

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 448 580**

51 Int. Cl.:

C01B 25/455 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2009 E 09830403 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2014 EP 2354089**

54 Título: **Procedimiento de producción de difluorofosfato**

30 Prioridad:

02.12.2008 JP 2008307202

02.12.2008 JP 2008307207

02.12.2008 JP 2008307208

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

14.03.2014

73 Titular/es:

STELLA CHEMIFA CORPORATION (100.0%)
NM Plaza Midosuji 6-3, Awajimachi 3-chome
Chuo-ku
Osaka-shi, Osaka 541-0047, JP

72 Inventor/es:

NISHIDA, TETSUO;
TOMISAKI, MEGUMI;
SHOGAMI, KAZUHIKO;
NAKASHIMA, HIDEKI;
SUZUKI, HIROFUMI y
FUJII, TAKASHI

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 448 580 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

Procedimiento de producción de difluorofosfato**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un difluorofosfato.

Técnica anterior

10 En los últimos años, con la expansión del campo de aplicación de una batería secundaria de litio de dispositivos electrónicos, tales como el teléfono celular, el ordenador personal y la cámara digital para dispositivos en el automóvil, se está procediendo a una mayor mejora en el rendimiento de una batería secundaria de litio, tal como el aumento de la densidad de salida y la densidad de energía y la reducción de la pérdida de capacidad. En particular, la aplicación en el automóvil puede implicar la exposición a un ambiente adverso en comparación con la aplicación civil y por lo tanto, requiere una alta fiabilidad en términos de ciclo de vida y de rendimiento de almacenamiento.

15 Convencionalmente, está siendo utilizada una solución electrolítica no acuosa obtenida mediante disolución de una sal de litio en un disolvente orgánico para la solución electrolítica de una batería secundaria de litio. La reacción de descomposición y secundaria de tal solución electrolítica no acuosa afecta al rendimiento de la batería secundaria de litio, y en un intento de mejorar el ciclo de vida y el rendimiento de almacenamiento, se ha utilizado una técnica en la que se mezclan diversos aditivos en la solución electrolítica no acuosa.

20 Se sabe que un difluorofosfato es ventajoso como tal aditivo. Por ejemplo, en el Documento de Patente 1 se describe que cuando se utiliza una solución electrolítica no acuosa que contiene, como aditivo, al menos uno de monofluorofosfato de litio y difluorofosfato de litio, se puede formar una película sobre el electrodo positivo y el electrodo negativo de una batería secundaria de litio y esto permite evitar que la solución electrolítica se descomponga debido al contacto de la solución electrolítica no acuosa con el material activo del electrodo positivo y activo del electrodo negativo y realizar la supresión de la auto-descarga y mejora del rendimiento de almacenamiento.

25 Con respecto al difluorofosfato de litio, su procedimiento de producción se describe en los Documentos No de Patente 1 a 4 y en los documentos de Patente 2 a 7. El Documento No de Patente 1 describe un método para hacer que el fluoruro de amonio, el fluoruro ácido de sodio y similares actúen sobre pentóxido de difósforo para obtener un difluorofosfato. Sin embargo, este método adolece de la subproducción de un monofluorofosfato, un fosfato y agua en grandes cantidades distintas del difluorofosfato, dando lugar a una carga pesada en la etapa de purificación posterior, y difícilmente se puede decir que es una técnica eficaz.

30 El documento No de Patente 2 describe un método para hacer que el $P_2O_3F_4$ (anhídrido de ácido difluorofosfórico) actúe en un óxido o hidróxido tal como Li_2O y $LiOH$ para obtener un difluorofosfato. Sin embargo, este método es desventajoso para la producción industrial debido a que el anhídrido de ácido difluorofosfórico utilizado en el mismo es muy caro y además, es difícilmente asequible un producto de alta pureza.

35 El Documento No de Patente 3 describe un método de reacción de ácido difluorofosfórico y cloruro de litio para obtener difluorofosfato de litio. Sin embargo, en este método, se produce fácilmente un monofluorofosfato como impureza y difícilmente se puede obtener difluorofosfato de litio de alta pureza.

40 El Documento No de Patente 4 describe un método de fusión/reacción de urea, dihidrogenofosfato de potasio y fluoruro de amonio para obtener difluorofosfato de potasio. Sin embargo, este método requiere la eliminación de un gas amoniacal como subproducto en una gran cantidad y permite que queden restos en grandes cantidades de fluoruro de amonio y difícilmente se puede decir que es una técnica eficaz.

45 El Documento de Patente 2 describe un método de fusión/reacción de hexafluorofosfato de potasio y metafosfato de potasio para obtener difluorofosfato de potasio, pero existe el temor de la contaminación de un crisol utilizado para la fusión y en vista de la necesidad de un entorno de una temperatura tan alta como $700^\circ C$, este método tampoco es una técnica productiva.

50 Los Documentos de Patente 3 a 5 describen un método de reacción de hexafluorofosfato de litio con un borato, dióxido de silicio o un carbonato en un disolvente no acuoso para obtener difluorofosfato de litio.

55 El Documento de Patente 6 describe un método para poner en contacto un carbonato y un borato con un gas tal como pentafluoruro de fósforo para obtener difluorofosfato de litio. Sin embargo, con el fin de obtener un difluorofosfato por medio de tal reacción, se requiere un tiempo prolongado de, por ejemplo, de 40 a 170 horas, que no es adecuado para la producción industrial.

El Documento de Patente 7 describe un método de reacción de un haluro excepto fluoruro con hexafluorofosfato de litio y agua en un disolvente no acuoso para obtener difluorofosfato de litio. Sin embargo, en este método, el difluorofosfato de litio se obtiene solamente como una mezcla con hexafluorofosfato de litio, pero no se puede obtener como una sustancia simple. Además, el difluorofosfato de litio se obtiene solo en un estado en el que está disuelto en una solución, y la operación para el ajuste de la composición de la solución electrolítica es engorrosa, lo cual es desventajoso para la producción industrial.

Documento de Patente 8 describe una técnica de reacción de hexafluorofosfato con un compuesto que tiene un enlace Si-O-Si en una solución electrolítica orgánica para obtener difluorofosfato de litio, pero es necesaria una etapa de eliminación de un compuesto que está recién producido en el sistema y tiene un punto de ebullición más bajo que el del compuesto que tiene un enlace Si-O-Si.

El documento EP 1 905 739 A1 describe un difluorofosfato eficaz como un aditivo para un electrolito no acuoso para la batería secundaria que se produce por reacción de hexafluorofosfato de litio con un carbonato en un disolvente no acuoso. La mezcla de reacción líquida resultante de esta reacción se suministra para proporcionar el difluorofosfato en un electrolito no acuoso que comprende un disolvente no acuoso que contiene al menos un hexafluorofosfato como sal de litio del electrolito y contiene adicionalmente un difluorofosfato.

El documento WO 2008/133207 A1 describe un electrolito no acuoso que contiene un monofluorofosfato y/o un difluorofosfato, y contiene adicionalmente un compuesto que tiene una estructura química específica o propiedades específicas. Reed et al: "Preparation and infrared spectra of alkali metal difluorofosfatos", Inorg. Nucl. Chem. Letters vol. 5, págs. 581-585, 1969, describen la preparación de difluorofosfatos de amonio y de metales alcalinos por medio de la reacción del cloruro apropiado con ácido difluorofosfórico.

Técnica relacionada

Documentos de patente

Documento de Patente 1: JP-A-11-67270 (el término "JP-A" tal como se utiliza en la presente memoria significa una "Solicitud de Patente Japonesa publicada no examinada")

Documento de Patente 2: Publicación de Patente Alemana No Examinada Núm. 813.848

Documento de Patente 3: JP-A-2005-53727

Documento de Patente 4: JP-A-2005-219994

Documento de Patente 5: JP-A-2005-306619

Documento de Patente 6: JP-A-2006-143572

Documento de Patente 7: JP-A-2008-222484

Documento de Patente 8: JP-A-2008-140767

Documentos no de patente

Documento no de Patente 1: Zh. Neorgan. Khim., Vol. 7, págs. 1313-1315 (1962)

Documento no de Patente 2: Journal of Fluorine Chemistry, vol. 38, págs. 297-302 (1988)

Documento no de Patente 3: Inorganic Nuclear Chemistry Letters, vol. 5, págs. 581-585 (1969)

Documento no de Patente 4: Japan Society for Analytical Chemistry, The 43rd Conference Lecture Abstract, página 536 (1994)

Compendio de la invención

Problemas a resolver por la invención

La presente invención se ha llevado a cabo para resolver esos problemas y un objeto de la presente invención es proporcionar una técnica para producir simplemente y fácilmente un difluorofosfato de alta pureza.

Medios para resolver los problemas

Los autores de la presente invención han realizado estudios intensivos para lograr los objetos anteriormente descritos, como resultado, se ha encontrado que se obtiene un difluorofosfato de alta pureza por medio de un procedimiento de producción que incluyendo la siguiente etapa (1) o (2). La presente invención se ha realizado basándose en este descubrimiento.

(1) Una etapa en la que se hace reaccionar (A) al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en oxoácidos, anhídridos de oxoácidos y oxihaluros de fósforo con (B) un hexafluorofosfato en presencia de fluoruro de hidrógeno.

(2) Una etapa en la que se hace reaccionar al menos un haluro seleccionado del grupo que consiste en haluros

de metales alcalinos, haluros de metales alcalinotérreos, y haluros de aluminio y onio con ácido difluorofosfórico en presencia de un hexafluorofosfato.

Es decir, la presente invención incluye los siguientes.

- 5 1. Un procedimiento para producir un difluorofosfato, que comprende la siguiente etapa (1) o (2):
 - 10 (1) hacer reaccionar (A) al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en oxoácidos, anhídridos de oxoácido y oxihaluros de fósforo con (B) un hexafluorofosfato en presencia de fluoruro de hidrógeno, o
 - (2) hacer reaccionar al menos un haluro seleccionado del grupo que consiste en haluros de metales alcalinos, haluros de metales alcalinotérreos, haluros de aluminio y haluros de onio con ácido difluorofosfórico en presencia de un hexafluorofosfato.
- 15 2. El procedimiento de producción de un difluorofosfato como se describe en el apartado 1, que comprende la etapa (1).
3. El procedimiento de producción de un difluorofosfato como se describe en los apartados 1 ó 2 anteriores, en donde en la etapa (1), (C) al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en haluros, carbonatos, boratos, fosfatos, hidróxidos y óxidos de metal alcalino, de metal alcalinotérreo, de aluminio o de onio se hace reaccionar con (A) y (B) en presencia de fluoruro de hidrógeno.
- 20 4. El procedimiento de producción de un difluorofosfato como se describe en uno cualquiera de los apartados 1 a 3 anteriores, en donde en la etapa (1), (A) es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en ácido fosfórico, pentóxido de difósforo, tricloruro de fosforilo, cloruro de difosforilo y ácido pirofosfórico.
5. El procedimiento de producción de un difluorofosfato como se describe en uno cualquiera de los apartados 1 a 4 anteriores, en donde en la etapa (1), el fluoruro de hidrógeno está en forma de ácido fluorhídrico anhidro o una mezcla de ácido fluorhídrico anhidro y un disolvente orgánico.
- 25 6. El procedimiento de producción de un difluorofosfato como se describe en uno cualquiera de los apartados 3 a 5 anteriores, en donde en la etapa (1), (C) es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en haluros, carbonatos, boratos, fosfatos, hidróxidos y óxidos de metal alcalino.
- 30 7. El procedimiento de producción de un difluorofosfato como se describe en el apartado 6 anterior, en donde en la etapa (1), el metal alcalino de (C) es de litio.
8. El procedimiento de producción de un difluorofosfato como se describe en el apartado 7, en donde en la etapa (1), (C) es al menos uno cualquiera de carbonato de litio y fluoruro de litio.
- 35 9. El procedimiento de producción de un difluorofosfato como se describe en el apartado 1, que comprende la etapa (2).
10. El procedimiento de producción de un difluorofosfato como se describe en el apartado 9 anterior, en donde en la etapa (2), el haluro es un haluro de metal alcalino.
11. El procedimiento de producción de un difluorofosfato como se describe en el apartado 10 anterior, en donde en la etapa (2), el haluro de metal alcalino es al menos uno cualquiera de fluoruro de litio y cloruro de litio.
- 40 12. El procedimiento de producción de un difluorofosfato como se describe en uno cualquiera de los apartados 1 a 11 anteriores, en donde el hexafluorofosfato es al menos un miembro seleccionado de hexafluorofosfato de litio, hexafluorofosfato de sodio, hexafluorofosfato de potasio y hexafluorofosfato de amonio.
13. En la presente memoria se describe una solución electrolítica no acuosa que comprende un electrolito, un disolvente no acuoso y el difluorofosfato producido por medio del procedimiento descrito en uno cualquiera de los apartados 1 a 12 anteriores.
- 45 14. En la presente memoria también se describe la solución electrolítica no acuosa descrita en el apartado 13 anterior, en donde el contenido de difluorofosfato es de 0,001 a 5% en masa.
15. En la presente memoria se describe se describe una batería secundaria electrolítica no acuosa que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo capaz de ocluir y liberar un ion, y la solución electrolítica no acuosa descrita en los apartados 13 o 14.

55 El procedimiento de producción de un difluorofosfato de la presente invención está caracterizado porque está presente un hexafluorofosfato en la síntesis de un difluorofosfato. El exceso de agua mezclada a partir de materias primas y la atmósfera provoca la hidrólisis del difluorofosfato en el sistema de reacción y disminuye seriamente la pureza del producto. Por otro lado, en el procedimiento de producción de un difluorofosfato de la presente invención, se considera que un hexafluorofosfato actúa como un depurador del exceso de agua y permite el logro de la producción de un difluorofosfato de alta pureza. Además, el hexafluorofosfato libera fluoruro de hidrógeno simultáneamente con la producción de un difluorofosfato por medio de la reacción con exceso de agua, y el fluoruro de hidrógeno puede convertir un monofluorofosfato y un fosfato producido como subproductos en el sistema de reacción en un difluorofosfato, que se considera que rinde la producción de un difluorofosfato de mayor pureza.

Ventajas de la invención

De acuerdo con el procedimiento de producción de un difluorofosfato de la presente invención, se puede producir un difluorofosfato de alta pureza fácil y simplemente, y esto es ventajoso en la industria.

En particular, un difluorofosfato es muy útil como aditivo de una solución electrolítica no acuosa, y se puede proporcionar una solución electrolítica no acuosa con un excelente rendimiento mediante el uso del difluorofosfato de alta pureza obtenido por medio del procedimiento de producción de la presente invención.

5 Además, una solución electrolítica no acuosa que contiene el difluorofosfato de alta pureza y, por lo tanto, puede llevar a cabo suficientemente el efecto del difluorofosfato, y la batería secundaria electrolítica no acuosa utilizando la solución electrolítica no acuosa pueden ser mejoradas en las características del ciclo y las características de descarga a baja temperatura.

10 **Modo de llevar a cabo la invención**

El modo de llevar a cabo la presente invención se describe en detalle a continuación, pero la presente invención no se limita a estos contenidos.

15 [I. Procedimiento de Producción de difluorofosfato]

En la presente invención, se produce un difluorofosfato por medio de uno cualquiera de los siguientes procedimientos de producción.

20 (Primer Procedimiento de Producción)

El primer procedimiento de producción es un procedimiento de producción que incluye una etapa (1) en la que se hace reaccionar (A) al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en oxoácidos, anhídridos de oxoácidos y oxihaluros de fósforo con (B) un hexafluorofosfato en presencia de fluoruro de hidrógeno.

25 En la etapa (1), (C) al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en haluros, carbonatos, boratos, fosfatos, hidróxidos y óxidos de metal alcalino, de metal alcalinotérreo, de aluminio o de onio se pueden hacer reaccionar juntos con (A) y (B) en presencia de fluoruro de hidrógeno.

30 (Segundo Procedimiento de Producción)

El segundo procedimiento de producción es un procedimiento de producción que incluye una etapa (2) en la que se hace reaccionar al menos un haluro seleccionado del grupo que consiste en haluros de metales alcalinos, haluros de metales alcalinotérreos, haluros de aluminio y haluros de onio con ácido difluorofosfórico en presencia de un hexafluorofosfato.

35

I-1. Primer Procedimiento de Producción

Se describe el primer procedimiento de producción de la presente invención. En el primer procedimiento de producción, se utiliza (A) al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en oxoácidos, anhídridos de oxoácido y oxihaluros de fósforo.

40

Los ejemplos de los oxoácidos de fósforo incluyen ácido fosfórico; ácido metafosfórico; un ácido polifosfórico en cadena tal como ácido pirofosfórico y ácido tripolifosfórico que se forman mediante la condensación por deshidratación de ácido fosfórico; un ácido polifosfórico cíclico tal como ácido trimetafosfórico; ácido fosfónico; y ácido fosfínico. También se puede utilizar un anhídrido de estos oxoácidos de fósforo, y los ejemplos del mismo incluyen pentóxido de difósforo.

