

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 411 659**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2004 E 04747660 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2013 EP 1650826**

54 Título: **Solución electrolítica no acuosa para batería secundaria de litio y batería secundaria de litio que la usa**

30 Prioridad:

17.07.2003 JP 2003198421

13.11.2003 JP 2003383403

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

08.07.2013

73 Titular/es:

UBE INDUSTRIES, LTD. (100.0%)

1978-96, O-AZA KOGUSHI

UBE-SHI YAMAGUCHI-KEN 755-8633, JP

72 Inventor/es:

ABE, KOJI;

MIYOSHI, KAZUHIRO y

KUWATA, TAKAAKI

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 411 659 T3

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

DESCRIPCIÓN

Solución electrolítica no acuosa para batería secundaria de litio y batería secundaria de litio que la usa

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una batería secundaria de litio que muestra unas características del ciclo excelentes, y a una solución electrolítica no acuosa usada ventajosamente en la preparación de la batería secundaria de litio excelente en cuanto a las características del ciclo.

Antecedentes de la invención

10 La batería secundaria de litio se ha usado ampliamente recientemente, por ejemplo, como fuente eléctrica para accionar dispositivos electrónicos de pequeño tamaño. La batería secundaria de litio tiene una estructura básica que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y una solución electrolítica no acuosa, que están contenidos en una celda cerrada. El electrodo positivo preferiblemente comprende un óxido complejo de litio tal como LiCoO_2 , y el electrodo negativo preferiblemente comprende un material de carbono o litio metálico. En la solución electrolítica no acuosa de la batería secundaria de litio se ha usado ventajosamente un carbonato tal como carbonato de etileno (EC) o carbonato de propileno (PC).

15 La reciente batería secundaria de litio requiere una mejora del comportamiento de la batería, tal como las características del ciclo de la batería y la capacidad eléctrica.

20 En una batería secundaria de litio, con frecuencia se usa como material del electrodo positivo un óxido complejo de litio tal como LiCoO_2 , LiMn_2O_4 y LiNiO_2 . Un proceso de recarga de la batería causa una oxidación local y una reacción de descomposición de parte de un disolvente contenido en la solución electrolítica no acuosa. Un producto de descomposición inhibe una reacción electroquímica ordinaria de la batería que ocasiona un comportamiento más bajo. Se considera que la razón de ello es que un disolvente se oxida electroquímicamente a lo largo de una interfaz entre el material del electrodo positivo y la solución electrolítica no acuosa.

25 En una batería secundaria de litio, con frecuencia se usa como material del electrodo negativo un material de carbono altamente cristalizado tal como grafito natural o artificial. Un proceso de recarga de la batería causa una reducción local y una reacción de descomposición de parte de un disolvente contenido en una solución electrolítica no acuosa. Como disolvente de la solución electrolítica no acuosa se usa extensamente carbonato de etileno (EC). El carbonato de etileno puede reducirse particularmente y descomponerse, lo que conduce a un comportamiento más bajo de la batería mientras que se carga y descarga repetidamente.

30 La publicación provisional de patente japonesa nº. 8(1996)-45545 y la patente U.S. nº. 5.626.981 recomiendan añadir un compuesto carbonato de vinileno a una solución electrolítica no acuosa para mejorar el comportamiento de la batería secundaria de litio. Se da cuenta además de que se alarga la vida del ciclo usando la solución electrolítica que contiene el compuesto carbonato de vinileno.

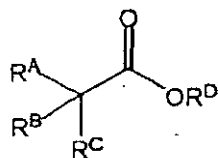
35 Las publicaciones provisionales de patente japonesa nºs. 2000-195545, 2001-313072, 2002-100399 y 2002-124297 y la patente U.S. nº. 6.479.191 B1 recomiendan añadir un compuesto alquino a una solución electrolítica no acuosa para mejorar el comportamiento de la batería secundaria de litio. Se da cuenta además de que la vida del ciclo se alarga usando la solución electrolítica que contiene el compuesto alquino,

40 Se ha examinado recientemente el aumento de la densidad de una capa de la composición de electrodo positivo o una capa de la composición del electrodo negativo para aumentar la capacidad de la batería secundaria de litio. La publicación provisional de patente japonesa nº. 2003-142075 describe una batería secundaria de litio que comprende una capa de composición del electrodo positivo que tiene una densidad de 3,3-3,7 g/cm^3 dispuesta sobre hoja de aluminio, y una capa de la composición del electrodo negativo que tiene una densidad de 1,4 a 1,8 g/cm^3 dispuesta sobre hoja de cobre. Se da cuenta además de que la batería secundaria de litio obtenida tiene alta densidad de energía y alta seguridad, y puede mantenerse a una temperatura elevada.

45 Los documentos EP 1 999 766 A2 y US 2002/122988-A1 divulgan que la retención de la capacidad de descarga de una batería secundaria no acuosa se intensifica incorporando en su solución electrolítica no acuosa una pequeña cantidad de un derivado difenildisulfuro sustituido en el que cada uno de los grupos difenilo tiene un sustituyente tal como alcoxi, alqueniloxi, alquinoxiloxi, cicloalquinoxiloxi, ariloxi, aciloxi, alcanosulfoniloxi, arilsulfoniloxi, alquilcarboniloxi, ariloxycarboniloxi, haógeno, CF_3 , CCl_3 o CBr_3 . Preferiblemente se incorpora además una pequeña cantidad de 2-propilcarbonato de metilo, metanosulfonato de 2-propinilo, 1,3-propanosulfona, divinilsulfona, dimetanosulfonato de 1,4-butanodiol o ciclohexilbenceno.

50 El documento JP 2003-059529 A se refiere al problema de proporcionar a una batería secundaria de litio las características de un ciclo de batería excelente y características tales como las de capacitancia y conservación de la carga que pueden restringir el hinchamiento de una batería cuando se usa a alta temperatura. Para resolver este problema, la sal de litio es una sal de litio que contiene un átomo de flúor y el disolvente no acuoso contiene

carbonato cíclico y/o éster cíclico y al menos una clase de derivados alquino tales como divinilsulfona o metanosulfonato-2-propinilo, y en el disolvente no acuoso en la proporción de 0,1 a 10% está contenido un carboxilato terciario expresado por la siguiente fórmula.



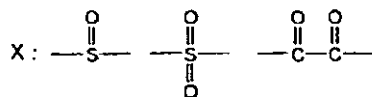
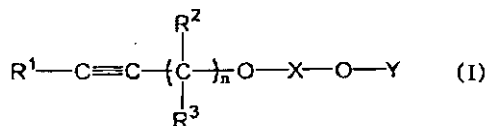
5 En la fórmula, R^A , R^B y R^C , cada uno independientemente, denotan un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo y un grupo butilo, y R^D denota un grupo hidrocarburo con un número de carbonos de 1 a 20.

10 El documento US 2003/118912 A1 da a conocer que en una batería secundaria recargable de electrolito no acuoso que usa electrodos positivos, electrodos negativos y una solución electrolítica no acuosa, se usan aditivos para la solución electrolítica en combinación preferiblemente con al menos dos compuestos seleccionados entre o-terfenilo, trifenileno, ciclohexilbenceno y bifenilo, obteniéndose así baterías con características de seguridad y almacenamiento excelentes.

15 El documento JP 2002-313415 A se refiere al problema de proporcionar una batería secundaria no acuosa de características de sobrecarga excelentes, hinchamiento pequeño cuando se mantiene a alta temperatura, y alta fiabilidad. Para resolver este problema, una batería secundaria de electrolito no acuoso comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un electrolito no acuoso y un separador, y se añaden bifenilo y ciclohexilbenceno al electrolito no acuoso. Las cantidades de bifenilo y ciclohexilbenceno en el electrolito no acuoso deben ser deseablemente de 0,5 a 1,5% en peso y de 0,5 a 2,0% en peso, respectivamente.

20 El documento JP 2003-142075 A se refiere al problema de proporcionar una batería secundaria de litio barata que tiene alta densidad de energía sin causar fácilmente un deterioro de la capacidad incluso al almacenar la batería en atmósfera a alta temperatura. Para resolver este problema, se proporciona una batería secundaria de litio con un electrodo negativo que comprende una hoja de cobre y una capa mixta de electrodo negativo formada sobre la hoja de cobre, y que tiene una densidad de 1,4-1,8 g/cm³, un electrodo positivo que comprende hoja de aluminio y una capa mixta del electrodo positivo formada sobre la hoja de aluminio y que tiene una densidad de 3,3-3,7 g/cm³, y un electrolito no acuoso. La capa mixta del electrodo negativo comprende grafito y carbono que retarda la grafitización. 25 La capa mixta del electrodo positivo está formada por al menos una clase seleccionada entre un grupo que comprende un material activo (a) que comprende LiMn₂O₄ y LiNiO₂, un material activo (b) formado por LiMnN_{1-x}O₂, u material activo (c) que comprende LiMn₂O₄, LiNiO₂ y LiCoO₂, y un material activo (d) formado por LiMn_yNi_zCo_{1-y-z}.

