cm^3 .

6. La batería secundaria de litio de la reivindicación 4, en la que el electrodo negativo comprende una capa compuesta de electrodo negativo formada sobre hoja metálica de cobre, y la capa compuesta de electrodo negativo tiene una densidad en el intervalo de 1,3 a 2,0 g/cm^3 .

7. La batería secundaria de litio de la reivindicación 4, en la que el electrodo positivo comprende un material que contiene óxido de un compuesto de litio.

8. La batería secundaria de litio de la reivindicación 4, en la que el electrodo negativo comprende un material que contiene uno seleccionado del grupo que consiste en litio metálico, aleaciones de litio, materiales carbonosos, estaño metálico, compuestos de estaño, silicio, y compuestos de silicio.

9. La batería secundaria de litio de la reivindicación 8, en la que el electrodo negativo está hecho de un material carbonoso seleccionado de un grupo que consiste en materiales carbonosos pirolíticos, coques, grafitos, productos pirolizados de compuestos de polímeros orgánicos, y fibra de carbono.

10. La batería secundaria de litio de la reivindicación 4, en la que el electrodo negativo comprende grafito que tiene una estructura cristalina de grafito en la que la distancia de la red (d_{002}) de la cara de red (002) es 0,340 nm o menos.