45

Los ejemplos de los oxihaluros de fósforo incluyen tricloruro de fosforilo, trifluoruro de fosforilo y fluoruro de dicloruro de fosforilo

50

En vista de la fácil manejabilidad, ventaja de coste y fácil disponibilidad, el ácido fosfórico y el pentóxido de difósforo se prefieren como (A). También se prefieren tricloruro de fosforilo, cloruro de difosforilo y ácido pirofosfórico, y entre estos compuestos, son más preferidos el tricloruro de fosforilo y el ácido pirofosfórico.

55

En el primer procedimiento de producción, (B) se utiliza un hexafluorofosfato. Los ejemplos del hexafluorofosfato incluyen hexafluorofosfato de litio, hexafluorofosfato de potasio, hexafluorofosfato de sodio y hexafluorofosfato de amonio. Entre ellos, en vista de la reactividad con el exceso de agua, se prefiere el hexafluorofosfato de litio.

Los ejemplos de las sales de amonio incluyen un ion de amonio, un amonio secundario, un amonio terciario y un amonio cuaternario. Los ejemplos de las sales de amonio cuaternario incluyen, pero no se limitan a, un tetraalquilamonio (por ejemplo, tetrametilamonio, tetraetilamonio, trietilmetilamonio), un imidazolio (por ejemplo, 1-butil-3-metilimidazolio), pirazolio, piridinio, triazolío, piridazinio, tiazolio, oxazolío, pirimidinio y pirazinio.

60

En el primer procedimiento de producción, se puede utilizar (C) al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en haluros, carbonatos, boratos, fosfatos, hidróxidos y óxidos de metal alcalino, metal alcalinotérreo, de aluminio o de onio junto con (A) y (B).

5 Los ejemplos del metal alcalino incluyen litio (Li), sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb) y cesio (Cs). En vista de la fácil disponibilidad, se prefieren litio (Li), sodio (Na) y potasio (K).

10 Los ejemplos del metal alcalinotérreo incluyen berilio (Be), magnesio (Mg), calcio (Ca), estroncio (Sr) y bario (Ba). En vista de la fácil disponibilidad y seguridad, se prefieren magnesio (Mg), calcio (Ca) y bario (Ba). Por los mismos motivos, también se prefiere aluminio (Al).

Los ejemplos del onio incluyen un amonio, un fosfonio y un sulfonio.

15 Los ejemplos de las sales de amonio incluyen un ion de amonio, un amonio secundario, un amonio terciario y un amonio cuaternario. Los ejemplos de las sales de amonio cuaternario incluyen, pero no se limitan a, un tetraalquilamonio (p. ej., tetrametilamonio, tetraetilamonio, trietilmetilamonio), imidazolio, pirazolio, piridinio, triazolio, piridazolinio, tiazolio, oxazolio, pirimidinio y pirazinio.

20 Los ejemplos del fosfonio incluyen un tetraalquifosfonio (p. ej., tetrametilfosfonio, tetrametilfosfonio).

Los ejemplos del sulfonio incluyen un trialquilsulfonio (p. ej., de trimetilsulfonio, trietilsulfonio).

25 Los ejemplos del haluro incluyen un fluoruro, un cloruro, un bromuro y un yoduro. En vista de peso molecular, se prefieren un fluoruro y un cloruro.

Los ejemplos del borato incluyen un ortoborato, un metaborato, un diborato, un tetraborato, un pentaborato y un octaborato. En vista del coste y la fácil disponibilidad, se prefieren un ortoborato, un metaborato y tetraborato.

30 Los ejemplos del fosfato incluyen ortofosfato, monohidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, metafosfato de monohidrógeno, metafosfato de dihidrógeno, fosfenato y metafosfenato. En vista del coste y la fácil disponibilidad, se prefieren el ortofosfato y el dihidrogenofosfato.

35 (C) es preferiblemente un haluro, un carbonato, un borato, un fosfato, un hidróxido o un óxido de metal alcalino, más preferiblemente un haluro, un carbonato, un borato, un fosfato, un hidróxido o un óxido de metal de litio, aún más preferiblemente fluoruro de litio, carbonato de litio o borato de litio. Además, también se prefieren monohidrato de hidróxido de litio y dihidrogenofosfato de litio.

40 En el primer procedimiento de producción, (A), (B) y dependiendo del caso, (C) se hacen reaccionar en presencia de fluoruro de hidrógeno. El fluoruro de hidrógeno no se limita en su forma de suministro, pero puede estar en la forma de, por ejemplo, ácido fluorhídrico anhidro o una mezcla de ácido fluorhídrico anhidro y un disolvente orgánico.

45 En el caso de una mezcla de ácido fluorhídrico anhidro y un disolvente orgánico, el disolvente orgánico no está particularmente limitado siempre y cuando sea un disolvente orgánico que no experimente reacción con fluoruro de hidrógeno anhidro y sea inerte para la reacción. Los ejemplos del disolvente orgánico incluyen un éster cíclico de ácido carbónico, un éster de ácido carbónico de cadena, un éster de ácido fosfórico, un éter cíclico, un éter de cadena, un compuesto de lactona, un éster de cadena, un compuesto de nitrilo, un compuesto de amida, un compuesto de sulfona, alcoholes e hidrocarburos. Los ejemplos de los mismos incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos.

50 Los ejemplos del éster de ácido carbónico cíclico incluyen carbonato de etileno, carbonato de propileno y carbonato de butileno, prefiriéndose el carbonato de etileno y el carbonato de propileno.

55 Los ejemplos del éster de ácido carbónico de cadena incluyen carbonato de dimetilo, carbonato de etilmetilo y carbonato de dietilo, prefiriéndose el carbonato de dimetilo y carbonato de etilmetilo.

Los ejemplos del éster de ácido fosfórico incluyen fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de dimetiletilo y fosfato metildietilo.

60 Los ejemplos del éter cíclico incluyen tetrahidrofurano y 2-metiltetrahidrofurano.

Los ejemplos del éter de cadena incluyen dimetoxietano.

Los ejemplos del compuesto de lactona incluyen γ -butirolactona.

Los ejemplos del éster de cadena incluyen propionato de metilo, acetato de metilo, acetato de etilo y formiato de

metilo.

Los ejemplos del compuesto de nitrilo incluyen acetonitrilo.

5 Los ejemplos del compuesto de amida incluyen dimetilformamida.

Los ejemplos del compuesto de sulfona incluyen sulfolano y metilsulfolano.

10 Los ejemplos de los alcoholes incluyen alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol butílico y alcohol octílico.

Los ejemplos de los hidrocarburos incluyen n-pentano, n-hexano, n-octano y ciclohexano.

15 Uno de estos disolventes orgánicos se puede utilizar solo, o dos o más de los mismos pueden se pueden mezclar y utilizar. Asimismo, se puede utilizar adecuadamente un disolvente orgánico obtenido sustituyendo al menos parcialmente el hidrógeno del grupo hidrocarburo contenido en la molécula del disolvente orgánico anteriormente con flúor.

20 Adicionalmente, también se pueden utilizar adecuadamente como disolvente orgánico una mezcla de acetato de etilo y hexano, y un éster de ácido carbónico de cadena. En vista de la facilidad de uso como aditivo de una solución electrolítica no acuosa y la facilidad de eliminación del disolvente adjunto, se prefiere un éster de ácido carbónico de cadena, y son más preferidos carbonato de dimetilo y carbonato de etilmetilo.

25 En el primer procedimiento de producción, (A) al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en oxoácidos, anhídridos de oxoácido y oxihaluros de fósforo y (B) un hexafluorofosfato se hacen reaccionar preferiblemente a la siguiente razón molar en presencia de fluoruro de hidrógeno. Suponiendo que el número molar del átomo de fósforo contenido en (A) es (a), el número molar del anión (PF_6^-) contenido en (B) es (b) y el número molar de fluoruro de hidrógeno es (d), preferiblemente, por mol de (b), (a) es de 1 a 4 moles y (d) es de 0,01 a 100 moles; más preferiblemente, (a) es 1,4 a 4 mol y (d) es de 0,1 a 90 moles, y aún más preferiblemente, (a) es de 1,6 a 4 moles y (d) es de 1 a 80 moles.

35 En otra forma de realización del primer procedimiento de producción de la presente invención, (A) al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en oxoácidos, anhídridos de oxoácido y oxihaluros de fósforo, (B) un hexafluorofosfato y (C) al menos un miembro seleccionado del el grupo que consiste en haluros, carbonatos, boratos, fosfatos, hidróxidos y óxidos de metal alcalino, metal alcalinotérreo, de aluminio o de onio se puede hacer reaccionar en presencia de fluoruro de hidrógeno. En este caso, preferiblemente, por mol de (b), (a) es de 1 a 4 moles, $N \times (c)$ es más de 0 a 1 mol, y (d) es de 0,01 a 100 moles; más preferiblemente, (a) es 1,4 a 4 moles, $N \times (c)$ es de 0,1 a 5 moles, y (d) es de 0,1 a 90 moles, y aún más preferiblemente, (a) es de 1,6 a 4 moles, $n \times (c)$ es de 0,2 a 5 moles, y (d) es de 1 a 80 moles.

40 En cualquier realización, aunque los detalles del mecanismo de reacción no se han aclarado, se considera que la producción de ácido difluorofosfórico mediante reacción de (A) con fluoruro de hidrógeno, y la reacción del ácido difluorofosfórico producido con (B) y dependiendo del caso, (C), participan en la producción de un difluorofosfato.

45 En el primer procedimiento de producción, (A), (B) y dependiendo del caso, (C) se hacen reaccionar en presencia de fluoruro de hidrógeno. En este momento, el orden de adición de (A), (B), (C) que se añade dependiendo del caso, y el fluoruro de hidrógeno no está particularmente limitado, y todo se puede mezclar al mismo tiempo. Se prefiere mezclar (A), (B) y dependiendo del caso, (C) y a continuación añadir fluoruro de hidrógeno. En la reacción, se puede permitir que estén presentes urea, monóxido de carbono, fluoruro de carbonilo y similares.

50 Utilizando, como (C), una sal de metal alcalino, una sal de metal alcalinotérreo, una sal de aluminio o una sal de onio, se puede obtener un correspondiente difluorofosfato de metal alcalino, metal alcalinotérreo, de aluminio o de onio.

55 En el caso en el que los contracciones de las sales de (B) y (C) sean diferentes, se puede obtener un difluorofosfato doble.

60 La reacción puede llevarse a cabo sin disolvente o se puede realizar en un disolvente apropiado. En caso de utilizar un disolvente, el disolvente no está particularmente limitado siempre y cuando sea un disolvente orgánico inerte para la reacción. Los ejemplos de tal disolvente incluyen un éster de ácido carbónico cíclico, un éster de ácido carbónico de cadena, un éster de ácido fosfórico, un éter cíclico, un éter de cadena, un compuesto de lactona, un éster de cadena, un compuesto de nitrilo, un compuesto de amida, un compuesto de sulfona y alcoholes. Los ejemplos de los mismos incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos.

Los ejemplos del éster de ácido carbónico cíclico incluyen carbonato de etileno, carbonato de propileno y carbonato de butileno, prefiriéndose el carbonato de etileno y el carbonato de propileno.

5 Los ejemplos del éster de ácido carbónico de cadena incluyen carbonato de dimetilo, carbonato de etilmetilo y carbonato de dietilo, prefiriéndose carbonato de dimetilo y carbonato de etilmetilo.

Los ejemplos del éster de ácido fosfórico incluyen fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de dimetiletilo y fosfato metildietilo.

10 Los ejemplos del éter cíclico incluyen tetrahidrofurano y 2-metiltetrahidrofurano.

Los ejemplos del éter de cadena incluyen dimetoxietano.

15 Los ejemplos del compuesto de lactona incluyen γ -butirolactona.

Los ejemplos del éster de cadena incluyen propionato de metilo, acetato de metilo, acetato de etilo y formiato de metilo.

20 Los ejemplos del compuesto de nitrilo incluyen acetonitrilo.

Los ejemplos del compuesto de amida incluyen dimetilformamida.

Los ejemplos del compuesto de sulfona incluyen sulfolano y metilsulfolano.

25 Los ejemplos de los alcoholes incluyen alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol butílico y alcohol octílico.

30 Uno de estos disolventes orgánicos se puede utilizar solo, o se pueden mezclar y emplear dos o más de los mismos. Asimismo, se puede utilizar adecuadamente un disolvente orgánico obtenido reemplazando al menos parcialmente el hidrógeno del grupo hidrocarbonado contenido en la molécula del disolvente orgánico anterior con flúor.

35 En el primer procedimiento de producción, las condiciones de reacción se pueden establecer arbitrariamente. La temperatura de reacción es preferiblemente de 0 a 300 ° C, más preferiblemente de 0 a 200°C, aún más preferiblemente de 0 a 180°C. La reacción se puede realizar bajo presión atmosférica o bajo presión reducida. El tiempo de reacción es generalmente de 0,5 a 5 horas, pero se puede cambiar apropiadamente de acuerdo con el aparato de reacción, la cantidad de carga y similares, y no está limitado al intervalo anterior.

40 Con el fin de elevar la eficacia de la reacción, se lleva a cabo preferiblemente a reflujo. La temperatura de la torre de reflujo es preferiblemente de -50°C a 10°C, más preferiblemente de -40°C a 8°C, aún más preferiblemente de -30°C a 5°C. Después de la reacción, cuando se producen los componentes insolubles en la solución de reacción, éstos se pueden separar mediante filtración por medio de una operación de filtración normal. En cuanto al filtro utilizado en la filtración, se utiliza preferiblemente un filtro de elaborado de poliolefina o un filtro elaborado de fluororresina, debido a que la solución de reacción tiene una alta acidez y contiene ácido fluorhídrico. En vista de la resistencia a la corrosión, es más preferido un filtro elaborado de fluororresina. El disolvente de reacción y los subproductos de reacción presentes en exceso después de la reacción pueden eliminarse mediante una operación de calentamiento general y una operación general de despresurización. La temperatura de calentamiento/secado aquí es preferiblemente de 100 a 200°C, más preferiblemente 110-180°C, aún más preferiblemente 120 a 150°C.

50 I-2. Segundo Procedimiento de Producción

Se describe el segundo procedimiento de producción de la presente invención. En el segundo procedimiento de producción de un difluorofosfato, se utiliza al menos un haluro seleccionado del grupo que consiste en haluros de metales alcalinos, haluros de metales alcalinotérreos, haluros de aluminio y haluros de onio. Se puede utilizar una clase de haluro solo, o se pueden utilizar dos o más clases de haluros combinados. En caso de utilizar dos o más tipos de haluros en combinados, los contracciones de los haluros pueden ser iguales o diferentes. Cuando los contracciones son diferentes, se forma un difluorofosfato doble.

60 Los ejemplos del haluro de metal alcalino, haluro de metal alcalinotérreo, haluro de aluminio y haluro de onio incluyen los elementos, grupos y similares descritos en el primer procedimiento de producción, y los ejemplos preferidos son también los mismos que en el primer procedimiento de producción.

El haluro incluye un fluoruro, un cloruro, un bromuro y un yoduro. En vista de peso molecular, se prefieren un fluoruro y un cloruro.

En particular, el haluro es preferiblemente un haluro de metal alcalino, más preferiblemente un haluro de litio, aún más preferiblemente cloruro de litio o fluoruro de litio. También se pueden utilizar un haluro de sodio o un haluro de potasio como haluro de metal alcalino, y los ejemplos de los mismos incluyen cloruro de sodio y cloruro de potasio.

5 En el segundo procedimiento de producción, un haluro y ácido difluorofosfórico se hacen reaccionar en presencia de un hexafluorofosfato. Mediante el uso de un haluro de metal alcalino, un haluro de metal alcalinotérreo, un haluro de aluminio o un haluro de onio como haluro, se puede obtener un correspondiente difluorofosfato de metal alcalino, de metal alcalinotérreo, de aluminio o de onio.

10 Los ejemplos y los ejemplos preferidos del hexafluorofosfato son los mismos que en el primer procedimiento de producción.

15 En el segundo procedimiento de producción, las cantidades de carga del haluro y el ácido difluorofosfórico se pueden establecer arbitrariamente. En general, el haluro que queda después de la reacción se puede eliminar mediante una operación de purificación y, por lo tanto, el haluro se puede utilizar en una cantidad en exceso. Por otro lado, una cantidad en exceso de ácido difluorofosfórico causa la producción de un subproducto como monofluorofosfato, pero el ácido difluorofosfórico restante se puede eliminar mediante una operación de purificación general tal como lavado.

20 El ácido difluorofosfórico se utiliza preferiblemente en una cantidad de 1,1 equivalentes o menos por equivalente del haluro y del punto de vista de la reducción de la carga de la operación de purificación, el ácido difluorofosfórico se utiliza más preferiblemente en una cantidad de 0,95 a 1,05 equivalentes, aún más preferiblemente de 0,98 a 1,02 equivalentes, adicionalmente aún más preferiblemente de 0,99 a 1,01 equivalentes, por equivalente del haluro.