30 El documento JP 2002-124297 A se refiere al problema de proporcionar una batería secundaria de litio que tiene características de la batería excelentes, tales como características del ciclo, capacidad eléctrica y características de vida hasta caducidad y que tiene una buena mojabilidad. Para resolver este problema, la batería secundaria de litio se caracteriza porque, en una solución electrolítica preparada por disolución de un electrolito en un disolvente no acuoso, la solución de electrolito contiene al menos a una clase de derivados de alquino expresada por la siguiente fórmula general



35 En esta fórmula, R^1 , R^2 y R^3 son, independientemente entre sí, un grupo alquilo C₁₋₂, un grupo cicloalquilo C₃₋₆, un grupo arilo C₆₋₁₂, un grupo arilalquilo C₇₋₁₂ o un átomo de hidrógeno. R^2 y R^3 pueden formar un grupo cicloalquilo C₃₋₆ estando mutuamente unidos. Aquí (n) es un número entero 1 o 2. En la fórmula. X es un grupo sulfóxido, un grupo sulfo o un grupo oxalilo, Y es un grupo alquilo C₁₋₁₂, un grupo alquenilo o un grupo alquinilo, un grupo cicloalquilo C₃₋₆, un grupo arilo C₆₋₁₂ un grupo arilalquilo C₇₋₁₂.

40 El documento JP 2001-043895 A se refiere al problema de proporcionar una batería secundaria de litio excelente en

5 cuanto a características del ciclo, y a características de la batería tales como capacidad eléctrica y de conservación de la carga. Para resolver este problema, en la solución electrolítica no acuosa hecha disolviendo un electrolito en un disolvente no acuoso, el disolvente no acuoso incluye dos o más clases de compuestos principalmente compuestos por un carbonato cíclico y un carbonato de cadena. Respecto a los compuestos hay una diferencia de 0,4 V o menos en el potencial de reducción entre un compuesto que tiene el potencial de reducción más alto y un compuesto que tiene el potencial de reducción más bajo. La solución electrolítica no acuosa se usa en una batería secundaria de litio.

Exposición de la invención

Problemas a resolver por la invención

10 Como se ha descrito en los documentos antes mencionados, el comportamiento de la batería, por ejemplo, las características del ciclo, se pueden mejorar añadiendo un compuesto carbonato de vinilo o un compuesto alquino a una solución electrolítica no acuosa de una batería secundaria de litio.

15 La batería secundaria de litio convencional comprende capas de las composiciones del electrodo positivo y el electrodo negativo de densidad relativamente baja. El comportamiento de la batería, como por ejemplo las características del ciclo, se pueden mejorar añadiendo un compuesto carbonato de vinileno o un compuesto alquino a una solución electrolítica no acuosa de la batería secundaria de litio convencional.

20 Por otra parte, la reciente batería secundaria de litio comprende capas de las composiciones del electrodo positivo y el electrodo negativo de densidad alta. Los presentes inventores han encontrado que las características del ciclo apenas se mejoran añadiendo el aditivo antes mencionado a la solución electrolítica no acuosa de la reciente batería secundaria de litio. Los inventores han encontrado además que la solución de electrolito se descompone en la batería causando una menor duración de la solución electrolítica (secado). Características del ciclo significa un rasgo de mantenimiento de una capacidad de carga alta después de repetidas operaciones de carga y descarga muchas veces.

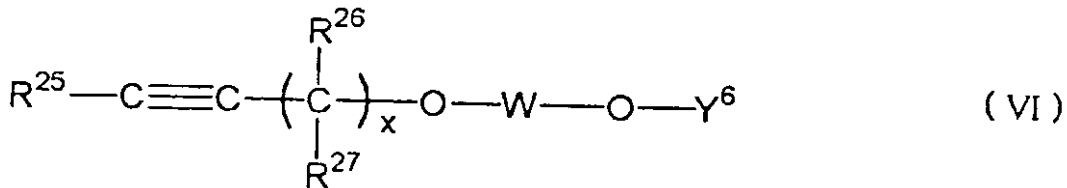
25 Un objeto de la presente invención es proporcionar una batería secundaria de litio que comprenda una solución electrolítica no acuosa que haya resuelto los problemas antes mencionados de la solución electrolítica no acuosa para la batería secundaria de litio.

Medios para resolver el problema

30 La presente invención proporciona una batería secundaria de litio definida en la reivindicación 1, que comprende una solución electrolítica no acuosa para una batería secundaria de litio en la que una sal del electrolito se disuelve en un disolvente no acuoso, en la que la solución electrolítica no acuosa contiene además un compuesto carbonato de vinileno representado por la fórmula (I) en una cantidad de 0,05 a 5% en peso, y un compuesto alquino representado por la fórmula (VI) en una cantidad de 0,1 a 3% en peso:



(en la que cada uno de R¹ y R² es un átomo de hidrógeno)



35 (en la que cada uno de R²⁵ a R²⁷ es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono; x es 1; W es sulfínico u oxalilo, y Y⁶ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo alquínico que tiene de 2 a 12 átomos de carbono).

La solución electrolítica no acuosa usada de acuerdo con la presente invención contiene una cantidad específica de

un compuesto carbonato de vinileno y una cantidad específica de un compuesto alquino. La solución electrolítica no acuosa puede usarse ventajosamente en una batería secundaria de litio de alta capacidad que comprende capas de las composiciones de electrodo positivo y electrodo negativo de alta densidad. La batería secundaria de litio que comprende la solución electrolítica no acuosa de acuerdo con la presente invención se ha mejorado en cuanto a las características del ciclo sin causar el fenómeno de secado. Todavía no se conocen con claridad la función y el efecto, pero se considera que se obtienen por una película fuerte formada sobre un electrodo negativo usando el compuesto carbonato de vinileno y el compuesto alquino, ambos. La mejora de las características del ciclo se obtiene usando la solución electrolítica no acuosa de acuerdo con la presente invención. La mejora es eficaz también en una batería secundaria de litio que comprende capas de electrodo positivo y electrodo negativo de densidad relativamente baja.

Efecto de la invención

Las características del ciclo de la batería secundaria de litio se mejoran usando la solución electrolítica no acuosa de acuerdo con la presente invención. La solución electrolítica no acuosa de acuerdo con la presente invención es particularmente eficaz para mejorar las características del ciclo de una batería secundaria de litio (de alta capacidad de carga) que comprende una capa de la composición de electrodo positivo o electrodo negativo de alta densidad.

Mejor modo de realizar la invención

Una cantidad en exceso del compuesto carbonato de vinileno representado por la fórmula (I) contenida en la solución electrolítica no acuosa puede rebajar el comportamiento de la batería. Por otra parte, una cantidad en defecto del carbonato de vinileno puede causar un comportamiento insuficiente de la batería. La solución electrolítica no acuosa contiene el compuesto carbonato de vinileno preferiblemente en una cantidad de 0,1% en peso o más. Además, la solución electrolítica no acuosa contiene el carbonato de vinileno preferiblemente en una cantidad de 3% en peso o menos. Consecuentemente, la solución electrolítica no acuosa contiene el compuesto carbonato de vinileno preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 3% en peso.

En la presente invención, se usa un compuesto alquino en combinación con el compuesto carbonato de vinileno. Seguidamente se describe el compuesto alquino.

Se muestran seguidamente ejemplos de compuesto alquino representado por la fórmula (VI)

(1) W es sulfínilo

Sulfito de di(2-propinilo) (cada uno de R^{25} , R^{26} y R^{27} es hidrógeno, Y^6 es 2-propinilo y x es 1)

Sulfito de bis(1-metil-2-propinilo) (R^{25} es hidrógeno, R^{26} es metilo, R^{27} es hidrógeno, Y^6 es 1-metil-2-propinilo y x es 1)

Sulfito de di(2-butinilo) (R^{25} es metilo, cada uno de R^{26} y R^{27} es hidrógeno, Y^6 es 2-butinilo, y x es 1)

Sulfito de di(2-pentinilo) (R^{25} es etilo, cada uno de R^{26} y R^{27} es hidrógeno, Y^6 es 2-pentinilo, y x es 1)

Sulfito de bis(1-metil-2-butinilo) (cada uno R^{25} y R^{26} es metilo, R^{27} es hidrógeno, Y^6 es 1-metil-2-butinilo, y x es 1)

Sulfito de bis(1,1-dimetil-2-propinilo) (R^{25} es hidrógeno, cada uno de R^{26} y R^{27} es metilo, Y^6 es 1,1-dimetil-2-propinilo, y x es 1)

Sulfito de bis(1,1-dietil-2-propinilo) (R^{25} es hidrógeno, cada uno de R^{26} y R^{27} es etilo, Y^6 es 1,1-dietil-2-propinilo, y x es 1)

Sulfito de bis(1-etil-1-metil-2-propinilo) (R^{25} es hidrógeno, R^{26} etilo, R^{27} es metilo, Y^6 es 1-etil-1-metil-2-propinilo, y x es 1)

Sulfito de bis(1-isobutil-1-metil-2-propinilo) (R^{25} es hidrógeno, R^{26} isobutilo, R^{27} es metilo, Y^6 es 1-isobutil-1-metil-2-propinilo, y x es 1)

Sulfito de bis(1,1-dimetil-2-butinilo) (cada uno de R^{25} , R^{26} y R^{27} es metilo, Y^6 es 1,1-dimetil-2-butinilo y x es 1)

Sulfito de metil 2-propinilo (cada uno de R^{25} , R^{26} y R^{27} es hidrógeno, Y^6 es metilo, y x es 1)

Sulfito de metil 1-metil-2-propinilo (R^{25} es hidrógeno, R^{26} es metilo, R^{27} es hidrógeno, Y^6 es metilo, y x es 1)

Sulfito de etil 2-propinilo (cada uno de R^{25} , R^{26} y R^{27} es hidrógeno, Y^6 es etilo y x es 1)

(2) W es oxalilo

Oxalato de di(2-propinilo) (cada uno de R^{25} , R^{26} y R^{27} es hidrógeno, Y^6 es 2-propinilo y x es 1)

Oxalato de bis(1-metil-2-propinilo) (R^{25} es hidrógeno, R^{26} metilo, R^{27} es hidrógeno, Y^6 es 1-metil-2-propinilo y x es 1)

Oxalato de di(2-butinilo) (R^{25} es metilo, cada uno de R^{26} y R^{27} es hidrógeno, Y^6 es 2-butinilo, y x es 1)

Oxalato de di(2-pentinilo) (R^{25} es etilo, cada uno de R^{26} y R^{27} es hidrógeno, Y^6 es 2-pentinilo, y x es 1)

Oxalato de bis(1-metil-2-butinilo) (cada uno R^{25} y R^{26} es metilo, R^{27} es hidrógeno, Y^6 es 1-metil-2-butinilo, y x es 1)

5 Oxalato de bis(1,1-dimetil-2-propinilo) (R^{25} es hidrógeno, cada uno de R^{26} y R^{27} es metilo, Y^6 es 1,1-dimetil-2-propinilo, y x es 1)

Oxalato de bis(1,1-dietil-2-propinilo) (R^{25} es hidrógeno, cada uno de R^{26} y R^{27} es etilo, Y^6 es 1,1-dietil-2-propinilo, y x es 1)

10 Oxalato de bis(1-etil-1-metil-2-propinilo) (R^{25} es hidrógeno, R^{26} es etilo, R^{27} es metilo, Y^6 es 1-etil-1-metil-2-propinilo, y x es 1)

Oxalato de bis(1-isobutil-1-metil-2-propinilo) (R^{25} es hidrógeno, R^{26} es isobutilo, R^{27} es metilo, Y^6 es 1-isobutil-1-metil-2-propinilo, y x es 1)

Oxalato de bis(1,1-dimetil-2-butinilo) (cada uno de R^{25} , R^{26} y R^{27} es metilo, Y^6 es 1,1-dimetil-2-butinilo y x es 1)

Oxalato de metil 2-propinilo (cada uno de R^{25} , R^{26} y R^{27} es hidrógeno, Y^6 es metilo, y x es 1)

15 Oxalato de metil1-metil-2-propinilo (R^{25} es hidrógeno, R^{26} es metilo, R^{27} es hidrógeno, Y^6 es metilo, y x es 1)

Oxalato de etil 2-propinilo (cada uno de R^{25} , R^{26} y R^{27} es hidrógeno, Y^6 es etilo y x es 1)

Una cantidad en exceso del compuesto alquino contenido en la solución electrolítica no acuosa puede cambiar la conductividad de la solución electrolítica para un comportamiento inferior de la batería. La solución electrolítica contiene el compuesto alquino en una cantidad de 3% en peso o menos. Por otra parte, es difícil formar una película a partir de una cantidad extremadamente pequeña del compuesto alquino. Por tanto, una cantidad en defecto del compuesto alquino puede causar un comportamiento insuficiente de la batería. La solución electrolítica contiene el compuesto alquino en una cantidad de 0,1% en peso o más. Consecuentemente, la solución electrolítica no acuosa contiene el compuesto alquino en una cantidad de 0,1 a 3% en peso.

Entre los ejemplos de componentes del disolvente no acuoso de la solución electrolítica no acuosa usada de acuerdo con la presente invención figuran: carbonatos cíclicos tales como carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de butileno (BC), carbonato de viniletileno (VEC); lactonas tales como γ -butirolactona (GBL), γ -valerolactona (GVL), α -angelicalactona (AGL); carbonatos de cadena tales como carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de metiletilo (MEC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de metilpropilo (MPC), carbonato de dipropilo (DPC), carbonato de metilbutilo (MBC), carbonato de dibutilo (DBC); éteres tales como tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, 1,2-dibutoxietano; nitrilos tales como acetonitrilo, adiponitrilo; ésteres de cadena tales como propionato de metilo, pivalato de metilo, pivalato de butilo, pivalato de octilo; amidas tales como dimetilformamida; ésteres fosfóricos tales como fosfato de trimetilo, fosfato de trioctilo; y compuestos que tienen una estructura de S=O tales como 1,3-propanosulfona, 1,4-propanosulfona, divinilsulfona, tetrametilen bis(metenosulfonato), sulfito de etileno, sulfito de propileno, sulfato de etileno, sulfato de propileno.

Entre los ejemplos de combinación de los disolventes no acuosos figuran varias combinaciones tales como una combinación de un carbonato cíclico y un carbonato de cadena, una combinación de un carbonato cíclico, un carbonato de cadena y una lactona, una combinación de un carbonato cíclico, un carbonato de cadena y un éter, y una combinación de un carbonato cíclico, un carbonato de cadena y un éster de cadena. La combinación del carbonato cíclico y el carbonato de cadena, o la combinación del carbonato cíclico, la lactona y el carbonato de cadena son preferidas. La relación en volumen del carbonato cíclico a carbonato de cadena preferiblemente está en el intervalo de 1:9 a 10:0 y, más preferiblemente, en el intervalo de 2:8 a 7:3.

Entre los ejemplos de la sal del electrolito usada en la solución electrolítica no acuosa figuran: $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$; sales de litio que comprenden un grupo alquilo de cadena tales como $LiN(SO_2CF_3)_2$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $LiC(SO_2CF_3)_3$, $LiPF_4(CF_3)_2$, $LiPF_3(C_2F_5)_3$, $LiPF_3(CF_3)_3$, $LiPF_3(iso-C_3F_7)_3$, $LiPF_5(iso-C_3F_7)$; y sales de litio que comprenden un grupo alquilenico cíclico tal como $(CF_2)_2(SO_2)_2NLi$, $(CF_2)_3(SO_2)_2NLi$. Sólo una sal del electrolito se puede usar en la solución. Además se pueden usar dos o más sales del electrolito en combinación. La concentración de las sales del electrolito disueltas en el medio no acuoso preferiblemente es 0,3M o más, más preferiblemente 0,5M y, muy preferiblemente, 0,7M o más. La concentración preferiblemente es 3M o menos, más preferiblemente 2,5M y, muy preferiblemente, 2M o menos.

La solución electrolítica no acuosa de acuerdo con la presente invención se puede obtener mezclando disolventes no acuosos tales como carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de metiletilo, disolviendo en la mezcla la

sal de electrolito antes mencionada y disolviendo un compuesto carbonato de vinileno y un compuesto alquino en la solución.

La solución electrolítica no acuosa de acuerdo con la presente invención puede contener aire o dióxido de carbono para inhibir la generación de un gas causada por descomposición de la solución electrolítica y para mejorar el comportamiento de la batería, tal como en cuanto a las características del ciclo y el almacenamiento.

En la presente invención, el dióxido de carbono o el aire pueden estar contenidos (disueltos) en la solución electrolítica no acuosa de acuerdo con un procedimiento (1) que implica poner en contacto la solución electrolítica no acuosa con el aire o un gas que contiene dióxido de carbono para introducir el gas o el aire en la solución e inyectar luego la solución en la batería, o por un procedimiento (2) que implica inyectar la solución electrolítica no acuosa en la batería, e introducir luego el aire o el gas que contiene dióxido de carbono en la batería antes o después de sellar la batería. Se pueden usar los dos procedimientos en combinación. La cantidad de humedad contenida en el aire o el gas que contiene dióxido de carbono es, preferiblemente, la mínima posible. La cantidad de humedad es tan reducida que el punto de rocío del aire o el gas es inferior a -40°C y, más preferiblemente, inferior a -50°C .