25 En el segundo procedimiento de producción, la cantidad de carga del hexafluorofosfato se puede fijar arbitrariamente. En vista de alta pureza, el hexafluorofosfato se utiliza preferiblemente en una cantidad de 0,05 moles o más por mol del ácido difluorofosfórico. En caso de utilizar el difluorofosfato obtenido en la aplicación que permite la mezcla de un hexafluorofosfato, tal como una solución electrolítica no acuosa, el límite superior de la cantidad de carga no está particularmente limitado, pero en el caso de la utilización del difluorofosfato obtenido como una sustancia simple, el hexafluorofosfato se utiliza preferiblemente en una cantidad de 0,05 a 0,5 moles, más preferiblemente de 0,1 a 0,4 moles, aún más preferiblemente de 0,12 a 0,25 moles, por mol del ácido difluorofosfórico.

35 El orden de adición del haluro, el hexafluorofosfato y el ácido difluorofosfórico no está particularmente limitado, y estos tres se puede mezclar al mismo tiempo. Alternativamente, el ácido difluorofosfórico se puede añadir después de mezclar el hexafluorofosfato con el haluro, el haluro se puede añadir después de mezclar el hexafluorofosfato con el ácido difluorofosfórico, o el hexafluorofosfato se puede añadir después de mezclar el haluro con el ácido difluorofosfórico.

40 La reacción puede llevarse a cabo sin disolvente o se puede realizar en un disolvente apropiado. En caso de utilizar un disolvente, el disolvente no está particularmente limitado siempre y cuando sea un disolvente orgánico inerte para la reacción. Los ejemplos del compuesto utilizable y los compuestos conocidos son los mismos que los descritos en el primer procedimiento de producción.

45 En el segundo procedimiento de producción, las condiciones de reacción se pueden establecer arbitrariamente. La temperatura de reacción puede ser de la temperatura ambiente (25°C) a 200°C, pero la reacción se realiza preferiblemente a calentando, y la temperatura de reacción es, por ejemplo, de 100 a 180°C, preferiblemente 120 a 150°C. La reacción se puede realizar a presión atmosférica o a presión reducida. El tiempo de reacción es normalmente de 1 a 24 horas, pero se puede cambiar apropiadamente de acuerdo con el aparato de reacción, la cantidad de carga y similares, y no está limitado al intervalo anterior.

50 En el segundo procedimiento de producción, la reacción también se puede realizar permitiendo que estén presentes la urea, el monóxido de carbono, el fluoruro de carbonilo y similares, además del hexafluorofosfato.

55 I-3. Contenidos comunes en el Primer y Segundo Procedimientos de Producción
En el primer y segundo procedimientos de producción de la presente invención, el difluorofosfato obtenido se puede someter adicionalmente a una etapa de purificación. El método de purificación no está particularmente limitado y se puede utilizar, por ejemplo, una técnica conocida como lavado y recristalización.

60 El disolvente utilizado en la realización de lavado y recristalización no está particularmente limitado en su tipo, siempre y cuando el disolvente no reaccione con el difluorofosfato o similares o cause su descomposición o deterioro. Los ejemplos de tal disolvente incluyen un éster cíclico de ácido carbónico, un éster de ácido carbónico de cadena, un éster de ácido fosfórico, un éter cíclico, un éter de cadena, un compuesto de lactona, un éster de cadena, un compuesto de nitrilo, un compuesto de amida, un compuesto de sulfona, alcoholes e hidrocarburos. Los

ejemplos de los mismos incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos.

Los ejemplos del éster de ácido carbónico cíclico incluyen carbonato de etileno, carbonato de propileno y carbonato de butileno, prefiriéndose el carbonato de etileno y el carbonato de propileno.

5 Los ejemplos del éster de ácido carbónico de cadena incluyen carbonato de dimetilo, carbonato de etilmetilo y carbonato de dietilo, prefiriéndose el carbonato de dimetilo y carbonato de etilmetilo.

10 Los ejemplos del éster de ácido fosfórico incluyen fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de dimetiletilo y fosfato metildietilo.

Los ejemplos del éter cíclico incluyen tetrahidrofurano y 2-metiltetrahidrofurano.

15 Los ejemplos del éter de cadena incluyen dimetoxietano.

Los ejemplos del compuesto lactona incluyen γ -butirolactona.

20 Los ejemplos del éster de cadena incluyen propionato de metilo, acetato de metilo, acetato de etilo y formiato de metilo.

Los ejemplos del compuesto de nitrilo incluyen acetonitrilo.

Los ejemplos del compuesto de amida incluyen dimetilformamida.

25 Los ejemplos del compuesto de sulfona incluyen sulfolano y metilsulfolano.

Los ejemplos de los alcoholes incluyen alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol butílico y alcohol octílico.

30 Los ejemplos de los hidrocarburos incluyen n-pentano, n-hexano, n-octano y ciclohexano.

Uno de estos disolventes orgánicos se puede utilizar solo, o se pueden mezclar y emplear o dos o más de los mismos. Asimismo, se pueden utilizar adecuadamente un disolvente orgánico obtenido sustituyendo al menos parcialmente el hidrógeno del grupo hidrocarbonado contenido en la molécula del disolvente orgánico anterior por flúor.

40 Además, también se puede utilizar adecuadamente una mezcla de acetato de etilo y hexano, y un éster de ácido carbónico de cadena como disolvente orgánico. En vista de la facilidad de uso como aditivo de una solución electrolítica no acuosa y la facilidad de eliminación del disolvente adjunto, se prefiere un éster de ácido carbónico de cadena, y son más preferidos carbonato de dimetilo y carbonato de etilmetilo.

45 El difluorofosfato obtenido mediante el procedimiento de producción de la presente invención tiene una alta pureza y se puede utilizar como aditivo de una solución electrolítica no acuosa. La pureza puede evaluarse mediante la realización de análisis de aniones por medio de cromatografía iónica y calculando la razón de área relativa del ion difluorofosfato. La razón de área relativa del difluorofosfato obtenido mediante el primer y segundo procedimientos de producción de la presente invención es preferiblemente de 80% o más, más preferiblemente de 90% o más.

[II. Solución electrolítica no acuosa]

50 Una solución electrolítica no acuosa como se describe en la presente memoria se prepara mezclando el difluorofosfato obtenido anteriormente, una solución electrolítica y un disolvente no acuoso.

1. Difluorofosfato

55 Puede usarse tipo de un difluorofosfato solo, o se pueden utilizar dos o más clases de difluorofosfatos en cualquier combinación en una razón arbitraria. El peso molecular del difluorofosfato no está limitado y puede ser cualquiera siempre que los efectos de la presente invención no se vean afectados seriamente, pero el peso molecular es generalmente 100 o más. El límite superior también no está particularmente limitado, pero en vista de la reactividad en la reacción, se prefiere en la práctica que el peso molecular sea generalmente 1.000 o menos, preferiblemente 60 500 o menos.

La razón del difluorofosfato en la solución electrolítica no acuosa es, en términos de la total de difluorofosfatos, preferiblemente de 10 ppm o más (0,001% en masa o más), más preferiblemente de 0,01% en masa o más, aún más preferiblemente de 0,05% en masa o más, adicionalmente aún más preferiblemente de 0,1% en masa o más,

en base a toda la solución electrolítica no acuosa. Asimismo, el límite superior es, en términos del total de difluorofosfatos, preferiblemente de 5% en masa o menos, más preferiblemente de 4% en masa o menos, aún más preferiblemente de 3% en masa o menos. Cuando la razón del difluorofosfato es de 10 ppm o más, se pueden obtener un efecto suficientemente alto de mejora de las características del ciclo y las características de descarga a baja temperatura, y cuando es de 5% en masa o menos, es susceptible de ser evitado un efecto adverso sobre las características de eficacia de carga/descarga de la batería.

2. Electrolito

El electrolito no está particularmente limitado, y se puede emplear un electrolito arbitrario de acuerdo con la batería secundaria electrolítica no acuosa objetivo. En caso de utilizar la solución electrolítica no acuosa en baterías secundarias de litio, el electrolito es preferiblemente una sal de litio.

Los ejemplos del electrolito incluyen sales de litio inorgánicas tales como LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , Li_2CO_3 y LiBF_4 ; sales de litio orgánicas que contienen flúor tales como LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$, $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$, $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ y $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$; disulfonilimididas como 1,2-etanodisulfonilimiduro de litio cíclico, 1,3-propanodisulfonilimiduro de litio cíclico, 1,2-perfluoroetanodisulfonilimiduro de litio cíclico, 1,3-perfluoropropanodisulfonilimiduro de litio cíclico y 1,4-perfluorobutanodisulfonilimiduro de litio cíclico; sales de litio que contienen complejos de ácido dicarboxílico, tales como bis(oxalato)borato de litio, difluorooxalatoborato de litio, tetrafluoro(oxalato)fosfato de litio, difluorobis(oxalato)fosfato de litio y tris(oxalato)fosfato de litio; y sales de sodio o sales de potasio tales como KPF_6 , NAPF_6 , NABF_4 y $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$.

Entre éstas, se prefieren LiPF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, 1,2-perfluoroetanodisulfonilimiduro de litio cíclico y bis(oxalato)borato de litio, y son más preferidas LiPF_6 y LiBF_4 .

Se puede utilizar solo una clase de un electrolito, o se pueden utilizar dos o más tipos de electrolitos en cualquier combinación en una razón arbitraria. En particular, se prefiere el uso combinado de dos tipos de sales de litio inorgánicas, y el uso combinado de una sal inorgánica de litio y una sal orgánica de litio que contiene flúor, puesto que se puede suprimir eficazmente el desprendimiento de gas durante la carga continua o el deterioro después del almacenamiento a alta temperatura.

Por encima de todo, se prefieren el uso combinado de LiPF_6 y LiBF_4 , y el uso combinado de una sal inorgánica de litio tal como LiPF_6 y LiBF_4 y una sal orgánica de litio que contiene flúor tal como LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ y $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$.

En caso de utilizar LiPF_6 y LiBF_4 combinados, la proporción de LiBF_4 que ocupa todo el electrolito es preferiblemente de 0,01 a 20% en masa. Dentro de este intervalo, gracias al bajo grado de disociación del LiBF_4 , se puede prevenir el incremento de resistencia de la solución electrolítica no acuosa.

Por otro lado, en caso de utilizar una sal inorgánica de litio tal como LiPF_6 y LiBF_4 y una sal orgánica de litio que contiene flúor tal como LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ y $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ combinadas, la proporción de la sal inorgánica de litio que ocupa todo el electrolito es preferiblemente de 70% en masa o más y más preferiblemente de 99% en masa o menos. Dentro de este intervalo, se puede evitar que la proporción de la sal orgánica de litio que contiene flúor cuyo peso molecular es generalmente más grande que el de la sal inorgánica de litio se vuelva excesivamente alta para disminuir la proporción del disolvente no acuoso que ocupa en toda la solución electrolítica no acuosa y aumentar la resistencia de la solución electrolítica no acuosa.

La composición final de la solución electrolítica no acuosa puede tener una concentración de sal de litio arbitraria, siempre y cuando no se vean afectadas seriamente los efectos de la presente invención, pero la concentración de sal de litio es preferiblemente de 0,5 mol/L o más, más preferiblemente de 0,6 mol/L o más, aún más preferiblemente de 0,8 mol/L o más, y es preferiblemente de 3 moles/L o menos, más preferiblemente de 2 moles/L o menos, aún más preferiblemente de 1,5 mol/L o menos. Cuando la concentración no es menor que el límite inferior, se obtiene fácilmente una solución electrolítica no acuosa que tiene suficiente conductividad eléctrica, y cuando la concentración no es mayor que el límite superior, se puede evitar un aumento excesivo de la viscosidad, y una buena conductividad eléctrica como así como el rendimiento de una batería secundaria electrolítica no acuosa utilizando la solución electrolítica no acuosa.

Particularmente, en el caso en el que el disolvente no acuoso de la solución electrolítica no acuosa se compone principalmente de un compuesto de carbonato tal como carbonato de alquileo y carbonato de dialquilo, se puede utilizar solo LiPF_6 , pero se usa preferiblemente combinado con LiBF_4 , puesto que se puede suprimir el deterioro de la capacidad debido a la carga continua.

En caso de utilizar LiPF_6 y LiBF_4 combinados, la razón de LiBF_4 es preferiblemente de 0,005 moles o más, más

preferiblemente de 0,01 moles o más, aún más preferiblemente 0,05 moles o más, por mol de LiPF_6 . Asimismo, la razón de LiBF_4 es preferiblemente de 0,4 moles o menos, más preferiblemente de 0,2 moles o menos, por mol de LiPF_6 . Cuando la razón no es mayor que el límite superior, se tiende a evitar el deterioro de las características de la batería después de un almacenamiento a alta temperatura y cuando la razón no es menor que el límite inferior, son susceptibles de ser evitados el desprendimiento de gas durante la carga continua o el deterioro de la capacidad.

Asimismo, en el caso en el que el disolvente no acuoso de la solución electrolítica no acuosa contiene 50% en volumen o más de un compuesto éster de ácido carboxílico cíclico tal como γ -butirolactona y γ -valerolactona, se prefiere que LiBF_4 ocupe 50% en moles o más de todo el electrolito.

3. Disolvente No Acuoso

El disolvente no acuoso no está particularmente limitado siempre que sea un disolvente que no tenga un efecto adverso en las características de la batería de una batería fabricada, pero el disolvente no acuoso es preferiblemente uno o más de los siguientes disolventes no acuosos.

Los ejemplos del disolvente no acuoso incluyen carbonatos de cadena y cíclicos, ésteres de ácidos carboxílicos de cadena y cíclicos, éteres de cadena y cíclicos, disolventes orgánicos que contienen fósforo, y disolventes orgánicos que contienen azufre.

La clase del carbonato de cadena no está particularmente limitada, y sus ejemplos incluyen carbonatos de dialquilo. El número de carbonos de cada grupo alquilo constituyente es preferiblemente de 1 a 5, más preferiblemente de 1 a 4.

Sus ejemplos específicos incluyen carbonato de dimetilo, carbonato de etilmetilo, carbonato de dietilo, carbonato de metil-n-propilo, carbonato de etil-n-propilo y carbonato de di-n-propilo.

Entre estos, se prefieren el carbonato de dimetilo, carbonato de etilmetilo y carbonato de dietilo debido a su disponibilidad industrial y diversas buenas características en una batería secundaria electrolítica no acuosa.

La clase del carbonato cíclico no está particularmente limitada, y sus ejemplos incluyen carbonato de alquileno. El número de carbonos del grupo alquileno constituyente es preferiblemente de 2 a 6, más preferiblemente de 2 a 4.

Sus ejemplos específicos incluyen carbonato de etileno, carbonato de propileno y carbonato de butileno (p. ej., carbonato de 2-etiletileno, carbonato de cis,trans-2,3-dimetiletileno).

Entre estos, el carbonato de etileno y carbonato de propileno son los preferidos debido a sus diversas buenas características en una batería secundaria electrolítica no acuosa.

La clase del éster de ácido carboxílico de cadena no está particularmente limitada, y los ejemplos del mismo incluyen un éster de ácido acético tal como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de isopropilo, acetato de n-butilo, acetato de isobutilo y acetato de terc-butilo; un éster de ácido propiónico tal como propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de n-propilo, propionato de n-butilo, propionato de isobutilo y propionato de terc-butilo; y un éster de ácido butírico tal como butirato de metilo y butirato de etilo.

Entre estos, se prefieren el acetato de metilo, el acetato de etilo, el propionato de metilo, el propionato de etilo, el butirato de metilo y el butirato de etilo debido a su disponibilidad industrial y diversas buenas características en una batería secundaria electrolítica no acuosa.

La clase del éster de ácido carboxílico cíclico no está particularmente limitada, y sus ejemplos incluyen γ -butirolactona, γ -valerolactona y δ -valerolactona.

Entre estos, se prefiere la γ -butirolactona debido a su disponibilidad industrial y diversas buenas características en una batería secundaria electrolítica no acuosa.

La clase del éter de cadena no está particularmente limitada, y sus ejemplos incluyen dimetoximetano, dimetoxietano, dietoximetano, dietoxietano, etoximetoximetano y etoximetoxietano.

Entre éstos, se prefieren el dimetoxietano y el dietoxietano debido a su disponibilidad industrial y diversas buenas características en una batería secundaria electrolítica no acuosa.

La clase del éter cíclico no está particularmente limitada, y sus ejemplos incluyen tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano y tetrahidropirano.

La clase del disolvente orgánico que contiene fósforo no está particularmente limitada, y los ejemplos de los mismos incluyen ésteres de ácido fosfórico tales como fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo y fosfato de trifenilo; ésteres ácidos de fósforo tales como fosfito de trimetilo, fosfito de trietilo y fosfito de trifenilo; y óxidos de fosfina tales como óxido de trimetilfosfina, óxido de trietilfosfina y óxido de trifenilfosfina.