La solución electrolítica no acuosa usada de acuerdo con la presente invención puede contener además un compuesto aromático para asegurar la seguridad de la batería frente a una carga excesiva. Entre los ejemplos del compuesto aromático figuran ciclohexilbenceno, un compuesto fluorociclohexilbenceno (por ejemplo 1-fluoro-2-ciclohexilbenceno, 1-fluoro-3-ciclohexilbenceno, 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno), bifenilo, terfenilo (o-, m-, p-), difenil éter, 2-fluorofenil fenil éter, 4-fluorofenil fenil éter, fluorobenceno, difluorobenceno (o-, m-, p-), 2-fluorobifenilo, 4-fluorobifenilo, 2,4-difluoroanisol, t-butilbenceno, 1,3-di-t-butilbenceno, 1-fluoro-4-t-butilbenceno, t-pentilbenceno, 4-t-butilbifenilo, t-pentilbifenilo, un o-terfenilo parcialmente hidrogenado (tales como 1,2-diciclohexilbenceno, 2-fenilbicyclohexilo, 1,2-difenilciclohexano, o-ciclohexilbifenilo), un m-terfenilo parcialmente hidrogenado (ejemplos análogos a los ejemplos de o-terfenilo parcialmente hidrogenado) y un p-terfenilo parcialmente hidrogenado (ejemplos análogos a los ejemplos de o-terfenilo parcialmente hidrogenado). La solución electrolítica no acuosa contiene el compuesto aromático preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 5% en peso.

Se pueden usar dos o más compuestos aromáticos en combinación. Entre los ejemplos de combinación figuran bifenilo y ciclohexilbenceno, ciclohexilbenceno y t-butilbenceno, ciclohexilbenceno y t-pentilbenceno, bifenilo y fluorobenceno, ciclohexilbenceno y fluorobenceno, 2,4-difluoroanisol y ciclohexilbenceno, ciclohexilbenceno y 1-fluoro-4-t-butilbenceno, ciclohexilbenceno y un compuesto fluorociclohexilbenceno, un compuesto fluorociclohexilbenceno y fluorobenceno, y 2,4-difluoroanisol y un compuesto fluorociclohexilbenceno. La relación de mezcla en peso preferiblemente está en el intervalo de 50:50 a 10:90, más preferiblemente en el intervalo de 50:50 a 20:80 y, muy preferiblemente, en el intervalo de 50:50 a 25:75. En el sistema de solución electrolítica no acuosa que contiene el compuesto carbonato de vinileno y el compuesto alquino, preferiblemente al menos un compuesto aromático es un compuesto sustituido con un átomo de flúor. Es particularmente preferido un compuesto fluorociclohexilbenceno.

La solución electrolítica no acuosa se usa como parte de una batería secundaria de litio.

En la batería secundaria de litio se pueden usar diferentes partes convencionales.

Entre los ejemplos del material activo del cátodo figuran un óxido complejo de litio con cobalto, manganeso o níquel. Sólo se puede seleccionar y usar un material como material activo del cátodo. Además se pueden usar en combinación dos materiales catódicos activos. Entre los ejemplos del óxido metálico complejo figuran LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNO_2 , $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0,01 < x < 1$). Entre los ejemplos de la mezcla figuran LiCoO_2 y LiMn_2O_4 , LiCoO_2 y LiNO_2 , LiMn_2O_4 y LiNiO_2 . El material activo del cátodo preferiblemente se un óxido metálico complejo de litio, tal como LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNO_2 . El material presenta más preferiblemente un voltaje de 4,3 V o más cuando se mide el voltaje de un circuito abierto usando litio como patrón después de completar la carga. El material del cátodo muy preferiblemente es un óxido metálico complejo de litio que contiene Co o Ni. Parte del óxido complejo de litio puede ser reemplazado con otro metal. Por ejemplo, parte del Co contenido en el LiCoO_2 puede ser reemplazado con Sn, Mg, Fe, Ti, Al, Zr, Cr, V, Ga, Zn o Cu.

Como material electroconductor para el electrodo negativo se puede usar un material electroconductor que no cause un cambio químico. Entre los ejemplos del material conductor figuran grafitos tales como grafito natural (por ejemplo, grafito escamoso), grafito artificial, y negros de carbón tales como negro de acetileno, negro Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico. Se pueden usar grafito y negro de carbón en combinación en una cierta proporción de mezcla. Preferiblemente, el material catódico complejo contiene el material conductor en una cantidad de 1 a 10% en peso y, más preferiblemente, en una cantidad de 2 a 5% en peso.

El electrodo positivo se puede formar mezclando el material activo del cátodo con el material conductor tal como negro de acetileno, negro de carbón, y un aglutinante para preparar un material compuesto de electrodo positivo, prensando el material del electrodo positivo sobre un material de recogida y calentándolo a una temperatura de 50 a 250°C durante aproximadamente 2 horas a presión reducida. Entre los ejemplos de aglutinante figuran politetrafluoroetileno (PTFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), copolímero de estireno/butadieno (SBR), copolímero

de acrilonitrilo/butadieno (NBR) y carboximetilcelulosa (CMC). El material de recogida es una hoja de aluminio.

Como electrodo negativo se usa un material capaz de absorber y liberar litio. Entre los ejemplos del material figuran litio metálico, aleación de litio, un material de carbono tal como carbón descompuesto térmicamente, coque, grafito (por ejemplo grafito artificial, grafito natural), un producto de combustión de un compuesto orgánico polímero, o fibra de carbón, estaño, un compuesto de estaño, silicio y un compuesto de silicio.

El electrodo negativo (material activo del ánodo) preferiblemente comprende un material de carbono que tiene una distancia (d_{002}) entre las caras de la red (002) de 340 nm o menos. El material de carbono preferiblemente es grafito que tiene una estructura cristalina gráfica con la distancia (d_{002}) en el intervalo de 0,335 a 0,340. Sólo se puede seleccionar y usar un material como material anódico activo. Además se pueden usar en combinación dos o más materiales anódicos activos. Como material compuesto negativo se puede usar un material pulvulento tal como el material de carbono. Entre los ejemplos del aglutinante figuran interpolímero dieno etileno/propileno (EPDM), politetrafluoroetileno (PTFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), copolímero de estireno/butadieno (SBR), copolímero de acrilonitrilo/butadieno (NBR) y carboximetilcelulosa (CMC). No hay especificación en cuanto al procedimiento de formar el electrodo negativo. El ánodo se puede preparar de la misma manera que el procedimiento para el electrodo positivo.

No hay limitación específica respecto a la estructura de la batería secundaria de litio de acuerdo con la presente invención. Entre los ejemplos de estructura figuran una batería en forma de moneda que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador en forma de una o varias capas, y una batería de forma cilíndrica o cuadrada que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador en forma de rodillo. Se puede usar en la batería un separador conocido tal como un material poroso diminuto, una tela y una tela no tejida. El material poroso diminuto puede ser de una poliolefina tal como polipropileno o polietileno. El separador de la batería puede ser una capa individual de una película porosa. El separador también puede comprender dos o más películas porosas. El separador de la batería usada en la presente invención tiene permeabilidad para gases, preferiblemente en el intervalo de 50 a 1.000 segundos por 100 cm^3 , más preferiblemente de 100 a 800 segundos para 100 cm^3 y, muy preferiblemente, en el intervalo de 300 a 500 segundos para 100 cm^3 . En el caso de que la permeabilidad del gas sea extremadamente alta, la conductividad del ion litio se rebaja causando una función insuficiente como separador de la batería. La relación de volumen de vacío preferiblemente está en el intervalo de 30 a 60%, más preferiblemente en el intervalo de 35 a 55% y, muy preferiblemente, en el de 40 a 50%. La relación de vacío está así ajustada para mejorar la capacidad de la batería. El espesor del separador de la batería preferiblemente es pequeño para aumentar la densidad de energía. Por otra parte, la resistencia mecánica y el comportamiento se pueden considerar en base al espesor. El espesor del separador preferiblemente está en el intervalo de 5 a $50 \mu\text{m}$, más preferiblemente en el intervalo de 10 a $40 \mu\text{m}$ y, muy preferiblemente, de 15 a $25 \mu\text{m}$.

La solución electrolítica no acuosa usada de acuerdo con la presente invención es particularmente eficaz en una batería secundaria de litio en la que se forman capas de la composición del electrodo positivo y el electrodo negativo como capas de alta densidad. La capa de la composición del electrodo positivo formada sobre una hoja de aluminio tiene una densidad en el intervalo de $3,3$ a $3,9 \text{ g/cm}^3$, preferiblemente en el intervalo de $3,4$ a $3,8 \text{ g/cm}^3$. Si la densidad del electrodo positivo es de más de $4,0 \text{ g/cm}^3$, es sustancialmente difícil preparar la batería. La capa de la composición del electrodo negativo formada sobre hoja de cobre tiene una densidad en el intervalo de $1,4$ a $1,9 \text{ g/cm}^3$, preferiblemente en el intervalo de $1,5$ a $1,8 \text{ g/cm}^3$. Si la densidad del electrodo negativo es de más de $2,0 \text{ g/cm}^3$, es sustancialmente difícil preparar la batería.

La capa de electrodo del electrodo positivo de acuerdo con la presente invención tiene un espesor (por una superficie del colector) preferiblemente en el intervalo de 30 a $120 \mu\text{m}$, más preferiblemente en el intervalo de 50 a $100 \mu\text{m}$. La capa de electrodo del electrodo negativo de acuerdo con la presente invención tiene un espesor (por una superficie del colector) preferiblemente en el intervalo de 1 a $100 \mu\text{m}$ y, más preferiblemente, en el intervalo de 3 a $70 \mu\text{m}$. Si el espesor es menor que el intervalo requerido, la cantidad del material activo en la capa de material del electrodo se rebaja para disminuir la capacidad de la batería. Si el espesor es mayor que el intervalo preferido, las características del ciclo o las de la velocidad se degradan desfavorablemente.

No hay una limitación específica en cuanto a la estructura de la batería secundaria de litio. Entre los ejemplos de la estructura figuran una batería en forma de moneda, una batería cilíndrica, una batería en forma de cuadrado y una batería laminar, cada una de ellas compuesta por un electrodo positivo, un electrodo positivo, una membrana separadora porosa y una solución electrolítica.

La batería secundaria de litio de acuerdo con la presente invención muestra unas características del ciclo excelentes a largo plazo incluso si el voltaje de recarga final es mayor que 4,2 V. La batería presenta además excelentes características del ciclo si el voltaje de recarga final es mayor que 4,3 V. El voltaje de recarga final puede ser de 2,5 V o más, y además puede ser de 2,8 V o más. No hay una limitación específica en cuanto a la corriente. Generalmente la batería se descarga con una corriente constante de 0,1 a 3 C. La batería secundaria de litio de acuerdo con la presente invención se puede cargar y descargar a una temperatura de más de -40°C y,

preferiblemente, a una temperatura de más de 0°C. La batería también se puede cargar y descargar a una temperatura de menos de 100°C y, preferiblemente, a una temperatura inferior a 80°C.

5 Se puede conectar a una placa de cierre una válvula de seguridad para evitar que aumente la presión interna de la batería secundaria de litio de acuerdo con la presente invención. Se puede cortar una parte de la batería, tal como una celda de la batería (la caja) o una junta para evitar que aumente la presión. Preferiblemente se anexiona a la batería uno o varios dispositivos de seguridad convencionales (por ejemplo, dispositivos para evitar corrientes excesivas, tales como fusibles, un bimetalo y un elemento PCT).

10 En un embalaje de baterías se pueden poner dos o más baterías secundarias de litio dispuestas en serie o en paralelo. En el embalaje se puede incluir, además de un dispositivo de seguridad tal como un elemento de PCT, un fusible térmico, un fusible y un interruptor de corriente, un circuito de seguridad que tiene funciones de control de parámetros tales como voltaje, temperatura y corriente en cada batería, o en baterías combinadas, e interrupción de la corriente.

Ejemplos

15 La presente invención se describe por referencia a los ejemplos siguientes. Los ejemplos 1 a 11, 14 a 16 y 27 a 29 son sólo para comparación y/ referencia.

Ejemplo 1.

Preparación de solución electrolítica no acuosa

20 Se preparó un disolvente no acuoso de EC:PC:MEC que tenía una relación 30:5:65. En el disolvente se disolvió LiPF₆ para preparar una solución 1 M de una sal del electrolito. A la solución electrolítica no acuosa se añadió 0,1% en peso de carbonato de 2-propinilmetilo (un compuesto alquino representado por la fórmula (II), en relación a la solución electrolítica no acuosa). A la solución se añadió además 3% en peso de carbonato de vinileno (en relación a la solución electrolítica no acuosa).

Preparación de batería secundaria de litio y medida del rendimiento de la batería

25 Se mezclaron con 94% en peso de LiCoO₂ (material activo del cátodo) 3% en peso de negro de acetil eno (material conductor) y poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante). Se añadió a la mezcla 1-metil-2-pirrolidona (disolvente). Con la solución resultante se revistió una superficie de una hoja de aluminio. La mezcla se secó, se moldeó a presión y se calentó, formándose una capa de composición de electrodo positivo (cátodo).

30 Se mezclaron con 95% en peso de grafito artificial (material activo del ánodo) que tiene una estructura cristalina gráfica con una distancia (d_{002}) de 0,335 nm entre la red entre las caras de la red (002), 5% de poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante). Se añadió a la mezcla 1-metil-pirrolidona (disolvente). Se revistió con la solución resultante una superficie de una hoja de cobre. La mezcla se secó, moldeó a presión y se calentó, formando así una capa de composición de electrodo negativo (ánodo).

35 Se pusieron en un recipiente de batería el electrodo positivo, el electrodo negativo y un separador que comprendía una película microporosa de polietileno (espesor 20 μm). La solución electrolítica no acuosa se vertió en la batería. Se introdujo en la batería el aire que tenía un punto de rocío de -60°C y se selló la batería para preparar una batería cilíndrica que tenía el tamaño 18650 (diámetro 18 mm, altura 65 mm). Se unió a la batería una abertura de descarga de la presión y un interruptor de la corriente interna (elemento PCT). La capa de la composición de electrodo positivo tiene una densidad de 3,5 g/cm³ y la capa de la composición de electrodo negativo tiene una densidad de 1,6 g/cm³. La capa de composición de electrodo positivo tiene un espesor de 70 μm (por una superficie del colector) y la capa de composición de electrodo negativo tiene un espesor de 60 μm (por una superficie del colector).

45 La batería 18650 se cargó con una corriente constante de 2,2 A (1C) a alta temperatura (60°C) alcanzando 4,2 V. La batería se cargó además a voltaje constante durante 3 horas en total, alcanzando el voltaje final de 4,2 V. La batería se descargó bajo una corriente constante de 2,2 A (1C) alcanzando el voltaje final de 3,0 V. Se repitió el ciclo de carga y descarga. La capacidad inicial de descarga (mAh) era sustancialmente la misma que la resultante usando 1 M de LiPF₃-EC/PC/MEC (relación en volumen 30/5/65) sin contener un compuesto alquino de la solución electrolítica no acuosa (Ejemplo Comparativo 1 descrito más adelante). El comportamiento de la batería se midió después de 300 ciclos. La razón remanente de la capacidad de descarga a la capacidad inicial de descarga (100%) fue de 79,2%. La capacidad inicial de descarga (valor relativo) y la razón remanente de capacidad de descarga después de 300 ciclos se presentan en la Tabla 1.

50 Ejemplos 2-4

Se prepararon de la misma manera que en el Ejemplo 1 baterías cilíndricas del tamaño de 18650, excepto que las soluciones electrolíticas no acuosas se prepararon usando como aditivo 0,5% en peso, 1% en peso y 5% en peso de carbonato de 2-propinilmetilo, respectivamente. El ciclo de carga y descarga se ensayó de la misma manera que en

el Ejemplo 1. La capacidad inicial de descarga (valor relativo) y la razón remanente de la capacidad de descarga después de 300 ciclos se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 5

5 Se preparó una batería cilíndrica del tamaño de 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se preparó una solución electrolítica no acuosa usando como aditivos 1% en peso de carbonato de 2-propinilmetilo y 0,1% en peso de carbonato de vinileno. El ciclo de carga y descarga se ensayó de la misma manera que en el Ejemplo 1. La capacidad inicial de descarga (valor relativo) y la razón remanente de la capacidad de descarga después de 300 ciclos se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6

10 Se preparó una batería cilíndrica del tamaño de 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se preparó una solución electrolítica no acuosa usando como aditivos 1% en peso de carbonato de 2-propinilmetilo y 5% en peso de carbonato de vinileno. El ciclo de carga y descarga se ensayó de la misma manera que en el Ejemplo 1. La capacidad inicial de descarga (valor relativo) y la razón remanente de la capacidad de descarga después de 300 ciclos se muestran en la Tabla 1.

15 **Ejemplo Comparativo 1**

Se preparó una batería cilíndrica del tamaño de 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se preparó una solución electrolítica no acuosa no usando como aditivo carbonato de 2-propinilmetilo y sí usando 3% en peso de carbonato de vinileno. El ciclo de carga y descarga se ensayó de la misma manera que en el Ejemplo 1. La capacidad inicial de descarga (valor relativo) y la razón remanente de la capacidad de descarga después de 300 ciclos se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

20 Se preparó una batería cilíndrica del tamaño de 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se preparó una solución electrolítica no acuosa usando como aditivo 3% en peso de carbonato de 2-propinilmetilo y no usando como aditivo carbonato de vinileno. El ciclo de carga y descarga se ensayó de la misma manera que en el Ejemplo 1. La capacidad inicial de descarga (valor relativo) y la razón remanente de la capacidad de descarga después de 300 ciclos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Batería secundaria de litio	Carbonato de vinileno	Carbonato de 2-propinilmetilo	Capacidad inicial de descarga	Razón de capacidad remanente
Ejemplo 1	3% en peso	0,1% en peso	1,00	79,2%
Ejemplo 2	3% en peso	0,5% en peso	1,00	82,1%
Ejemplo 3	3% en peso	1% en peso	1,00	82,5%
Ejemplo 4	3% en peso	5% en peso	1,00	81,1%
Ejemplo 5	0,1 en peso	1% en peso	1,00	78,3%
Ejemplo 6	5% en peso	1% en peso	1,00	80,1%
Ej. Comp. 1	3% en peso	0% en peso	1,00	64,3%
Ej. Comp. 2	0% en peso	3% en peso	1,00	65,8%

30

De los resultados mostrados en la Tabla 1 resulta evidente que se mantiene la capacidad de descarga con una razón remanente alta. Las excelentes características del ciclo se alcanzan añadiendo un compuesto de vinileno y un compuesto alquino, ambos, a una solución electrolítica no acuosa de acuerdo con la presente invención.