La clase del disolvente orgánico que contiene azufre, no está particularmente limitada, y sus ejemplos incluyen sulfitos cíclicos tales como sulfito de etileno; ésteres de ácido sulfónico cíclicos tales como 1,3-propanosulfona y 1,4-butanosulfona; ésteres de ácido sulfónico de cadena tal como metanosulfonato de metilo y busulfán; sulfonas cíclicas, tales como sulfolano y sulfolano; sulfonas de cadena tales como dimetilsulfona, difenilsulfona y metilfenilsulfona; sulfuros tales como disulfuro de dibutilo, disulfuro de dicitclohexilo y monosulfuro de tetrametiluram; y sulfonamidas tales como N,N-dimetilmetanosulfonamida y N,N-dietilmetanosulfonamida.

Entre estos, se prefieren carbonatos de cadena y cíclicos y de cadena y ésteres de ácidos carboxílicos cíclicos debido a sus diversas buenas características en una batería secundaria electrolítica no acuosa. De éstos, son más preferidos carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, carbonato de etilmetilo, carbonato de dietilo, acetato de metilo, acetato de etilo, propionato de metilo, propionato de etilo, butirato de metilo, butirato de etilo y γ -butirolactona, y son aún más preferidos carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, carbonato de etilmetilo, carbonato de dietilo, acetato de metilo, acetato de etilo, propionato de metilo, butirato de etilo y γ -butirolactona.

Uno de estos disolventes no acuosos se puede utilizar solo, o se pueden utilizar combinadas dos o más clases de los mismos, pero se prefiere un uso combinado de dos o más tipos de disolventes no acuosos. Por ejemplo, se prefiere utilizar un disolvente altamente permisivo tal como carbonatos cíclicos y un disolvente de baja viscosidad, tal como carbonatos de cadena y ésteres de cadena combinados.

Una combinación preferida de disolventes no acuosos es una combinación compuesta principalmente de carbonatos cíclicos y carbonatos de cadena. Por encima de todo, una combinación donde el total de los carbonatos cíclicos y carbonatos de cadena que ocupan todo el disolvente no acuoso es preferiblemente 80% en volumen o más, más preferiblemente 85% en volumen o más, aún más preferiblemente 90% en volumen y el volumen de carbonatos cíclicos basado en el total de carbonatos cíclicos y carbonatos de cadena es preferiblemente 5% en volumen o más, más preferiblemente 10% en volumen o más, aún más preferiblemente 15% en volumen o más y es preferiblemente 50% en volumen o menos, más preferiblemente 35% en volumen o menos, aún más preferiblemente se prefiere 30% en volumen o menos. Una batería fabricada utilizando tal combinación de disolventes no acuosos mejora ventajosamente en el equilibrio entre las características del ciclo y las características de almacenamiento de alta temperatura (en particular, la capacidad residual y la capacidad de descarga de alta carga después del almacenamiento a alta temperatura).

Los ejemplos de la combinación preferida de los carbonatos cíclicos y carbonatos de cadena incluyen una combinación de carbonato de etileno con carbonatos de cadena, tales como carbonato de etileno y carbonato de dimetilo; carbonato de etileno y carbonato de dietilo; carbonato de etileno y carbonato de etilmetilo; carbonato de etileno, carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo; carbonato de etileno, carbonato de dimetilo y carbonato de etilmetilo; carbonato de etileno, carbonato de dietilo y carbonato de etilmetilo; y carbonato de etileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo y carbonato de etilmetilo.

Es más preferida una combinación que contiene carbonatos de cadena asimétricos, es más preferida una combinación donde los carbonatos de cadena asimétricos son carbonatos de dialquilo, y es aún más preferida una combinación donde el número de carbonos del grupo alquilo que constituye el carbonato de dialquilo es de 1 a 2. Los ejemplos preferidos de los carbonatos de cadena asimétricos donde el número de carbonos del grupo alquilo que constituye el carbonato de dialquilo es de 1 a 2 incluyen carbonato de etilmetilo.

Los ejemplos de tal combinación de carbonatos cíclicos y carbonatos de cadena de este tipo incluyen: carbonato de etileno, carbonato de dimetilo y carbonato de etilmetilo; carbonato de etileno, carbonato de dietilo y carbonato de etilmetilo; y carbonato de etileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo y carbonato de etilmetilo.

También se prefiere una combinación donde se añade adicionalmente carbonato de propileno a la combinación de carbonato de etileno con carbonatos de cadena, debido al buen equilibrio entre las características del ciclo y características de intensidad de descarga. En el caso de contener carbonato de propileno, la razón en volumen entre el carbonato de etileno y el carbonato de propileno es preferiblemente de 99:1 a 40:60, más preferiblemente de 95:5 a 50:50.

Además, la proporción de carbonato de propileno que ocupa todo el disolvente no acuoso es preferiblemente de 0,1 a 10% en volumen y en este caso, se obtienen ventajosamente sobresalientes características de intensidad de descarga manteniendo al mismo tiempo las características de la combinación de carbonato de etileno con los carbonatos de cadena. La cantidad de carbonato de propileno es más preferiblemente de 1% en volumen o más, aún más preferiblemente de 2% en volumen o más, y es más preferiblemente de 8% en volumen o menos, aún más

preferiblemente de 5% en volumen o menos.

5 Otros ejemplos preferidos del disolvente no acuoso incluyen los que contienen un éster de cadena. En particular, se prefiere un disolvente no acuoso que contiene un éster de cadena en el disolvente mixto descrito anteriormente de carbonatos cíclicos y carbonatos de cadena desde el punto de vista de la mejora de las características de la intensidad de descarga de una batería.

10 Los ejemplos preferidos del éster de cadena incluyen acetato de metilo, acetato de etilo, propionato de metilo, butirato de metilo y butirato de etilo. El volumen del éster de cadena que ocupa el disolvente no acuoso es preferiblemente de 5% en volumen o más, más preferiblemente de 8% en volumen o más, aún más preferiblemente de 10% en volumen o más y es preferiblemente de 50% en volumen o menos, más preferiblemente de 35% en volumen o menos, aún más preferiblemente de 30% en volumen o menos, adicionalmente aún más preferiblemente de 25% en volumen o menos.

15 Otros ejemplos preferidos del disolvente no acuoso incluyen aquellos en los que una clase o dos o más tipos de disolventes orgánicos seleccionados del grupo que consiste en carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, γ -butirolactona y γ -valerolactona suponen 60% en volumen o más de todo el disolvente no acuoso. El disolvente no acuoso tiene preferiblemente un punto de inflamación de 50°C o más, más preferiblemente de 70°C o más. Gracias al uso de tal solución electrolítica no acuosa, la evaporación del disolvente o la fuga de líquido se reduce incluso cuando la batería secundaria electrolítica no acuosa se utiliza a altas temperaturas.

20 Por encima de todo, se prefiere un disolvente no acuoso donde el total de carbonato de etileno y γ -butirolactona que ocupan el disolvente no acuoso es de 80% en volumen o más, preferiblemente de 90% en volumen o más, y la razón en volumen entre el carbonato de etileno y la γ -butirolactona es de 5: 95 a 45:55. Asimismo, se prefiere un disolvente no acuoso, donde el total de carbonato de etileno y carbonato de propileno que ocupa el disolvente no acuoso es de 80% en volumen o más, preferiblemente de 90% en volumen o más, y la razón en volumen entre el carbonato de etileno y carbonato de propileno es de 30:70 a 80:20. Estos disolventes no acuosos generalmente proporcionan un buen equilibrio entre las características del ciclo y las características de intensidad de descarga o similares.

30 4. Aditivos

En la solución electrolítica no acuosa, se pueden mezclar varios aditivos dentro del intervalo que no perjudique seriamente los efectos de la presente invención. En cuanto al aditivo, se pueden utilizar arbitrariamente aditivos conocidos. Se puede utilizar sola una clase de un aditivo, o se pueden utilizar dos o más clases de aditivos en cualquier combinación en una razón arbitraria.

40 Los ejemplos del aditivo incluyen un inhibidor de sobrecarga y un agente auxiliar para la mejora de las características de retención de la capacidad o del ciclo después del almacenamiento a alta temperatura. En particular, un carbonato que tiene al menos uno cualquiera de un enlace insaturado y un átomo de halógeno (en lo sucesivo, a veces simplemente referido como "carbonato específico") se añade preferiblemente como agente auxiliar para la mejora de las características de retención de la capacidad o del ciclo después del almacenamiento a alta temperatura. El carbonato específico y otros aditivos se describen por separado a continuación.

45 4-1. Carbonato específico

El carbonato específico es un carbonato que tiene al menos uno cualquiera de un enlace insaturado y un átomo de halógeno. El carbonato específico puede tener solamente un enlace insaturado o solamente un átomo de halógeno o puede tener un enlace insaturado y un átomo de halógeno.

50 El peso molecular del carbonato específico no está particularmente limitado y puede ser cualquiera siempre que los efectos de la presente invención no se vean afectados seriamente, pero el peso molecular es preferiblemente de 50 a 250, más preferiblemente de 80 a 150. Dentro de este intervalo, la solubilidad del carbonato específico en la solución electrolítica no acuosa es buena, y se pueden producir suficientemente los efectos de la adición.

55 El procedimiento de producción del carbonato específico no está particularmente limitado, y se puede seleccionar arbitrariamente un procedimiento conocido y utilizarlo para la producción.

60 Como para el carbonato específico, se puede incorporar una clase de un carbonato solo en la solución electrolítica no acuosa, o se pueden incorporar dos o más tipos de carbonatos en cualquier combinación en una razón arbitraria.

La cantidad de mezcla del carbonato específico no está particularmente limitada y puede ser cualquiera siempre que los efectos de la presente invención no resulten seriamente afectados, pero la cantidad de mezcla es preferiblemente de 0,01% en masa o más, más preferiblemente de 0,1% en masa o más, aún más preferiblemente

de 0,3% en masa o más, y es preferiblemente de 70% en masa o menos, más preferiblemente de 50% en masa o menos, aún más preferiblemente de 40% en masa o menos, en base a la solución electrolítica no acuosa.

5 Cuando la cantidad de mezcla del carbonato específico no es menor que el límite inferior anterior, se puede proporcionar un efecto de mejora suficientemente alto de las características del ciclo a la batería secundaria electrolítica no acuosa, y cuando la cantidad de mezcla no es mayor que el límite superior, se puede prevenir el deterioro de las características de almacenamiento a alta temperatura y las características de carga continua de la batería secundaria electrolítica no acuosa y también, se pueden evitar un aumento del desprendimiento de gas o una disminución en la retención de la capacidad.

10 4-1-1. Carbonato insaturado

15 Fuera de los carbonatos específicos, el carbonato que tiene un enlace insaturado (en lo sucesivo, a veces referido simplemente como "carbonato insaturado") no está particularmente limitado, siempre y cuando se trate de un carbonato que tiene un enlace insaturado carbono-carbono, tal como un doble enlace carbono-carbono y un triple enlace carbono-carbono, y también se puede utilizar un carbonato insaturado arbitrario. Dicho sea de paso, también está incluido en el carbonato que tiene un enlace insaturado un carbonato que tiene un anillo aromático.

20 Los ejemplos del carbonato insaturado incluyen carbonatos de vinileno, carbonatos de etileno sustituidos con un anillo aromático o un sustituyente que tiene un enlace insaturado carbono-carbono, carbonatos de fenilo, carbonatos de vinilo, y carbonatos de alilo.

25 Los ejemplos de los carbonatos de vinileno incluyen carbonato de vinileno, carbonato metilvinileno, carbonato de 4,5-dimetilvinileno, carbonato fenilvinileno, carbonato de 4,5-difenilvinileno, y carbonato de catecol.

Los ejemplos de los carbonatos de etileno sustituidos con un anillo aromático o un sustituyente que tiene un enlace insaturado carbono-carbono incluyen carbonato de viniletileno, carbonato de 4,5-diviniletilenurea, carbonato de feniletileno, y carbonato de 4,5-difeniletileno.

30 Los ejemplos de los carbonatos de fenilo incluyen carbonato de difenilo, carbonato de etilfenilo, carbonato de metilfenilo, y carbonato de terc-butilfenilo.

Los ejemplos de los carbonatos de vinilo incluyen carbonato de divinilo y carbonato de metilvinilo.

35 Los ejemplos de los carbonatos de alilo incluyen carbonato de dialilo y carbonato de alilmetilo.

40 Entre éstos, se prefieren carbonatos de vinileno y carbonatos de etileno sustituidos con un anillo aromático o un sustituyente que tiene un enlace insaturado carbono-carbono. En particular, el carbonato de vinileno, el carbonato de 4,5-difenilvinileno, el carbonato de 4,5-dimetilvinileno y el carbonato de viniletileno pueden formar una capa protectora de interfaz estable y, por lo tanto, son utilizados de manera más adecuada.

4-1-2. Carbonato halogenado

45 Fuera de los carbonatos específicos, el carbonato que tiene un átomo de halógeno (en lo sucesivo, a veces referido simplemente como "carbonato halogenado") no está particularmente limitado con tal que tenga un átomo de halógeno, y se puede utilizar un carbonato halogenado arbitrario.

50 Los ejemplos del átomo de halógeno incluyen un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo. Entre estos, se prefieren un átomo de flúor y un átomo de cloro, y es más preferido un átomo de flúor. El número de átomos de halógeno en el carbonato halogenado no está particularmente limitado, siempre y cuando sea 1 o más, pero el número de átomos de halógeno es preferiblemente 6 o menos, más preferiblemente 4 o menos. En el caso en el que el carbonato halogenado tiene una pluralidad de átomos de halógeno, estos pueden ser iguales o diferentes.

55 Los ejemplos del carbonato halogenado incluyen derivados de carbonato de etileno, derivados de carbonato de dimetilo, derivados de carbonato de etilmetilo, y derivados de carbonato de dietilo.

60 Los ejemplos de los derivados de carbonato de etileno incluyen carbonato de fluoroetileno, carbonato de cloroetileno, carbonato de 4,4-difluoroetileno, carbonato de 4,5-difluoroetileno, carbonato de 4,4-dicloroetileno, carbonato de 4,5-dicloroetileno, carbonato de 4-fluoro-4-metiletileno, carbonato de 4-cloro-4-metiletileno, carbonato de 4,5-difluoro-4-metiletileno, carbonato de 4,5-dicloro-4-metiletileno, carbonato de 4-fluoro-5-metiletileno, carbonato de 4-cloro-5-metiletileno, carbonato de 4,4-difluoro-5-metiletileno, carbonato de 4,4-dicloro-5-metiletileno, carbonato de 4-(fluorometil)-etileno, carbonato de 4-(clorometil)-etileno, carbonato de 4-(difluorometil)-etileno, carbonato de 4-(clorometil)-4-cloroetileno, carbonato de 4-(diclorometil)-etileno, carbonato de 4-(trifluorometil)-etileno, carbonato de

4-(triclorometil)-etileno, carbonato de 4-(fluorometil)-4-fluoroetileno, carbonato de 4-(clorometil)-4-cloroetileno, carbonato de 4-(fluorometil)-5-fluoroetileno, carbonato de 4-(clorometil)-5-cloroetileno, carbonato de 4-fluoro-4,5-dimetiletileno, carbonato de 4,5-difluoro-4,5-dimetiletileno, carbonato de 4,5-dicloro-4,5-dimetiletileno, carbonato de 4,4-difluoro-5,5-dimetiletileno, y carbonato de 4,4-dicloro-5,5-dimetiletileno.

5 Los ejemplos de los derivados de carbonato de dimetilo incluyen carbonato de fluorometilmetilo, carbonato de difluorometilmetilo, carbonato de trifluorometilmetilo, carbonato de bis(fluorometil), carbonato de bis(difluoro)metilo, carbonato de bis(trifluoro)metilo, carbonato de clorometilmetilo, carbonato de diclorometilmetilo, carbonato de triclorometilmetilo, carbonato de bis(clorometilo), carbonato de bis(dicloro)metilo, y carbonato de bis(tricloro)metilo.

10 Los ejemplos de los derivados de carbonato de etilmetilo incluyen carbonato de 2-fluoroetilmetilo, carbonato de fluorometiletilo, carbonato de 2,2-difluoroetilmetilo, carbonato de 2-fluoroetilfluorometilo, carbonato de etildifluorometilo, carbonato de 2,2,2-trifluoroetilmetilo, carbonato de 2,2-difluoroetilfluorometilo, carbonato de 2-fluoroetildifluorometilo, carbonato de etiltrifluorometilo, carbonato de 2-cloroetilmetilo, carbonato de etilclorometilo, carbonato de 2,2-dicloroetilmetilo, carbonato de 2-cloroetilclorometilo, carbonato de etildiclorometilo, carbonato de 2,2,2-tricloroetilmetilo, carbonato de 2,2-dicloroetilclorometilo, carbonato de 2-cloroetildiclorometilo, y carbonato de etiltriclorometilo.