35 **Ejemplo 7**

Se preparó una batería cilíndrica del tamaño de 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se preparó una solución electrolítica no acuosa usando 1% en peso de metanosulfonato de 2-propinilo (un compuesto representado por la fórmula (II)) como el compuesto alquino. El ciclo de carga y descarga se ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se dan seguidamente.

40 Capacidad inicial de descarga (valor relativo):

1,00

Razón remanente de capacidad de descarga después de 300 ciclos:

82,7.

Ejemplo 8

5 Se preparó una batería cilíndrica del tamaño de 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se preparó una solución electrolítica no acuosa usando 1% en peso de bis(metilcarbonato) de 2-butileno (un compuesto representado por la fórmula (III)) como el compuesto alquino. El ciclo de carga y descarga se ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se dan seguidamente.

Capacidad inicial de descarga (valor relativo):

1,00

Razón remanente de capacidad de descarga después de 300 ciclos:

10 81,3.

Ejemplo 9

15 Se preparó una batería cilíndrica del tamaño de 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se preparó una solución electrolítica no acuosa usando 1% en peso de bis(metilcarbonato) de 2-butileno (un compuesto representado por la fórmula (III)) como el compuesto alquino. El ciclo de carga y descarga se ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se dan seguidamente.

Capacidad inicial de descarga (valor relativo):

1,00

Razón remanente de capacidad de descarga después de 300 ciclos:

81,4.

Ejemplo 10

20 Se preparó una batería cilíndrica del tamaño de 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se preparó una solución electrolítica no acuosa usando 1% en peso de bis(metilcarbonato) de 2,4-hexadinileno (un compuesto representado por la fórmula (IV)) como el compuesto alquino. El ciclo de carga y descarga se ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se dan seguidamente.

25 Capacidad inicial de descarga (valor relativo):

1,00

Razón remanente de capacidad de descarga después de 300 ciclos:

80,3.

Ejemplo 11

30 Se preparó una batería cilíndrica del tamaño de 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se preparó una solución electrolítica no acuosa usando 0,5% en peso de carbonato de di(2-propinilo) (un compuesto representado por la fórmula (V)) como el compuesto alquino. El ciclo de carga y descarga se ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se dan seguidamente.

Capacidad inicial de descarga (valor relativo):

35 1,00

Razón remanente de capacidad de descarga después de 300 ciclos:

80,5.

Ejemplo 12

40 Se preparó una batería cilíndrica del tamaño de 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se preparó una solución electrolítica no acuosa usando 0,5% en peso de sulfito de di(2-propinilo) (un compuesto representado por la fórmula (VI)) como el compuesto alquino. El ciclo de carga y descarga se ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se dan seguidamente.

Capacidad inicial de descarga (valor relativo):

1,00

45 Razón remanente de capacidad de descarga después de 300 ciclos:

82,5.

Ejemplo 13

5 Se preparó una batería cilíndrica del tamaño de 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se preparó una solución electrolítica no acuosa usando 0,2% en peso de oxalato de di(2-propinilo) (un compuesto representado por la fórmula (VI)) como el compuesto alquino. El ciclo de carga y descarga se ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se dan seguidamente.

Capacidad inicial de descarga (valor relativo):

1,00

Razón remanente de capacidad de descarga después de 300 ciclos:

10 81,7.

Ejemplo 14

15 Se preparó una batería cilíndrica del tamaño de 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se preparó una solución electrolítica no acuosa usando 0,1% en peso de fenilacetileno (un compuesto representado por la fórmula (VII)) como el compuesto alquino. El ciclo de carga y descarga se ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se dan seguidamente.

Capacidad inicial de descarga (valor relativo):

1,00

Razón remanente de capacidad de descarga después de 300 ciclos:

80,4.

Ejemplo 15

20 Se preparó una batería cilíndrica del tamaño de 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se preparó una solución electrolítica no acuosa usando 1% en peso de metanosulfonato de 2-propinilo (un compuesto representado por la fórmula (II)) como el compuesto alquino. El ciclo de carga y descarga se ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se dan seguidamente.

25 Capacidad inicial de descarga (valor relativo):

0,87

Razón remanente de capacidad de descarga después de 300 ciclos:

80,8.

Ejemplo 16

30 Se preparó un disolvente no acuoso de EC:DMC:DEC que tenía una relación en volumen de 30:20:50. En el disolvente se disolvió LiPF_6 y $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ para preparar una solución de sales de electrolito con unas concentraciones de 0,9 M y 0,1 M respectivamente. A la solución de electrolito no acuosa se añadió 1% en peso de 1,3-propanosulfona (PS, en relación a la solución electrolítica no acuosa) y 2% en peso de ciclohexilbenceno (CHB, en relación a la solución electrolítica no acuosa). A la solución electrolítica no acuosa se añadieron además como aditivos carbonato de 2-propinilmetilo (1% en peso en relación a la solución electrolítica no acuosa) (un compuesto alquino representado por la fórmula (II)) y carbonato de vinileno (1% en peso en relación a la solución electrolítica no acuosa).

40 Se preparó una batería cilíndrica del tamaño de 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó la solución electrolítica no acuosa antes preparada según se indica en el párrafo anterior. El ciclo de carga y descarga se ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se dan seguidamente.

Capacidad inicial de descarga (valor relativo):

1,00

Razón remanente de capacidad de descarga después de 300 ciclos:

82,2.

Ejemplo 17

45 Se preparó un disolvente no acuoso de EC:DMC:DEC que tenía una relación en volumen de 30:20:50. En el

disolvente se disolvió LiPF_6 para preparar una solución de sal de electrolito con una concentración de 1 M. A la solución de electrolito no acuosa se añadió 0,5% en peso de bifenilo (BP, en relación a la solución electrolítica no acuosa) y 2% en peso de ciclohexilbenceno (CHB, en relación a la solución electrolítica no acuosa). A la solución electrolítica no acuosa se añadieron además como aditivos 0,5% en peso en relación a la solución electrolítica no acuosa de sulfito de di(2-propinilo) (un compuesto alquino representado por la fórmula (VI)) y 1% en peso (en relación a la solución electrolítica no acuosa) de carbonato de vinileno.

5

Se preparó una batería cilíndrica del tamaño de 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó la solución electrolítica no acuosa antes preparada según se indica en el párrafo anterior. El ciclo de carga y descarga se ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se dan seguidamente.

10

Capacidad inicial de descarga (valor relativo):

1,00

Razón remanente de capacidad de descarga después de 300 ciclos:

81,1.

Ejemplo 18

15

Se preparó un disolvente no acuoso de EC:DMC:DEC que tenía una relación en volumen de 30:20:50. En el disolvente se disolvió LiPF_6 para preparar una solución de sal de electrolito con una concentración de 1 M. A la solución de electrolito no acuosa se añadió 1% en peso de t-butilbenceno (TBB), (en relación a la solución electrolítica no acuosa) y 1% en peso de ciclohexilbenceno (CHB), (en relación a la solución electrolítica no acuosa). A la solución electrolítica no acuosa se añadieron además como aditivos 0,5% en peso (en relación a la solución electrolítica no acuosa) de sulfito de di(2-propinilo) (un compuesto alquino representado por la fórmula (VI)) y 1% en peso (en relación a la solución electrolítica no acuosa) de carbonato de vinileno.

20

Se preparó una batería cilíndrica del tamaño de 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó la solución electrolítica no acuosa antes preparada según se indica en el párrafo anterior. El ciclo de carga y descarga se ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se dan seguidamente.

25

Capacidad inicial de descarga (valor relativo):

1,00

Razón remanente de capacidad de descarga después de 300 ciclos:

81,4.

Ejemplo 19

30

Se preparó un disolvente no acuoso de EC:DMC:DEC que tenía una relación en volumen de 30:20:50. En el disolvente se disolvió LiPF_6 para preparar una solución de sal de electrolito con una concentración de 1 M. A la solución de electrolito no acuosa se añadió 1% en peso de t-pentilbenceno (TPB), (en relación a la solución electrolítica no acuosa) y 1% en peso de ciclohexilbenceno (CHB, (en relación a la solución electrolítica no acuosa). A la solución electrolítica no acuosa se añadieron además como aditivos 0,5% en peso (en relación a la solución electrolítica no acuosa) de sulfito de di(2-propinilo) (un compuesto alquino representado por la fórmula (VI)) y 1% en peso (en relación a la solución electrolítica no acuosa) de carbonato de vinileno.