15 Los ejemplos de los derivados de carbonato de dietilo incluyen carbonato de etil-(2-fluoroetilo), carbonato de etil-(2,2-difluoroetilo), carbonato de bis(2-fluoroetilo), carbonato de etil-(2,2,2-trifluoroetilo), carbonato de 2,2-difluoroetil-2'-fluoroetilo, carbonato de bis(2,2-difluoroetilo), carbonato de 2,2,2-trifluoroetil-2'-fluoroetilo, carbonato de 2,2,2-trifluoroetil-2',2'-difluoroetilo, carbonato de bis(2,2,2-trifluoroetilo), carbonato de etil-(2-cloroetilo), carbonato de etil-(2,2-dicloroetilo), carbonato de bis(2-cloroetilo), carbonato de etil-(2,2,2-tricloroetilo), carbonato de 2,2-cloroetil-2'-cloroetilo, carbonato de bis(2,2-dicloroetilo), carbonato de 2,2,2-tricloroetil-2'-cloroetilo, carbonato de 2,2,2-tricloroetil-2',2'-dicloroetilo, y carbonato de bis(2,2,2-tricloroetilo).

20 Entre estos, se prefieren los carbonatos que tienen un átomo de flúor, son más preferidos los derivados de carbonato de etileno que tienen un átomo de flúor. En particular, el carbonato de fluoroetileno, el carbonato de 4-(fluorometil)-etileno, el carbonato de 4,4-difluoroetileno y el carbonato de 4,5-difluoroetileno pueden formar una capa protectora de interfaz estable y son utilizados de manera más adecuada.

4-1-3. Carbonato insaturado halogenado

25 Además, un carbonato que tiene tanto un enlace insaturado como un átomo de halógeno (arbitrariamente, este carbonato es referido simplemente como "carbonato insaturado halogenado") también se puede utilizar como carbonato específico. El carbonato insaturado halogenado no está particularmente limitado, y se puede utilizar un carbonato halogenado insaturado arbitrario siempre y cuando los efectos de la presente invención no se vean afectados seriamente.

40 Los ejemplos del carbonato halogenado insaturado incluyen derivados de carbonato de vinileno, derivados de carbonato de etileno sustituidos con un anillo aromático o un sustituyente que tiene un enlace carbono-carbono insaturado, derivados de carbonato de fenilo, derivados de carbonato de vinilo y derivados de carbonato de alilo.

45 Los ejemplos de los derivados de carbonato de vinileno incluyen carbonato fluorovinileno, carbonato de 4-fluoro-5-metilvinileno, carbonato de 4-fluoro-5-fenilvinileno, carbonato de 4-(trifluorometil)vinileno, carbonato de clorovinileno, carbonato de 4-cloro-5-metilvinileno, carbonato de 4-cloro-5-fenilvinileno, y carbonato de 4-(triclorometil)vinileno.

50 Los ejemplos de los derivados de carbonato de etileno sustituidos con un anillo aromático o un sustituyente que tiene un enlace insaturado carbono-carbono incluyen carbonato de 4-fluoro-4-viniletileno, carbonato de 4-fluoro-5-viniletileno, carbonato de 4,4-difluoro-4-viniletileno, carbonato de 4,5-difluoro-4-viniletileno, carbonato de 4-cloro-5-viniletileno, carbonato de 4,4-dicloro-4-viniletileno, carbonato de 4,5-dicloro-4-viniletileno, carbonato de 4-fluoro-4,5-diviniletileno, carbonato de 4,5-difluoro-4,5-diviniletileno, carbonato de 4-cloro-4,5-diviniletileno, carbonato de 4,5-dicloro-4,5-diviniletileno, carbonato de 4-fluoro-4-feniletileno, carbonato de 4-fluoro-5-feniletileno, carbonato de 4,4-difluoro-5-feniletileno, carbonato de 4,5-difluoro-4-feniletileno, carbonato de 4-cloro-4-feniletileno, carbonato de 4-cloro-5-feniletileno, carbonato de 4,4-dicloro-5-feniletileno, carbonato de 4,5-dicloro-4-feniletileno, carbonato de 4,5-difluoro-4,5-difeniletileno y carbonato de 4,5-dicloro-4,5-difeniletileno.

55 Los ejemplos de los derivados de carbonato de fenilo incluyen carbonato de fluorometilfenilo, carbonato de 2-fluoroetilfenilo, carbonato de 2,2-difluoroetilfenilo, carbonato de 2,2,2-trifluoroetilfenilo, carbonato de clorometilfenilo, carbonato de 2-cloroetilfenilo, carbonato de 2,2-dicloroetilfenilo, y carbonato de 2,2,2-tricloroetilfenilo.

60 Los ejemplos de los derivados de carbonato de vinilo incluyen carbonato de fluorometilvinilo, carbonato de 2-fluoroetilvinilo, carbonato de 2,2-difluoroetilvinilo, carbonato de 2,2,2-trifluoroetilvinilo, carbonato de clorometilvinilo, carbonato de 2-cloroetilvinilo, carbonato de 2,2-dicloroetilvinilo, y carbonato de 2,2,2-tricloroetilvinilo.

Los ejemplos de los derivados de carbonato de alilo incluyen carbonato de fluorometilalilo, carbonato de 2-fluoroetilalilo, carbonato de 2,2-difluoroetilalilo, carbonato de 2,2,2-trifluoroetilalilo, carbonato de clorometilalilo, carbonato de 2-cloroetilalilo, carbonato de 2,2-dicloroetilalilo, y carbonato de 2,2,2-tricloroetilalilo.

- 5 El carbonato específico es preferiblemente carbonato de vinileno, carbonato de viniletileno, carbonato de fluoroetileno o carbonato de 4,5-difluoroetileno, que son un carbonato capaz de producir un efecto importante cuando se utiliza solo. Es más preferido un uso combinado de dos o más de estos carbonatos.

4-2. Otros aditivos

- 10 Los ejemplos del aditivo distinto del carbonato específico incluyen un inhibidor de sobrecarga y un agente auxiliar para la mejora de las características de retención de la capacidad y de ciclo después del almacenamiento a alta temperatura.

15 4-2-1. Inhibidor de sobrecarga

- Los ejemplos del inhibidor de sobrecarga incluyen compuestos aromáticos tales como toluenos, p. ej., tolueno y xileno; bifenilos no sustituidos o sustituidos con alquilo, p. ej., bifenilo, 2-metilbifenilo, 3-metilbifenilo, y 4-metilbifenilo; terfenilos no sustituidos o sustituidos con alquilo, p. ej., o-terfenilo, m-terfenilo y p-terfenilo; derivador de terpenilo no sustituidos o sustituidos con alquilo parcialmente hidrogenados; cicloalquilbencenos, p. ej., ciclopentilbenceno y ciclohexilbenceno; alquilbencenos que tienen un carbono terciario unido directamente al anillo de benceno, p. ej., cumeno, 1, 3-diisopropilbenceno y 1,4-diisopropilbenceno; alquilbencenos que tienen un carbono cuaternario unido directamente al anillo de benceno, p. ej., terc-butilbenceno, terc-amilbenceno y terc-hexilbenceno; y compuestos aromáticos con un átomo de oxígeno, p. ej., éter de difenilo y dibenzofurano.

- 25 Otros ejemplos del inhibidor de sobrecarga incluyen productos parcialmente fluorados de los compuestos aromáticos anteriormente, tales como fluorobenceno, fluorotolueno, benzotrifluoruro, 2-fluorobifenilo, o-ciclohexilfluorobenceno y p-ciclohexilfluorobenceno; y compuestos de anisol que contienen flúor tales como 2,4-difluoroanisol, 2,5-difluoroanisol y 1,6-difluoroanisol.

- 30 Se puede usar solo uno de estos inhibidores de la sobrecarga, o dos o más de los mismos se pueden utilizar en cualquier combinación. En el caso de la utilización de éstos en una combinación arbitraria, los compuestos clasificados en el mismo derivado se pueden utilizar combinados, o los compuestos clasificados en diferentes derivados se pueden utilizar combinados.

- 35 En el caso de combinar un inhibidor de la sobrecarga, el inhibidor de la sobrecarga se puede mezclar en una cantidad arbitraria, siempre y cuando los efectos de la presente invención no se vean afectados seriamente, pero basándose en toda la solución electrolítica no acuosa, el límite inferior es preferiblemente de 0,1% en masa o más, y el límite superior es preferiblemente de 10% en masa o menos.

- 40 Se prefiere la combinación de un inhibidor de sobrecarga, porque la seguridad de la batería secundaria electrolítica no acuosa se mejora incluso cuando se sobrecarga debido a, por ejemplo, un uso erróneo o un fallo en el funcionamiento normal de un circuito de protección de sobrecarga, tal como una anomalía de un cargador.

45 4-2-2. Agente auxiliar

- Los ejemplos del agente auxiliar para la mejora de las características de retención de la capacidad y de ciclo después del almacenamiento a alta temperatura incluyen un anhídrido de ácido dicarboxílico tal como ácido succínico, ácido maleico y ácido ftálico; un compuesto de carbonato distinto de los que quedan bajo el carbonato específico, tales como carbonato de eritritano y carbonato de espiro-bis-dimetileno; un compuesto que contiene azufre, por ejemplo, un sulfito cíclico tal como sulfito de etileno, un éster de ácido sulfónico cíclico tal como 1,3-propanosultona, 1,4-butanosultona, 1,3-propenosultona y 1,4-butenesultona, un éster de ácido sulfónico de cadena tal como metanosulfonato de metilo y busulfán, una sulfona cíclica tal como sulfolano y sulfoleno, una sulfona de cadena tal como dimetilsulfona, difenilsulfona y metilfenilsulfona, sulfuros tales como disulfuro de dibutilo, disulfuro de dicitohexilo y monosulfuro de tetrametiltiuram, y sulfonamidas tales como N,N-dimetilmetanosulfonamida y N,N-dietilmetanosulfonamida; un compuesto que contiene nitrógeno tal como 1-metil-2-pirrolidinona, 1-metil-2-piperidona, 3-metil-2-oxazolidinona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, N-metilsuccinimida, malononitrilo, succinonitrilo, adiponitrilo, pimelonitrilo, dodecanedinitrilo y lauronitrilo; un compuesto de hidrocarbonado tal como heptano, octano y cicloheptano; y un compuesto aromático que contiene flúor tal como fluorobenceno, difluorobenceno y benzotrifluoruro.

[Batería secundaria electrolítica no acuosa]

La batería secundaria electrolítica no acuosa descrita en la presenta memoria se compone de un electrodo positivo,

un electrodo negativo capaz de ocluir y liberar un ion, y la solución electrolítica no acuosa.

1. Configuración de la batería

5 La configuración de la batería secundaria electrolítica no acuosa descrita en la presente memoria, aparte de la solución electrolítica no acuosa, es la misma que la de la batería secundaria electrolítica no acuosa conocida. Por lo general, la batería tiene una configuración en la que un electrodo positivo y un electrodo negativo se apilan a través de una película porosa (separador) impregnada con una solución electrolítica no acuosa y estos elementos se alojan en una caja (carcasa de alojamiento). La forma de la batería secundaria electrolítica no acuosa no está particularmente limitada, y sus ejemplos incluyen una forma cilíndrica, una forma prismática, una forma laminada, una forma de la moneda y una forma grande.

2. Solución electrolítica no acuosa

15 En cuanto a la solución electrolítica no acuosa, se utiliza la solución electrolítica no acuosa descrita anteriormente. Por lo demás, se puede utilizar otra solución electrolítica no acuosa mezclándola con la solución electrolítica no acuosa descrita en la presente memoria en el intervalo que no se desvíe del significado de la presente invención.

3. Electrodo negativo

20 3-1. Material Activo del Electrodo negativo

El material activo del electrodo negativo no está particularmente limitado siempre y cuando sea un material capaz de ocluir/liberar electroquímicamente un ion. Los ejemplos de los mismos incluyen un material carbonoso, un material de aleación y un material de óxido de metal compuesto que contiene litio.

3-1-1. Material carbonoso

30 El material carbonoso no está particularmente limitado, pero en vista de un buen equilibrio entre la capacidad irreversible inicial y las características de carga/descarga a alta densidad de corriente, es preferiblemente un material carbonoso seleccionado de entre los siguientes (1) a (4):

(1) grafito natural,

35 (2) una sustancia carbonosa o un material carbonoso artificiales obtenidos tratando con calor la sustancia carbonosa artificial de 400 a 3200°C una vez o más veces,

(3) un material carbonoso que constituye una capa de material activo del electrodo negativo que se compone de al menos dos o más sustancias carbonosas que difieren en la cristalinidad y/o tiene una interfaz donde esas sustancias carbonosas que difieren en la cristalinidad están en contacto entre sí, y

40 (4) un material carbonoso que constituye una capa de material activo del electrodo negativo que se compone de al menos dos o más sustancias carbonosas que difieren en la orientación y/o tiene una interfaz donde esas sustancias carbonosas que difieren en la orientación están en contacto entre sí.

Uno de estos materiales carbonosos de (1) a (4) se puede utilizar solo, o dos o más de los mismos se pueden utilizar en cualquier combinación en una razón arbitraria.

45 Los ejemplos de la sustancia carbonosa artificial y la sustancia grafitica artificial en el apartado (2) anterior incluyen grafito natural, coque de carbón, coque de petróleo, brea de hulla, brea de petróleo, una sustancia obtenida mediante la oxidación de tales breas, coque de aguja, coque de brea, un material de carbono obtenido por grafitación parcial de tales coques, un producto de pirólisis de un material orgánico, tal como negro de horno, negro de acetileno y fibra de carbono derivada de brea, un material orgánico carbonizable, un producto de carbonización de los mismos, una solución obtenida disolviendo un material orgánico carbonizable en un disolvente orgánico de bajo peso molecular tal como benceno, tolueno, xileno, quinolina y n-hexano, y un producto de carbonización de los mismos.

55 Los ejemplos del material orgánico carbonizable incluyen una brea de alquitrán de hulla que oscilan de brea blanda a brea dura, un aceite pesado derivado del carbón tal como aceite licuado mediante carbonización, aceite pesado destilado por ejemplo de residuo atmosférico y residuo de vacío, y un aceite pesado de petróleo craqueado, tal como el alquitrán de etileno que se produce como un subproducto en el craqueo térmico de petróleo crudo o nafta; un hidrocarburo aromático tal como acenafileno, decaciclono, antraceno y fenantreno; un compuesto heterocíclico que contiene átomos de nitrógeno, tal como fenazina y acridina; un compuesto heterocíclico que contiene átomos de azufre tal como tiofeno y bitiofeno; un compuesto de polifenileno tal como bifenilo y terfenilo; poli(cloruro de vinilo), poli(alcohol vinílico), polivinilbutiral y productos insolubilizados de los mismos; un polímero orgánico que contiene nitrógeno tal como poli(acrilonitrilo) y polipirrol; un polímero orgánico que contiene azufre tal como politiofeno y poliestireno; un polímero natural tal como celulosa, lignina, manano, ácido poligalacturónico, quitosano y

polisacáridos tipificados por sacarosa; una resina termoplástica tal como poli(sulfuro de fenileno) y poli(óxido de fenileno); y una resina termoendurecible tal como una resina de alcohol furfurílico, una resina de fenol-formaldehído y una resina de imida.

- 5 Con respecto a las propiedades de material carbonoso, el electrodo negativo que contiene el material carbonoso, el método de formación de electrodo, el colector de corriente y la batería secundaria electrolítica no acuosa, se prefiere que cumpla uno cualquiera de los apartados (1) a (21) siguientes o satisfaga una pluralidad de estos apartados al mismo tiempo.

10 (1) Parámetro de rayos X

El valor d (distancia interplanar) entre los planos de la red (002) del material carbonoso tal como se determina mediante difracción de rayos X de acuerdo con el método por el Gakushin (The Japan Society for the Promotion of Science) es preferiblemente de 0,335 nm o más, y es preferiblemente de 0,360 nm o menos, más preferiblemente de 0,350 nm o menos, aún más preferiblemente de 0,345 nm o menos. Asimismo, el tamaño de los cristalitas (L_c) tal como se determina mediante difracción de rayos X de acuerdo con el método Gakushin es preferiblemente de 1,0 nm o más, más preferiblemente de 1,5 nm o más, aún más preferiblemente de 2 nm o más.

20 En el material carbonoso obtenido mediante el revestimiento de la superficie de grafito con carbono amorfo, se prefiere que el material del núcleo sea un grafito cuyo valor d entre los planos de la red (002) en la difracción de rayos X sea de 0,335-0,338 nm, un material carbonoso cuyo valor d entre los planos de la red (002) en la difracción de rayos X sea más grande que el del material del núcleo unido a la superficie del material de núcleo, y la proporción en masa entre el material del núcleo y el material carbonoso cuyo valor d de los planos de la red (002) en la difracción de rayos X es más grande que el material del núcleo es de 99:1 a 80:20. Cuando se utiliza este material, se puede producir un electrodo negativo que tiene una gran capacidad y es menos susceptible de reaccionar con la solución electrolítica.

(2) Contenido de ceniza

30 El contenido de ceniza del material carbonoso es preferiblemente de 1% en masa o menos, más preferiblemente de 0,5% en masa o menos, aún más preferiblemente de 0,1% en masa o menos, en base a toda la masa del material carbonoso, y es preferiblemente de 1 ppm o más.

(3) Diámetro volumétrico de partícula medio

35 En cuanto al diámetro volumétrico de partícula medio del material carbonoso, el diámetro de partícula medio (diámetro medio) en base al volumen tal como se determina por el método de difracción/dispersión láser es preferiblemente de 1 μm o más, más preferiblemente de 3 μm o más, aún más preferiblemente de 5 μm o más, adicionalmente aún más preferiblemente de 7 μm o más, y es preferiblemente de 100 μm o menos, más preferiblemente de 50 μm o menos, aún más preferiblemente de 40 μm o menos, adicionalmente aún más preferiblemente de 30 μm o menos, incluso adicionalmente aún más preferiblemente de 25 μm o menos.

(4) Valor R de Raman, anchura del valor medio de Raman

45 El valor R de Raman del material carbonoso, en términos del valor medido por la espectroscopia de Raman por láser de iones de argón, es preferiblemente de 0,01 o más, más preferiblemente de 0,03 o más, aún más preferiblemente de 0,1 o más, y es preferiblemente de 1,5 o menos, más preferiblemente de 1,2 o menos, aún más preferiblemente de 1 o menos, adicionalmente aún más preferiblemente de 0,5 o menos.

50 La anchura del valor medio de Raman alrededor de 1,580 cm^{-1} del material carbonoso no está particularmente limitada pero es generalmente de 10 cm^{-1} o más, preferiblemente de 15 cm^{-1} o más, y es por lo general de 100 cm^{-1} o menos, preferiblemente de 80 cm^{-1} o menos, más preferiblemente de 60 cm^{-1} o menos, aún más preferiblemente de 40 cm^{-1} o menos.

55 (5) Área de superficie específica BET

El área de superficie específica BET del material carbonoso, en términos del valor de área de superficie específica medida por el método BET, es preferiblemente de 0,1 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ o más, más preferiblemente de 0,7 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ o más, aún más preferiblemente de 1,0 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ o más, adicionalmente aún más preferiblemente de 1,5 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ o más, y es preferiblemente de 100 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ o menos, más preferiblemente de 25 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ o menos, aún más preferiblemente de 15 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ o menos, adicionalmente aún más preferiblemente de 10 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ o menos.

(6) Distribución del tamaño de poro

5 La distribución del tamaño de poro del material carbonoso se calcula mediante la medición de la cantidad de intrusión de mercurio. La distribución del tamaño de poro del material carbonoso donde se determina que los huecos en la partícula de material carbonoso, la falta de uniformidad debida a las etapas en la superficie de la partícula, y los poros debidos al contacto superficial o similares entre las partículas corresponden a poros que tienen un diámetro de 0,01 a 1 μm cuando se mide por medio de porosimetría de mercurio (intrusión de mercurio), es preferiblemente de 0,01 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ o más, más preferiblemente de 0,05 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ o más, aún más preferiblemente de 0,1 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ o más, y es preferiblemente de 0,6 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ o menos, más preferiblemente de 0,4 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ o menos, aún más preferiblemente de 0,3 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ o menos.

10 Si la distribución del tamaño de poro excede este rango, a veces se requiere una gran cantidad de un aglutinante en la formación de la placa de electrodo, mientras que si es menor que el intervalo anterior, las características de carga/descarga a alta densidad de corriente pueden deteriorarse y no se obtiene en algunos casos el efecto de mitigación de la expansión y la contracción del electrodo durante la carga/descarga.

15 El volumen total de poros correspondiente a un poro que tiene un diámetro de 0,01 a 100 μm como se determina por medio de porosimetría de mercurio (intrusión de mercurio) es preferiblemente de 0,1 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ o más, más preferiblemente de 0,25 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ o más, aún más preferiblemente de 0,4 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ o más, y es preferiblemente de 10 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ o menos, más preferiblemente de 5 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ o menos, aún más preferiblemente de 2 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ o menos.

20 Si el volumen total de poro excede este intervalo, a veces se requiere una gran cantidad de un aglutinante en la formación de la placa de electrodo, mientras que si es menor que el intervalo anterior, puede no obtenerse el efecto de dispersión de un espesante o un aglutinante en la formación de la placa de electrodo.

25 El tamaño medio de poro es preferiblemente de 0,05 μm o más, más preferiblemente de 0,1 μm o más, aún más preferiblemente de 0,5 μm o más, y es, preferiblemente, de 50 μm o menos, más preferiblemente de 20 μm o menos, aún más preferiblemente de 10 μm o menos.

30 Si el tamaño medio de poro excede este intervalo, a veces se requiere una gran cantidad de un aglutinante, mientras que si es menor que el intervalo anterior, pueden deteriorarse las características de carga/descarga a alta densidad de corriente.

(7) Circularidad

35 Cuando se mide la circularidad como la esfericidad del material carbonoso, la circularidad cae preferiblemente dentro del intervalo siguiente. La circularidad se define por "circularidad = (perímetro de un círculo equivalente que tiene la misma área que la de la forma de la partícula proyectada)/(perímetro real de la forma de la partícula proyectada)", y el material carbonoso es una esfera teórica cuando la circularidad es 1.

40 La circularidad de la partícula de material carbonoso que tiene un diámetro de partícula de 3 a 40 μm es preferiblemente muy próxima a 1. La circularidad de la partícula es preferiblemente de 0,1 o más, más preferiblemente de 0,5 o más, aún más preferiblemente de 0,8 o más, adicionalmente aún más preferiblemente de 0,85 o más, incluso adicionalmente aún más preferiblemente de 0,9 o más.

(8) Densidad real

45 La densidad real del material carbonoso es preferiblemente de 1,4 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ o más, más preferiblemente de 1,6 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ o más, aún más preferiblemente de 1,8 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ o más, adicionalmente aún más preferiblemente de 2,0 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ o más, y es preferiblemente de 2,26 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ o menos.

(9) Densidad aparente

50 La densidad aparente del material carbonoso es preferiblemente de 0,1 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ o más, más preferiblemente de 0,5 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ o más, aún más preferiblemente de 0,7 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ o más, adicionalmente aún más preferiblemente de 1 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ o más, y es preferiblemente de 2 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ o menos, más preferiblemente de 1,8 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ o menos, aún más preferiblemente de 1,6 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ o menos.

60 En la medición de la densidad aparente, se hace pasar una muestra a través de un tamiz que tiene un tamaño de apertura de 300 μm y se deja caer en una celda de golpeteo de 20 cm^3 y después de llenar la celda con la muestra hasta la cara superior, se lleva a cabo el golpeteo con una longitud de carrera de 10 mm 1.000 veces mediante el uso de un aparato de medición de la densidad del polvo (por ejemplo, Tap Denser fabricado por Seishin Enterprise Co., Ltd.). A partir de este volumen y la masa de la muestra, se calcula la densidad aparente. La densidad aparente por medio de esta medición se define como la densidad aparente del material carbonoso en la presente invención.

(10) Razón de Orientación

La razón de orientación del material carbonoso es preferiblemente de 0,005 o más, más preferiblemente de 0,01 o más, aún más preferiblemente de 0,015 o más, y es preferiblemente de 0,67 o menos.

(11) Razón de aspecto

5 La razón de aspecto del material carbonoso es preferiblemente de 1 o más y es preferiblemente de 10 o menos, más preferiblemente de 8 o menos, aún más preferiblemente de 5 o menos. Si la razón de aspecto excede este intervalo, se pueden producir rayas en la formación de placa de electrodo o puede no obtenerse una superficie de revestimiento uniforme, dando lugar al deterioro de las características de carga/descarga a alta densidad de corriente. Por lo demás, el límite inferior del intervalo anterior es un límite inferior teórico de la razón de aspecto de los materiales carbonosos.

(12) Sub-mezcla de materiales

15 Sub-mezcla de materiales significa que dos o más tipos de materiales carbonosos que difieren en sus propiedades están contenidos en al menos uno cualquiera del electrodo negativo y el material activo del electrodo negativo. El término "propiedad", según se utiliza en la presente memoria, indica una o más propiedades seleccionadas del grupo que consiste en el parámetro difracción de rayos X, el diámetro medio, la razón de aspecto, el área de superficie específica BET, la razón de orientación, el valor R de Raman, la densidad aparente, la densidad real, la distribución de poro, la circularidad, y el contenido de cenizas.

20 Los ejemplos preferidos de la sub-mezcla de materiales incluyen una mezcla donde la distribución del tamaño de partícula basado en volumen no es simétrica con respecto al diámetro medio, una mezcla donde están contenidos dos o más tipos de materiales carbonosos que difieren en el valor R de Raman, y una mezcla donde los materiales carbonosos difieren en el parámetro de difracción de rayos X.

25 Como ejemplo del efecto de la sub-mezcla de materiales, la resistencia eléctrica se puede reducir incorporando, como material eléctricamente conductor, un material carbonoso, por ejemplo, un grafito tal como grafito natural y grafito artificial o un carbono amorfo tal como negro de humo (p. ej., negro de acetileno) y coque de aguja.

30 En caso de mezclar un material conductor de la electricidad como sub-mezcla de materiales, se pueden mezclar solo una clase de un material conductor de la electricidad, o dos o más tipos de materiales conductores de la electricidad en cualquier combinación en una razón arbitraria. La razón de mezcla del material conductor de la electricidad con respecto al material carbonoso es preferiblemente de 0,1% en masa o más, más preferiblemente de 0,5% en masa o más, aún más preferiblemente de 0,6% en masa o más, y es preferiblemente de 45% en masa o menos, más preferiblemente de 40 % en masa o menos.

35 Si la razón de mezcla del material conductor de la electricidad con respecto al material carbonoso es inferior a este intervalo, a veces es difícil de obtener el efecto de mejora de la conductividad eléctrica, mientras que si supera el intervalo anterior, se puede provocar un aumento de la capacidad irreversible inicial.

(13) Producción del Electrodo

45 El electrodo se puede producir mediante el uso de cualquier método conocido, siempre y cuando los efectos de la presente invención no se vean afectados seriamente. Por ejemplo, se añaden un aglutinante, un disolvente y, si se desea, un espesante, un material conductor de la electricidad, un material de carga y similares a un material activo del electrodo negativo para formar una suspensión, y la suspensión se aplica como revestimiento sobre un colector de corriente, se seca y se a continuación, se presiona, mediante lo cual se puede formar el electrodo.

50 En la producción de la batería secundaria no acuosa, el espesor de la capa de material activo del electrodo negativo por superficie inmediatamente antes de la etapa de inyección de una solución electrolítica no acuosa es preferiblemente de 15 μm o más, más preferiblemente de 20 μm o más, aún más preferiblemente de 30 μm o más, y es preferiblemente de 150 μm o menos, más preferiblemente de 120 μm o menos, aún más preferiblemente de 100 μm o menos.

55 Esto es debido a que si el espesor del material activo del electrodo negativo excede este intervalo, la solución electrolítica no acuosa difícilmente puede penetrar en la vecindad de la interfaz del colector de corriente y pueden disminuir las características de carga/descarga a alta densidad de corriente, mientras que si el espesor es menor que el intervalo anterior, aumenta la razón en volumen del colector de corriente con respecto al material activo del electrodo negativo y a veces disminuye la capacidad de la batería. El material activo del electrodo negativo se puede laminar para fabricar un electrodo en lámina o se puede formar por compresión para fabricar un electrodo de pastilla.

(14) Colector de corriente

En cuanto al colector de corriente en el que se aloja el material activo del electrodo negativo, se puede utilizar de manera arbitraria un colector de corriente conocido. Los ejemplos del colector de corriente para el electrodo negativo incluyen un material metálico tal como cobre, níquel, acero inoxidable y acero niquelado. Entre estos, se prefiere el cobre en vista de la fácil procesabilidad y del coste.

5 En el caso en el que el colector de corriente es un material de metal, los ejemplos de la forma del colector de corriente incluyen lámina de metal, cilindro de metal, bobina de metal, placa de metal, película de metal delgada, metal expandido, metal perforado y espuma de metal. Entre estos, se prefiere una película de metal delgada, es más preferida una lámina de cobre, y son aún más preferidas una lámina de cobre laminado producida por medio del procedimiento de laminado y una lámina de cobre electrolítico producida por el procedimiento electrolítico. Se pueden utilizar como colector de corriente tanto una lámina de cobre laminado por medio del procedimiento de laminación como una lámina de cobre electrolítico por medio del procedimiento electrolítico.

15 En caso de que el espesor de una lámina de cobre sea menor de 25 μm , se puede utilizar una aleación de cobre (p. ej., bronce fosforoso, titanio-cobre, aleación de Corson, aleación de Cu-Cr-Zr) que tiene una mayor resistencia que el cobre puro.

20 En el colector de corriente formado de una lámina de cobre producida por procedimiento de laminación, los cristales de cobre están orientados en la dirección de laminación. Por lo tanto, apenas se produce agrietamiento incluso cuando el electrodo negativo está firmemente enrollado o enrollado en un ángulo agudo, y este colector de corriente se puede utilizar adecuadamente en una pequeña batería cilíndrica.

25 Se obtiene la lámina de cobre electrolítico, por ejemplo, sumergiendo un tambor elaborado de metal en una solución electrolítica no acuosa que tiene disueltos en la misma iones de cobre, haciendo fluir una corriente mientras se hace girar el tambor para depositar cobre sobre la superficie del tambor, y separando el cobre. El cobre también se puede depositar sobre la superficie de la lámina de cobre laminado por medio de un procedimiento electrolítico. Una superficie o ambas superficies de la lámina de cobre se pueden someter a un tratamiento para conferir rugosidad a la superficie o un tratamiento de superficie (p. ej., un tratamiento con cromato hasta un espesor de aproximadamente varios nm a 1 μm o un tratamiento de imprimación tal como Ti).

30 (15) Razón de espesor entre colector de corriente y la capa de material activo del electrodo negativo

35 La razón de espesor entre el colector de corriente y la capa de material activo del electrodo negativo no está particularmente limitada, pero el valor de "(espesor de la capa de material activo del electrodo negativo en una superficie inmediatamente antes de la etapa de inyección de la solución electrolítica no acuosa)/(espesor del colector de corriente)" es preferiblemente de 150 o menos, más preferiblemente de 20 o menos, aún más preferiblemente de 10 o menos, y es preferiblemente de 0,1 o más, más preferiblemente de 0,4 o más, aún más preferiblemente de 1 o más.

40 Si la razón de espesor entre el colector de corriente y la capa de material activo del electrodo negativo excede este intervalo, el colector de corriente a veces muestra un comportamiento exotérmico debido al calor Joule durante la carga/descarga a alta densidad de corriente, mientras que si la razón de espesor es menor que el intervalo anterior, la razón en volumen del colector de corriente con respecto al material activo del electrodo negativo aumenta y puede disminuir la capacidad de la batería.

45 (16) Densidad del electrodo

50 La estructura de electrodo en la formación del electrodo del material activo del electrodo negativo no está particularmente limitada, y la densidad del material activo del electrodo negativo presente en el colector de corriente es preferiblemente de 1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o más, más preferiblemente de 1,2 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o más, aún más preferiblemente de 1,3 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o más, y es preferiblemente de 2 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o menos, más preferiblemente de 1,9 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o menos, aún más preferiblemente de 1,8 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o menos, adicionalmente aún más preferiblemente de 1,7 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o menos.

55 Si la densidad del material activo del electrodo negativo presente en el colector de corriente excede este intervalo, la partículas de material activo del electrodo de negativo se puede romper y esto puede causar un aumento de la capacidad irreversible inicial o conducir a un deterioro de las características de carga/descarga a alta densidad de corriente debido a la reducida penetración de la solución electrolítica no acuosa a la proximidad del interfaz de material activo del colector de corriente/electrodo negativo, mientras que si la densidad es menor que el intervalo anterior, la conductividad eléctrica entre los materiales activos del electrodo negativo puede disminuir y puede aumentar la resistencia de la batería, dando lugar a la reducción en la capacidad por unidad de volumen.

60 (17) Aglutinante

El aglutinante para la unión de materiales activos del electrodo negativo no está particularmente limitado siempre

que sea un material estable frente a la solución electrolítica no acuosa y al disolvente utilizado en la producción del electrodo.