35

Se preparó una batería cilíndrica del tamaño de 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó la solución electrolítica no acuosa antes preparada según se indica en el párrafo anterior. El ciclo de carga y descarga se ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se dan seguidamente.

40

Capacidad inicial de descarga (valor relativo):

1,00

Razón remanente de capacidad de descarga después de 300 ciclos:

81,8.

Ejemplo 20

45

Preparación de solución electrolítica no acuosa

Se preparó un disolvente no acuoso de EC:MEC que tenía una relación en volumen de 30:70. En el disolvente se disolvió LiPF_6 para preparar una solución de sal de electrolito 1 M. A la solución de electrolito no acuosa se añadió 0,3% en peso de oxalato de di(2-propinilo) (un compuesto alquino representado por la fórmula (VI)) (en relación a la solución electrolítica no acuosa). A la solución se añadió además 2% en peso de carbonato de vinileno (en relación

al peso de la solución electrolítica no acuosa). A la solución se añadió 1% en peso de ciclohexilbenceno (CHB) (en relación a la solución electrolítica no acuosa) y 3% en peso de 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno (FCHB) (en relación a la solución electrolítica no acuosa).

Preparación de la batería secundaria de litio y medida del comportamiento de la batería

5 Se mezclaron con 94% en peso de LiCoO_2 (material activo del ánodo) 3% en peso de grafito (material conductor) y poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante). A la mezcla se añadió 1-metil-2-pirrolidona (disolvente). Con la solución resultante se revistió la superficie de una hoja de aluminio. La mezcla se secó, se moldeó a presión y se calentó, formándose una capa de composición de electrodo positivo (cátodo).

10 Se mezclaron con 95% en peso de un grafito artificial (material activo del ánodo) que tiene una estructura cristalina gráfica con una distancia (d_{002}) de 0,335 nm entre la red entre las caras de la red (002), 5% de poli(fluoruro de vinilideno) (aglutinante). Se añadió a la mezcla 1-metil-pirrolidona (disolvente). Se revistió con la solución resultante una superficie de una hoja de cobre. La mezcla se secó, moldeó a presión y se calentó, formando así una capa de composición de electrodo negativo (ánodo).

15 Se pusieron en un recipiente de batería el electrodo positivo, el electrodo negativo y un separador que comprende una película microporosa de polietileno (espesor 20 μm). La solución electrolítica no acuosa se vertió en la batería. Se introdujo en la batería dióxido de carbono que tenía un punto de rocío de -60°C y se selló la batería para preparar una batería cilíndrica que tenía el tamaño 18650 (diámetro 18 mm, altura 65 mm). Se unió a la batería una abertura de descarga de la presión y un interruptor de la corriente interna (elemento PCT). La capa de la composición de electrodo positivo tiene una densidad de 3,5 g/cm^3 y la capa de la composición de electrodo negativo tiene una densidad de 1,6 g/cm^3 . La capa de composición de electrodo positivo tiene un espesor de 70 μm (por una superficie del colector) y la capa de la composición de electrodo negativo tiene un espesor de 60 μm (por una superficie del colector).

20 La batería 1850 se cargó con una corriente constante de 2,2 A (1C) a alta temperatura (60°C) alcanzando 4,2 V. La batería se cargó además a voltaje constante durante 3 horas en total, alcanzando el voltaje final de 4,2 V. La batería se descargó bajo una corriente constante de 2,2 A (1C) alcanzando el voltaje final de 3,0 V. Se repitió el ciclo de carga y descarga. La capacidad inicial de descarga (mAh) era sustancialmente la misma que la resultante usando 1 M de $\text{LiPF}_6\text{-EC/PC/MEC}$ (relación en volumen 30/5/65) sin contener un compuesto alquino como solución electrolítica no acuosa (Ejemplo Comparativo 1 descrito antes). El comportamiento de la batería se midió después de 300 ciclos. La razón remanente de la capacidad de descarga a la capacidad inicial de descarga (100%) fue de 82,5%.

25 Después de haber repetido el ensayo de ciclo 5 veces, la batería 18650 se cargó totalmente alcanzando 4,2V a temperatura ordinaria (20°C) y se cargó además con una corriente constante de 2,2 A (1C) durante 2 horas para realizar un ensayo de carga excesiva. La temperatura en la superficie de la batería era inferior a 120°C , que es la temperatura más alta estándar para seguridad.

35 **Ejemplo 21**

Se preparó una batería cilíndrica del tamaño de 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 20, excepto que se preparó una solución electrolítica no acuosa usando 4% en peso de fluorobenceno (FB) en vez de 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno (FCHB) como aditivo. El ensayo de carga y descarga y el ensayo de carga excesiva se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 20. Los resultados se dan seguidamente.

40 Capacidad inicial de descarga (valor relativo):

1,01

Razón remanente de capacidad de descarga después de 300 ciclos:

82,1

Temperatura de la superficie de la batería en el ensayo de carga excesiva:

45 Inferior a 120°C

Ejemplo 22

5 Se preparó una batería cilíndrica del tamaño de 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 20, excepto que se preparó una solución electrolítica no acuosa usando 1% en peso de 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno (FCHB) y 4% en peso de fluorobenceno (FB) en vez de ciclohexilbenceno (CHB) como aditivos. El ensayo de carga y descarga y el ensayo de carga excesiva se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 20. Los resultados se dan seguidamente.

Capacidad inicial de descarga (valor relativo):

1,01

Razón remanente de capacidad de descarga después de 300 ciclos:

10 82,2

Temperatura de la superficie de la batería en el ensayo de carga excesiva:

Inferior a 120°C

Ejemplo 23

15 Se preparó una batería cilíndrica del tamaño de 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 20, excepto que se preparó una solución electrolítica no acuosa usando 1,5% en peso de ciclohexilbenceno (CHB) y 1% en peso de 2,4-difluoroanisol (DFA) en vez de 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno (FCHB) como aditivos. El ensayo de carga y descarga y el ensayo de carga excesiva se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 20. Los resultados se dan seguidamente.

Capacidad inicial de descarga (valor relativo):

20 1,01

Razón remanente de capacidad de descarga después de 300 ciclos:

81,5

Temperatura de la superficie de la batería en el ensayo de carga excesiva:

Inferior a 120°C

Ejemplo 24

25 Se preparó una batería cilíndrica del tamaño de 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 20, excepto que se preparó una solución electrolítica no acuosa usando 2% en peso de 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno (FCHB) y 1% en peso de 2,4-difluoroanisol (DFA) en vez de ciclohexilbenceno (CHB) como aditivos. El ensayo de carga y descarga y el ensayo de carga excesiva se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 20. Los resultados se dan seguidamente.

30 Capacidad inicial de descarga (valor relativo):

1,01

Razón remanente de capacidad de descarga después de 300 ciclos:

81,9

35 Temperatura de la superficie de la batería en el ensayo de carga excesiva:

Inferior a 120°C

Ejemplo 25

40 Se preparó una batería cilíndrica del tamaño de 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 20, excepto que se preparó una solución electrolítica no acuosa usando 0,4% en peso de sulfito de etileno (ES) además de oxalato de di(2-propinilo) (un compuesto alquino representado por la fórmula (VI)), carbonato de vinileno (VC), ciclohexilbenceno (CHB) y 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno (FCHB) como aditivos. El ensayo de carga y descarga y el ensayo de carga excesiva se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 20. Los resultados se dan seguidamente.

Capacidad inicial de descarga (valor relativo):

45 1,01

Razón remanente de capacidad de descarga después de 300 ciclos:

82,6

Temperatura de la superficie de la batería en el ensayo de carga excesiva:

Inferior a 120°C

5 **Ejemplo 26**

Se preparó una batería cilíndrica del tamaño de 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 20, excepto que se preparó una solución electrolítica no acuosa preparada usando 0,3% en peso de oxalato de di(2-propinilo), 0,3% en peso de sulfito de di(2-propinilo), 2% en peso de carbonato de vinileno (VC), 1% en peso de t-pentilbenceno (TPB) y 3% en peso de 1-fluoro-4-ciclohexilbenceno (FCHB) como aditivos. El ciclo de carga y descarga se ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 20. Los resultados se dan seguidamente.

10

Capacidad inicial de descarga (valor relativo):

1,01

Grado remanente de capacidad de descarga después de 300 ciclos:

83,2

15

Temperatura de la superficie de la batería en el ensayo de carga excesiva:

Inferior a 120°C

Ejemplo 27

Se preparó un disolvente no acuoso de EC:PC:DMC:DEC que tenía una relación en volumen de 30:5:15:50. En el disolvente se disolvió LiPF_6 para preparar una solución 1M de una sal de electrolito. A la solución de electrolito no acuosa se añadió 0,5% en peso (en relación a la solución electrolítica no acuosa) de formiato de propinilo (un compuesto alquino representado por la fórmula (II)) y 2% en peso (en relación a la solución electrolítica no acuosa) de carbonato de vinileno.