5 Los ejemplos del aglutinante incluyen un polímero a base de resina tal como polietileno, polipropileno, tereftalato de polietileno, poli(metacrilato de metilo), poliamida aromática, celulosa y nitrocelulosa; un polímero elastomérico tal como SBR (caucho de estireno-butadieno), caucho de isopreno, caucho de butadieno, caucho fluorado, NBR (caucho de acrilonitrilo-butadieno) y caucho de etileno-propileno; un copolímero en bloque de estireno-butadieno-estireno y un producto de hidrogenación del mismo; un polímero elastomérico termoplástico tal como EPDM (terpolímero de etileno-propileno-dieno), copolímero estireno-etileno-butadieno-estireno, copolímero en bloque de estireno-isopreno-estireno y producto de hidrogenación del mismo; un polímero resinoso blando tal como 1,2-polibutadieno sindiotáctico, poli(acetato de vinilo), copolímero de etileno-acetato de vinilo y copolímero de propileno- α -olefina; un fluoropolímero, tal como poli(fluoruro de vinilideno), politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno) fluorado y copolímero de politetrafluoroetileno-etileno; y una composición de polímero conductor iónico de un ion de metal alcalino (en particular, de iones de litio). Uno de estos aglutinantes se puede utilizar solo, o dos o más de los mismos se pueden utilizar en cualquier combinación en una razón arbitraria.

20 La clase del disolvente para formar una suspensión no está particularmente limitada, siempre y cuando sea capaz de disolver o dispersar el material activo del electrodo negativo y un aglutinante así como un espesante y un material conductor de la electricidad que se utilizan, si se desea, y se pueden utilizar un disolvente acuoso o un disolvente orgánico.

25 La razón del aglutinante con respecto al material activo del electrodo negativo es preferiblemente de 0,1% en masa o más, más preferiblemente de 0,5% en masa o más, aún más preferiblemente de 0,6% en masa o más, y es preferiblemente de 20% en masa o menos, más preferiblemente de 15% en masa o menos, aún más preferiblemente de 10% en masa o menos, adicionalmente aún más preferiblemente de 8% en masa o menos.

30 Si la razón del aglutinante con respecto al material activo del electrodo negativo excede este intervalo, puede aumentar la proporción del aglutinante que no contribuye a la capacidad de la batería en la cantidad de aglutinante produciendo una disminución de la capacidad de la batería, mientras que si la razón es menor que el intervalo anterior, a veces se produce la reducción de la fuerza del electrodo negativo.

35 En particular, cuando está contenido como un componente principal un polímero elastomérico tipificado por SBR, la razón del aglutinante con respecto al material activo del electrodo negativo es preferiblemente de 0,1% en masa o más, más preferiblemente de 0,5% en masa o más, aún más preferiblemente de 0,6% en masa o más, y es preferiblemente de 5% en masa o menos, más preferiblemente de 3% en masa o menos, aún más preferiblemente de 2% en masa o menos.

40 En el caso en el que está contenido como un componente principal un fluoropolímero tipificado por poli(fluoruro de vinilideno), la razón del aglutinante con respecto al material activo del electrodo negativo es preferiblemente de 1% en masa o más, más preferiblemente de 2% en masa o más, aún más preferiblemente de 3% en masa o más, y es preferiblemente de 15% en masa o menos, más preferiblemente de 10% en masa o menos, aún más preferiblemente de 8% en masa o menos.

45 Se utiliza generalmente un espesante para el control de la viscosidad de la suspensión. El espesante no está particularmente limitado, y sus ejemplos incluyen carboximetilcelulosa, metilcelulosa, hidroximetilcelulosa, etilcelulosa, poli(alcohol vinílico), almidón oxidado, almidón fosfatado, caseína, y sales de los mismos. Uno de estos espesantes se puede utilizar solo, o dos o más de los mismos se pueden utilizar en cualquier combinación en una razón arbitraria.

50 En caso de utilizar un espesante, la proporción del espesante con respecto al material activo del electrodo negativo es preferiblemente de 0,1% en masa o más, más preferiblemente de 0,5% en masa o más, aún más preferiblemente de 0,6% en masa o más, y es preferiblemente de 5% en masa o menos, más preferiblemente de 3% en masa o menos, aún más preferiblemente de 2% en masa o menos.

55 Si la proporción del espesante con respecto al material activo del electrodo negativo es menor que este intervalo, la capacidad de revestimiento puede verse afectada de manera significativa, mientras que si la proporción supera el intervalo anterior, la proporción del material activo del electrodo negativo que ocupa la capa de material activo del electrodo negativo disminuye y esto puede causar un problema de reducción en la capacidad de la batería o conducir a un aumento en la resistencia entre materiales activos de electrodo negativo.

60 (18) Razón de orientación de la placa de electrodo

La razón de orientación de placa de electrodo es preferiblemente de 0,001 o más, más preferiblemente de 0,005 o más, aún más preferiblemente de 0,01 o más, y es preferiblemente de 0,67 o menos. Si la razón de orientación de la placa de electrodo es menor que el intervalo anterior, las características de carga/descarga a alta densidad puede

disminuir. Por lo demás, el límite superior del intervalo descrito anteriormente es un límite superior teórico de la razón de orientación de placa de electrodo de materiales carbonosos.

(19) Impedancia

5 La resistencia del electrodo negativo cuando la batería se carga a 60% de la capacidad nominal del estado de descarga es preferiblemente de 100 Ω o menos, más preferiblemente de 50 Ω o menos, aún más preferiblemente de 20 Ω o menos. Asimismo, la capacidad de la doble capa del electrodo negativo cuando la batería se carga a 60% de la capacidad nominal del estado de descarga es preferiblemente de 1×10^{-6} F o más, más preferiblemente de 1×10^{-5} o más, aún más preferiblemente de 1×10^{-4} F. Esto es debido a que cuando se utiliza un electrodo negativo dentro de los intervalos anteriores, se obtienen ventajosamente buenas características de potencia.

(20) Área de la placa de electrodo negativo

15 El área de la placa de electrodo negativo no está particularmente limitada, pero la placa de electrodo negativo está preferiblemente diseñada para que sea ligeramente más grande que la placa opuesta de electrodo positivo de manera que no se permite que la placa de electrodo positivo sobresalga hacia fuera desde la placa de electrodo negativo. En vista del ciclo de vida después de repetidas cargas y descargas, o desde el punto de vista de la supresión del deterioro debido al almacenamiento a alta temperatura, el área del electrodo negativo está preferiblemente lo más cerca posible a la del electrodo positivo, debido a que la proporción del electrodo que trabaja de manera más uniforme y efectiva se incrementa y las características mejoran con ello. Particularmente, en uso en una gran corriente, es importante el diseño del área del electrodo.

(21) Espesor de la placa de electrodo negativo

25 El espesor de la placa de electrodo negativo se diseña en combinación con la placa de electrodo positivo utilizad y no está particularmente limitado, pero el espesor de la capa de mezcla excluyendo el espesor de la lámina de metal del núcleo es, preferiblemente, de 15 μm o más, más preferiblemente de 20 μm o más, aún más preferiblemente de 30 μm o más, y es preferiblemente de 150 μm o menos, más preferiblemente de 120 μm o menos, aún más preferiblemente de 100 μm o menos.

3-3-2. Material con una base de aleación

35 El material con una base de aleación no está particularmente limitado siempre que pueda ocluir y liberar litio, e incluye, por ejemplo, un metal elemental o una aleación capaz de formar aleación de litio, y un compuesto del mismo, tal como óxido, carburo, nitruro, siliciuro, sulfuro y fosfuro. Los ejemplos del compuesto metálico incluyen compuestos que contienen un metal tal como plata (Ag), aluminio (Al), bario (Ba), bismuto (Bi), cobre (Cu), galio (Ga), germanio (Ge), indio (In), níquel (Ni), fósforo (P), plomo (Pb), antimonio (Sb), silicio (Si), estaño (Sn), estroncio (Sr) y/o zinc (Zn).

40 Por encima de todo, se prefiere un metal elemental o una aleación capaz de formar una aleación de litio, es más preferido un material que contiene un metal o semimetal (es decir, excluyendo de carbono), perteneciente al Grupo 13 o Grupo 14, y un metal elemental de aluminio (Al), silicio (Si) o estaño (Sn), (en lo sucesivo, estos elementos son a veces referidos simplemente como "elemento metálico específico"), son aún más preferidos una aleación que contiene un tal metal, y un compuesto del elemento metálico específico. Uno de ellos se puede utilizar solo, o dos o más de los mismos se pueden utilizar en cualquier combinación en una razón arbitraria.

50 Los ejemplos del material activo del electrodo negativo que contiene al menos un miembro seleccionado entre los elementos metálicos específicos incluyen: un metal elemental de cualquier tipo de un elemento metálico específico; una aleación compuesta de dos o más tipos de elementos metálicos específicos; una aleación compuesta de una clase o de dos o más tipos de elementos metálicos específicos y una clase o dos o más clases de otros elementos metálicos; un compuesto que contiene una clase o de dos o más clases de elementos metálicos específicos, y un compuesto de material compuesto tal como óxido, carburo, nitruro, siliciuro, sulfuro y fosfuro del compuesto anterior. Al utilizar el metal elemental, aleación o compuesto metálico como el material activo del electrodo negativo, se puede aumentar la capacidad de la batería.

60 Asimismo, los ejemplos específicos incluyen un compuesto en el que el compuesto de material compuesto anterior está unido de manera complicada a un metal elemental, una aleación o varias clases de elementos tal como el elemento no metálico. Más específicamente, en lo que respecta al silicio y al estaño, se puede utilizar una aleación de tal elemento y un metal incapaz de actuar como electrodo negativo. En el caso del estaño, también se pueden utilizar un compuesto complicado que contiene cinco o seis clases de elementos, obtenidos mediante la combinación de estaño y un metal capaz de actuar como electrodo negativo, excepto para el silicio, con un metal incapaz de actuar como electrodo negativo, y un elemento no metálico.

Por encima de todo, se prefieren un metal elemental de cualquier clase de un elemento metálico específico, una aleación de dos o más clases de elementos metálicos específicos, y un óxido, carburo, nitruro o similares de un elemento metálico específico debido a la gran capacidad por unidad de masa de la batería fabricada. En particular, se prefieren un metal elemental, una aleación, un óxido, un carburo, un nitruro y similares de al menos uno cualquiera de silicio y estaño en vista de la capacidad por unidad de masa y de carga medioambiental.

También se prefieren los siguientes compuestos que contienen al menos uno cualquiera de silicio y estaño, debido a las excelentes características de ciclo, a pesar de que la capacidad por unidad de masa tiende a ser escasa en comparación con el caso en el que se utiliza un metal elemental o una aleación.

"Un óxido de al menos uno cualquiera de silicio y estaño" en el que la razón elemental de al menos uno cualquiera de silicio y estaño con respecto al oxígeno es generalmente de 0,5 o más, preferiblemente de 0,7 o más, más preferiblemente de 0,9 o más, y es por lo general de 1,5 o menos, preferiblemente de 1,3 o menos, más preferiblemente de 1,1 o menos.

"Un nitruro de al menos uno cualquiera de silicio y estaño" en el que la razón elemental de al menos uno cualquiera de silicio y estaño con respecto al nitrógeno es generalmente de 0,5 o más, preferiblemente de 0,7 o más, más preferiblemente de 0,9 o más, y es por lo general de 1,5 o menos, preferiblemente de 1,3 o menos, más preferiblemente de 1,1 o menos.

"Un carburo de al menos uno cualquiera de silicio y estaño" en el que la razón elemental de al menos uno cualquiera de silicio y estaño con respecto al carbono es normalmente de 0,5 o más, preferiblemente de 0,7 o más, más preferiblemente de 0,9 o más, y es por lo general de 1,5 o menos, preferiblemente de 1,3 o menos, más preferiblemente de 1,1 o menos.

Cualquiera de estos materiales activos de electrodo negativo se puede utilizar solo, o dos o más de los mismos se pueden utilizar en cualquier combinación en una razón arbitraria.

El electrodo negativo de la batería secundaria electrolítica no acuosa puede producirse utilizando cualquier método conocido. Los ejemplos del método para producir el electrodo negativo incluyen un método en el que se lamina directamente una mezcla obtenida mediante la adición de un aglutinante, un material conductor de la electricidad y similares al material activo del electrodo negativo descrito anteriormente para producir un electrodo de lámina, y un método de conformación por compresión de la mezcla para producir un electrodo de pastilla.

Usualmente, se utiliza un método de formación de una capa de película delgada que contiene el electrodo negativo descrito anteriormente activo (capa de material activo del electrodo negativo) sobre un colector de corriente para el electrodo negativo (en adelante a veces referido simplemente como "colector de corriente de electrodo negativo") mediante una técnica tal como revestimiento, depósito de vapor, pulverización catódica y chapado. En este caso, se añaden al material activo del electrodo negativo un aglutinante, un espesante, un material conductor de la electricidad, un disolvente y similares para formar una suspensión, y la suspensión se aplica como revestimiento sobre un colector de corriente del electrodo negativo, se secan y se prensan a continuación para densificar el electrodo, con lo que se forma una capa de material activo del electrodo negativo en un colector de corriente del electrodo negativo.

Los ejemplos del material del colector de corriente del electrodo negativo incluyen cobre, aleación de cobre, níquel, aleación de níquel y acero inoxidable. Entre estos, se prefiere lámina de cobre en vista de la fácil procesabilidad y el coste.

El espesor del colector de corriente del electrodo negativo es preferiblemente de 1 μm o más, más preferiblemente de 5 μm o más, y es preferiblemente de 100 μm o menos, más preferiblemente 50 μm o menos. Esto es porque si el espesor del colector de corriente del electrodo negativo es demasiado grande, la capacidad de toda la batería puede disminuir excesivamente, mientras que si el espesor es demasiado pequeño, la manipulación a veces se hace difícil.

Por lo demás, la superficie del colector de corriente del electrodo negativo se somete preferiblemente a un tratamiento para conferir rugosidad a la superficie de antemano con el fin de mejorar el efecto de unión a la capa de material activo del electrodo negativo formado en la superficie. Los ejemplos del método para conferir rugosidad a la superficie incluyen perforación; laminado con un rodillo de superficie rugosa; pulido mecánico puliendo la superficie del colector de corriente con un paño o papel abrasivo que tiene fijado a las mismas partículas abrasivas, una muela, una rueda de esmeril, o un cepillo de alambre equipado con alambres de acero; pulido electrolítico; y pulido químico.

La suspensión para la formación de la capa de material activo del electrodo negativo se produce mediante la adición de un aglutinante, un espesante y similares a un material activo del electrodo negativo y un material conductor de la electricidad.

El contenido del material activo del electrodo negativo en el total del material activo del electrodo negativo y el material conductor de la electricidad es preferiblemente de 70% en masa o más, más preferiblemente de 75% en masa o más, y es preferiblemente de 97% en masa o menos, más preferiblemente de 95% en masa o menos. Si el

5 contenido del material activo del electrodo negativo es demasiado pequeño, la batería secundaria electrolítica no acuosa tiende a tener una capacidad insuficiente, mientras que si el contenido es demasiado grande, el contenido del aglutinante y similares es relativamente reducido y el electrodo negativo obtenido es susceptible de tener una fuerza insuficiente. Por lo demás, en caso de utilizar dos o más clases de materiales activos de electrodo negativo combinados, estos materiales activos de electrodo negativo pueden ser utilizados de tal manera que la cantidad total de los mismos satisfaga el intervalo anterior.

10 Los ejemplos del material conductor de la electricidad incluyen un material metálico tal como cobre y níquel; y un material de carbono tal como grafito y negro de humo. Uno de estos materiales se puede utilizar solo, o dos o más de los mismos se pueden utilizar en cualquier combinación en una razón arbitraria. En particular, cuando se utiliza un material de carbono como material conductor de la electricidad, el material de carbono actúa también como un material activo y esto se prefiere.

15 El contenido del material conductor de la electricidad en el total del material activo del electrodo negativo y el material conductor de la electricidad es preferiblemente de 3% en masa o más, más preferiblemente de 5% en masa o más, y es preferiblemente de 30% en masa o menos, más preferiblemente de 25% en masa o menos. Esto es debido a que si el contenido del material conductor de la electricidad es demasiado pequeño, la conductividad eléctrica tiende a ser insuficiente, mientras que si el contenido es demasiado grande, el contenido del material activo del electrodo negativo y similares es relativamente reducido y la capacidad y la fuerza de la batería son susceptibles de disminuir. Por lo demás, en caso de utilizar dos o más clases de materiales conductores de la electricidad combinados, estos materiales conductores de la electricidad pueden ser utilizados de tal manera que la cantidad total de los mismos satisface el intervalo anterior.

25 En cuanto al aglutinante, se puede utilizar cualquier aglutinante siempre y cuando se trate de un material seguro para el disolvente o la solución electrolítica utilizados en la producción del electrodo. Los ejemplos del mismo incluyen poli(fluoruro de vinilideno), politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, caucho de estireno-butadieno, caucho de isopreno, caucho de butadieno, un copolímero de etileno-ácido acrílico, y un copolímero de etileno-ácido metacrílico. Uno de estos aglutinantes se puede utilizar solo, o dos o más de los mismos se pueden utilizar en cualquier combinación en una razón arbitraria.