20

Se preparó una batería cilíndrica del tamaño de 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 20, excepto que se usó la solución electrolítica no acuosa. El ciclo de carga y descarga y el ensayo de carga excesiva se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 20. Los resultados se dan seguidamente.

25

Capacidad inicial de descarga (valor relativo):

1,00

Grado remanente de capacidad de descarga después de 300 ciclos:

82,4.

30

Temperatura de la superficie de la batería en el ensayo de carga excesiva:

Inferior a 120°C

Ejemplo 28

Se preparó una batería cilíndrica del tamaño de 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 27, excepto que se usó preparó una solución electrolítica no acuosa preparada usando 0,5% en peso de diformiato de 2-butilileno (un compuesto representado por la fórmula (III)). El ensayo del ciclo de carga y descarga y el ensayo de carga excesiva se hicieron de la misma manera que en el Ejemplo 20. Los resultados se dan seguidamente.

35

Capacidad inicial de descarga (valor relativo):

1,00

Grado remanente de capacidad de descarga después de 300 ciclos:

40

82,0

Temperatura de la superficie de la batería en el ensayo de carga excesiva:

Inferior a 120°C

Ejemplo 29

Se preparó una batería cilíndrica del tamaño de 18650 de la misma manera que en el Ejemplo 27, excepto que se

ES 2 411 659 T3

preparó una solución electrolítica no acuosa preparada usando 0,5% en peso de diformiato de 2,4-hexadinileno (un compuesto representado por la fórmula (IV)). El ensayo del ciclo de carga y descarga y el ensayo de carga excesiva se hicieron de la misma manera que en el Ejemplo 20. Los resultados se dan seguidamente.

Capacidad inicial de descarga (valor relativo):

5 1,00

Grado remanente de capacidad de descarga después de 300 ciclos:

81,4

Temperatura de la superficie de la batería en el ensayo de carga excesiva:

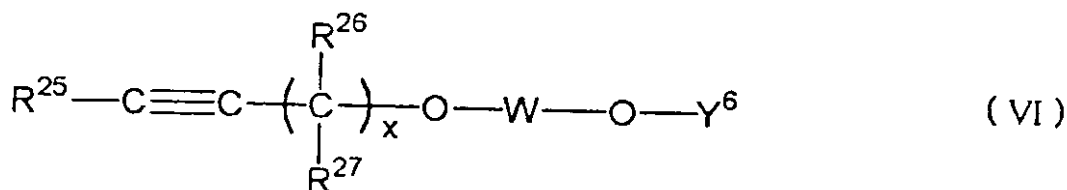
Inferior a 120°

REIVINDICACIONES

1. Una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y una solución electrolítica no acuosa que comprende una sal de electrolito y un disolvente no acuoso que comprende un carbonato de cadena y un carbonato cíclico seleccionado entre el grupo que consiste en carbonato de etileno y carbonato de propileno, **caracterizado porque**
- 5 el electrodo positivo comprende una capa de composición de electrodo positivo que tiene una densidad en el intervalo de 3,3 a 3,9 g/cm³ dispuesto sobre hoja de aluminio, capa de composición de electrodo positivo que comprende un óxido metálico complejo de litio,
- 10 el electrodo negativo comprende una capa de composición de electrodo negativo que tiene una densidad en el intervalo de 1,4 a 1.9 g/cm³ dispuesto sobre hoja de cobre, capa de composición de electrodo negativo que comprende un material capaz de absorber y liberar litio,
- y la solución de electrolito no acuosa contiene carbonato de vinileno de fórmula (I) en una cantidad de 0,05 a 5 % en peso y un compuesto alquino de fórmula (VI) en una cantidad de 0,1 a 3% en peso:



- 15 en la que cada uno de R¹ y R² es un átomo de hidrógeno:



- en la que cada uno de R²⁵ a R²⁷ es, independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono; x es 1; W es sulfinilo u oxalilo; e Y⁶ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo alquinilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono.
- 20 2. La batería secundaria de litio de la reivindicación 1, en la que la solución electrolítica no acuosa contiene carbonato de vinileno en una cantidad de 0,1 a 3% en peso.
- 25 3. La batería secundaria de litio de la reivindicación 1, en la que el compuesto alquino de fórmula (VI) es un compuesto alquino seleccionado entre el grupo que consiste en sulfito de di(2-propinilo), sulfito de bis(1-metil-2-propinilo), sulfito de di(2-butinilo), sulfito de di(3-butinilo), sulfito de di(2-pentinilo), sulfito de bis(1-metil-2-butinilo), sulfito de bis(1,1-dimetil-2-propinilo), sulfito de bis(1,1-di(2-propinilo), sulfito de bis(1-etil-1-metil-2-propinilo), sulfito de bis(1-isopropil-1-metil-2-propinilo), sulfito de bis(1,1-dimetil-2-butinilo), sulfito de metil 2-propinilo, sulfito de metil 1-metil-2-propinilo, sulfito de etil 2-propinilo, oxalato de di(2-propinilo), oxalato de bis(1-metil-2-propinilo), oxalato de di(2-butinilo), oxalato de di(3-butinilo), oxalato de di(2-pentinilo), oxalato de bis(1-metil-2-butinilo), oxalato de bis(1,1-dimetil-2-propinilo), oxalato de bis(1,1-di(2-propinilo), oxalato de bis(1-etil-1-metil-2-propinilo), oxalato de bis(1-isobutil-1-metil-2-propinilo), oxalato de bis(1,1-dimetil-2-butinilo), oxalato de metil-2-propinilo, oxalato de metil 1-metil-2-propinilo y oxalato de etil-2-propinilo.
- 30 4. La batería secundaria de litio de la reivindicación 1, en la que la solución electrolítica no acuosa contiene además un compuesto aromático en una cantidad de 0,1 a 5% en peso, compuesto aromático que está seleccionado entre el grupo que consiste en ciclohexilbenceno, un compuesto de fluorociclohexilbenceno, bifenilo, terfenilo, difenil éter, 2-fluorofenil fenil éter, 4-fluorofenil fenil éter, fluorobenceno, difluorobenceno, 2-fluorobifenilo, 4-fluorobifenilo, 2,4-difluoroanisol, t-butilbenceno, 1,3-di-t-butilbenceno, 1-fluoro-4-t-butilbenceno, t-pentilbenceno, t-butilbifenilo, t-pentilbifenilo, un o-terfenilo parcialmente hidrogenado, un m-terfenilo parcialmente hidrogenado y un p-terfenilo parcialmente hidrogenado.
- 35 5. La batería secundaria de litio de la reivindicación 1, en la que la solución electrolítica no acuosa contiene además

- de 0,1 a 5% en peso de una mezcla seleccionada entre el grupo que consiste en una mezcla de bifenilo y ciclohexilbenceno, una mezcla de ciclohexilbenceno y t-butilbenceno, una mezcla de ciclohexilbenceno y t-pentilbenceno, una mezcla de bifenilo y fluorobenceno, una mezcla ciclohexilbenceno y fluorobenceno, una mezcla de 2,4-difluoroanisol y ciclohexilbenceno, una mezcla de ciclohexilbenceno y 1-fluoro-4-t-butilbenceno, una mezcla de ciclohexilbenceno y un compuesto de fluorociclohexilbenceno, una mezcla de un compuesto de fluorociclohexilbenceno y fluorobenceno, y una mezcla de 2,4-difluoroanisol y un compuesto de fluorociclohexilbenceno, en la que la relación ponderal del primer componente:último componente en la mezcla es de 50:50 a 10:90.
- 5
6. La batería secundaria de litio de la reivindicación 1, en la que la sal del electrolito es al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$, $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$, $(\text{CF}_2)_2(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ y $(\text{CF}_2)_3(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$.
- 10
7. La batería secundaria de litio de la reivindicación 1, en la que la sal del electrolito comprende dos o más sales de electrolito, de las que una es LiPF_6 .
8. La batería secundaria de litio de la reivindicación 1, en la que el carbonato de cadena es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en carbonato de dimetilo, carbonato de metiletilo, carbonato de dietilo, carbonato de metilpropilo, carbonato de dipropilo, carbonato de metilbutilo y carbonato de dibutilo.
- 15
9. La batería secundaria de litio de la reivindicación 1, en la que el óxido metálico complejo de litio contiene cobalto, manganeso o níquel.
10. La batería secundaria de litio de la reivindicación 1, en la que el material capaz de absorber y liberar litio es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en litio metal, aleación de litio, carbono descompuesto térmicamente, coque, grafito, un producto de combustión de un compuesto orgánico polímero, fibra de carbono, estaño, un compuesto de estaño, silicio y un compuesto de silicio.
- 20