30 El contenido del aglutinante es preferiblemente de 0,5 partes en masa o más, más preferiblemente de 1 parte en masa o más, y es preferiblemente de 10 partes en masa o menos, más preferiblemente de 8 partes en masa o menos, por 100 partes en masa en total del material activo del electrodo negativo y el material conductor de la electricidad. Esto es debido a que si el contenido del aglutinante es demasiado pequeño, el electrodo obtenido tiende a tener una resistencia insuficiente, mientras que si el contenido es demasiado grande, el contenido del material activo del electrodo negativo y similares es relativamente reducido y la capacidad o la conductividad eléctrica de la batería es susceptible de disminuir. Por lo demás, en caso de utilizar dos o más clases de aglutinantes combinados, estos aglutinantes se pueden utilizar de tal manera que la cantidad total de los mismos satisfagan el intervalo anterior.

35 Los ejemplos de espesante incluyen carboximetilcelulosa, metilcelulosa, hidroximetilcelulosa, etilcelulosa, poli(alcohol vinílico), almidón oxidado, almidón fosfatado y caseína. Uno de estos espesantes se pueden utilizar solo, o dos o más de los mismos se pueden utilizar en cualquier combinación en una razón arbitraria. El espesante se puede utilizar, si se desea, pero en caso de utilizarlo, el contenido del espesante en la capa de material activo del electrodo negativo es preferiblemente de 0,5% en masa o más, y es más preferiblemente de 5% en masa o menos.

40 La suspensión se prepara mezclando el material activo del electrodo negativo, si se desea, con un material conductor de la electricidad, un aglutinante y un espesante mediante el uso de un disolvente acuoso o un disolvente orgánico como medio de dispersión.

45 Se puede utilizar agua como disolvente acuoso, pero también se puede utilizar un disolvente que no sea agua, tal como un alcohol (p. ej., etanol) y una amida cíclica (p. ej., N-metilpirrolidona), combinados en una proporción de aproximadamente 30% en masa o menos, basándose en el agua.

50 Los ejemplos del disolvente orgánico incluyen amidas cíclicas tales como N-metilpirrolidona, amidas lineales, tales como N,N-dimetilformamida y N,N-dimetilacetamida, hidrocarburos aromáticos tales como anisol, tolueno y xileno, y alcoholes tales como butanol y ciclohexanol. Entre éstos, se prefieren amidas cíclicas tales como N-metilpirrolidona y amidas lineales tales como N,N-dimetilformamida y N,N-dimetilacetamida. Uno de estos disolventes orgánicos se puede utilizar solo, o dos o más de los mismos se pueden utilizar en cualquier combinación en una razón arbitraria.

55 60 La viscosidad de la suspensión no está particularmente limitada siempre y cuando sea una viscosidad que permita su revestimiento sobre un colector de corriente. La viscosidad puede ajustarse de manera apropiada cambiando la cantidad o similar del disolvente utilizado en la preparación de la suspensión para proporcionar una viscosidad para aplicar como revestimiento.

La suspensión obtenida se aplica como revestimiento sobre el colector de corriente del electrodo negativo descrito anteriormente, se seca y a continuación se presiona, mediante lo cual se puede formar una capa de material activo del electrodo negativo. El método de revestimiento no está particularmente limitado, y se puede utilizar un método conocido. El método de secado tampoco está particularmente limitado y, por ejemplo, se puede utilizar un método conocido tal como secado natural, secado por calentamiento, y el secado a presión reducida.

La estructura de electrodo en la formación de electrodos del material activo del electrodo negativo mediante el método anterior no está particularmente limitada, pero la densidad del material activo presente en el colector de corriente es preferiblemente de $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o más, más preferiblemente de $1,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o más, aún más preferiblemente de $1,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o más, y es preferiblemente de $2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o menos, más preferiblemente de $1,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o menos, aún más preferiblemente de $1,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o menos, adicionalmente aún más preferiblemente de $1,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o menos.

Si la densidad del material activo presente en el colector de corriente excede este intervalo, se puede romper la partícula de material activo y esto puede causar un aumento de la capacidad irreversible inicial o conducir a un deterioro de las características de carga/descarga a alta densidad de corriente debido a la reducida penetración de la solución electrolítica no acuosa a la proximidad de la interfaz de colector de corriente/material activo, mientras que si la densidad es menor que el intervalo anterior, la conductividad eléctrica entre los materiales activos puede disminuir y la resistencia de la batería puede aumentar, dando lugar a la reducción en la capacidad por unidad de volumen.

3-3-3. Material de óxido de material compuesto metálico que contiene litio

El material de óxido de material compuesto metálico que contiene litio utilizado como el material activo del electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que pueda ocluir/liberar litio, pero se prefiere un material de óxido de material compuesto metálico que contiene litio que contenga titanio, y es más preferido un óxido de material compuesto de litio y de titanio (en lo sucesivo referido a veces simplemente como "óxido de material compuesto de litio-titanio"). Es decir, cuando se utiliza un óxido de material compuesto de litio-titanio que tiene una estructura de espinela incorporándolo en un material activo del electrodo negativo para baterías secundarias de iones de litio, la resistencia de salida se reduce considerablemente, y por lo tanto, esto es particularmente preferido.

También se prefiere un óxido de material compuesto de litio y titanio en el que al menos uno cualquiera de litio y titanio se reemplaza por otro elemento metálico, por ejemplo, al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en sodio (Na), potasio (K), cobalto (Co), aluminio (Al), hierro (Fe), titanio (Ti), magnesio (Mg), cromo (Cr), galio (Ga), cobre (Cu), zinc (Zn) y niobio (Nb).

Se prefiere un óxido de material compuesto de litio-titanio representado por: la Fórmula (1):



en donde M representa al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en sodio (Na), potasio (K), cobalto (Co), aluminio (Al), hierro (Fe), titanio (Ti), magnesio (Mg), cromo (Cr), galio (Ga), cobre (Cu), zinc (Zn) y niobio (Nb),

$0,7 \leq x \leq 1,5$, $1,5 \leq y \leq 2,3$, y $0 \leq z \leq 1,6$,

debido a que la estructura cuando se dopa/desdopa el ion de litio es estable.

Se prefiere Una estructura en la que en la fórmula (1),

- (a) $1,2 \leq x \leq 1,4$, $1,5 \leq y \leq 1,7$, y $z = 0$,
- (b) $0,9 \leq x \leq 1,1$, $1,9 \leq y \leq 2,1$, $z = 0$, o
- (c) $0,7 \leq x \leq 0,9$, $2,1 \leq y \leq 2,3$, y $z = 0$

debido a un buen equilibrio entre los rendimientos de la batería.

Las composiciones representativas incluyen $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ para (a), $\text{Li}_1\text{Ti}_2\text{O}_4$ para (b), y $\text{Li}_{4/5}\text{Ti}_{11/5}\text{O}_4$ para (c). En cuanto a la estructura en la que z no es 0, por ejemplo, se prefiere $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{4/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_4$.

Además de los requisitos anteriores, preferiblemente el óxido de material compuesto de litio-titanio satisface, aparte de las propiedades físicas y características tales como la forma mostrada en los apartados (1) a (16) de más abajo, al menos un apartado, más preferiblemente una pluralidad de apartados al mismo tiempo.

(1) Área de superficie específica BET

5 El área de superficie específica BET del óxido de material compuesto de litio-titanio, en términos del valor de área de superficie específica medida por el método BET, es preferiblemente de $0,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ o más, más preferiblemente de $0,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ o más, aún más preferiblemente de $1,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ o más, adicionalmente aún más preferiblemente de $1,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ o más, y es preferiblemente de $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ o menos, más preferiblemente de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ o menos, aún más preferiblemente de $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ o menos, adicionalmente aún más preferiblemente de $25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ o menos.

(2) Diámetro volumétrico de partícula medio

10 El diámetro volumétrico de partícula medio (el diámetro de partícula secundaria cuando se forma una partícula secundaria resultante de la agregación de las partículas primarias) del óxido de material compuesto de litio-titanio se define como el diámetro medio de partícula (diámetro medio) volumétrico determinado por el método de difracción/dispersión láser.

15 El diámetro de partícula promedio en volumen del óxido de material compuesto de litio y titanio es preferiblemente de $0,1 \text{ m}$ o más, más preferiblemente de $0,5 \text{ m}$ o más, aún más preferiblemente de $0,7 \text{ }\mu\text{m}$ o más, y es, preferiblemente, de $50 \text{ }\mu\text{m}$ o menos, más preferiblemente de $40 \text{ }\mu\text{m}$ o menos, aún más preferiblemente de $30 \text{ }\mu\text{m}$ o menos, adicionalmente aún más preferiblemente de $25 \text{ }\mu\text{m}$ o menos.

20 (3) Diámetro medio de partícula primaria

En el caso en el que se forma una partícula secundaria resultante de la agregación de las partículas primarias, el diámetro medio de partícula primaria del óxido de material compuesto de litio y titanio es preferiblemente de $0,01 \text{ }\mu\text{m}$ o más, más preferiblemente de $0,05 \text{ }\mu\text{m}$ o más, aún más preferiblemente de $0,1 \text{ m}$ o más, adicionalmente aún más preferiblemente $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ o más, y es preferiblemente de $2 \text{ }\mu\text{m}$ o menos, más preferiblemente de $1,6 \text{ }\mu\text{m}$ o menos, aún más preferiblemente de $1,3 \text{ }\mu\text{m}$ o menos, adicionalmente aún más preferiblemente 1 m o menos.

30 Si el diámetro volumétrico medio de partícula primaria excede este intervalo, son difíciles de formar partículas secundarias esféricas y esto afecta adversamente al empaquetamiento del polvo o conduce a una gran reducción en el área de superficie específica, dando lugar a una alta posibilidad de que el rendimiento de la batería, tal como las características de potencia disminuya, mientras que si es menor que el intervalo anterior, los cristales por lo general no crecen y por lo tanto, el rendimiento de la batería secundaria se pueden deteriorar, por ejemplo, se puede producir escasa reversibilidad de carga/descarga.

35 (4) Forma

La forma de la partícula de óxido de material compuesto de litio-titanio no está particularmente limitada, y sus ejemplos incluyen forma masiva, forma poliédrica, forma esférica, forma elipsoidal, forma de placa, forma de agujas y forma columnar. Por encima de todo, se prefiere una partícula que es una partícula secundaria formada por la agregación de partículas primarias y en la que la forma de la partícula secundaria es una forma esférica o elipsoidal.

40 En un dispositivo electroquímico, el material activo en el electrodo usualmente experimenta expansión/contracción a medida que el dispositivo se carga/descarga y debido al estrés del mismo, es probable que se produzca deterioro tal como rotura de material activo y la rotura de la trayectoria de conducción. Por lo tanto, se prefiere un material activo en el que se forma una partícula secundaria resultante de la agregación de las partículas primarias, ya que este material activo puede aliviar el estrés de expansión/contracción y evitar el deterioro en comparación con un material activo compuesto de una sola partícula, es decir, solo partículas primarias.

50 Asimismo, una partícula esférica o elipsoidal es mejor que una partícula de orientación axial, tal como partículas en forma de placa, debido a que la partícula esférica o elipsoidal asegura poca orientación en la formación de electrodos, reduce la expansión/contracción del electrodo durante la carga/descarga y es susceptible de mezclarse de manera uniforme en la mezcla con un material conductor de la electricidad en la producción del electrodo.

(5) Densidad aparente

55 La densidad aparente del óxido de material compuesto de litio-titanio es preferiblemente de $0,05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ o más, más preferiblemente de $0,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ o más, aún más preferiblemente de $0,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ o más, adicionalmente aún más preferiblemente de $0,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ o más, y es preferiblemente de $2,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ o menos, más preferiblemente de $2,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ o menos, aún más preferiblemente de $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ o menos.

60 Si la densidad aparente es menor que este intervalo, la densidad de empaquetamiento cuando se utiliza como un electrodo negativo apenas puede aumentar o debido a la disminución en el área de contacto entre las partículas, la resistencia de salida aumenta a veces, mientras que si la densidad aparente supera el intervalo anterior, el número de huecos entre las partículas en el electrodo se vuelve excesivamente pequeño y los canales de flujo para la solución electrolítica no acuosa se reducen, lo que puede causar un aumento en la resistencia de salida.

En la medición de la densidad aparente, se hace pasar una muestra a través de un tamiz que tiene un tamaño de apertura de 300 μm y se deja caer en una celda de golpeteo de 20 cm^3 y después de llenar la celda con la muestra hasta la cara superior, se lleva a cabo el golpeteo con una longitud de carrera de 10 mm 1.000 veces mediante el uso de un aparato de medición de la densidad del polvo (por ejemplo, Tap Denser fabricado por Seishin Enterprise Co., Ltd.). A partir de este volumen y la masa de la muestra, se calcula la densidad. La densidad aparente calculada por medio de esta medición se define como la densidad aparente del material compuesto de litio y titanio en la presente invención.

(6) Circularidad

Cuando se mide la circularidad como la esfericidad de la óxido de material compuesto de litio-titanio, la circularidad se encuentra preferiblemente dentro del intervalo siguiente. La circularidad se define como "circularidad = (perímetro de un círculo equivalente que tenga la misma área que la de la forma de la partícula proyectada)/(perímetro real de la forma de la partícula proyectada)", y el óxido de material compuesto de litio y titanio es una esfera teórica cuando la circularidad es 1.

La circularidad del óxido de material compuesto de litio y titanio se encuentra preferiblemente más cerca de 1 y es usualmente de 0,10 o más, preferiblemente de 0,80 o más, más preferiblemente de 0,85 o más, aún más preferiblemente de 0,90 o más. A medida que la circularidad es más grande, las características de carga/descarga de alta densidad de corriente resultan más mejoradas. Por consiguiente, si la circularidad es menor que el intervalo anterior, la capacidad de empaquetamiento del material activo del electrodo negativo puede disminuir y la resistencia entre partículas puede aumentar, dando lugar a la reducción en las características de carga/descarga de corta duración a alta densidad de corriente.

(7) Razón de aspecto

La razón de aspecto del óxido de material compuesto de litio y titanio es preferiblemente de 1 o más, y es preferiblemente de 5 o menos, más preferiblemente de 4 o menos, aún más preferiblemente de 3 o menos, adicionalmente aún más preferiblemente de 2 o menos. Si la razón de aspecto excede este intervalo, se pueden producir rayas en la formación de la placa de electrodo o no se puede obtener una superficie de revestimiento uniforme, dando lugar a la reducción en las características de carga/descarga de corta duración a alta densidad de corriente. Por lo demás, el límite inferior del intervalo descrito anteriormente es un límite teórico inferior de la razón de aspecto de óxidos de material compuesto de litio-titanio.

(8) Procedimiento de producción del material activo del electrodo negativo

El procedimiento de producción del óxido de material compuesto de litio-titanio no está particularmente limitado, y se puede emplear un método utilizado generalmente como el procedimiento de producción de un compuesto inorgánico.

Los ejemplos del mismo incluyen un método en el que un material fuente de titanio tal como óxido de titanio y, si se desea, materiales fuente de otros elementos se mezclan uniformemente con una fuente de litio tal como LiOH, Li_2CO_3 y LiNO_3 y la mezcla se calcina a alta temperatura para obtener un material activo.

En particular, para la producción de un material activo esférico o elipsoidal, se pueden considerar varios métodos. Por ejemplo, se puede utilizar el siguiente método. Es decir, un material fuente de titanio tal como óxido de titanio y, si se desea, los materiales fuente de otros elementos se disuelven o se pulverizan/dispersan en un disolvente tal como el agua, el pH se ajusta con agitación para preparar un precursor esférico, el precursor se recupera y, si se desea, se seca, se añade al mismo una fuente de litio tal como LiOH, Li_2CO_3 , LiNO_3 , y la mezcla se calcina a alta temperatura para obtener un material activo.

En cuanto a otro método, se puede utilizar el siguiente método. Es decir, un material fuente de titanio tal como óxido de titanio y, si se desea, los materiales fuente de otros elementos se disuelven o se pulverizan/dispersan en un disolvente tal como el agua, la solución o dispersión se forma mediante secado con un secador de rocío o similar para obtener un precursor esférico o elipsoidal, se añade al precursor una fuente de Li tal como LiOH, Li_2CO_3 y LiNO_3 , y la mezcla se calcina a alta temperatura para obtener un material activo.

En cuanto a otro ejemplo más, se puede utilizar el siguiente método. Es decir, un material fuente de titanio, tal como óxido de titanio, una fuente de Li tal como LiOH, Li_2CO_3 y LiNO_3 y, si se desea, los materiales fuente de otros elementos se disuelven o se pulverizan/dispersan en un disolvente tal como agua, la solución o dispersión se forma mediante secado con un secador de rocío o similar para obtener un precursor esférico o elipsoidal, y el precursor se calcina a alta temperatura para obtener un material activo.

En estas etapas, se permite que esté presente un elemento distinto de titanio (Ti), por ejemplo, de aluminio (Al),

manganeso (Mn), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), litio (Li), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn), magnesio (Mg), galio (Ga), circonio (Zr), carbono (C), silicio (Si), estaño (Sn) o plata (Ag), en la forma en la que se pone en contacto con al menos una cualquiera de la estructura de óxido metálico que contiene titanio y óxido que contiene titanio. Al contener tal elemento, se pueden controlar el voltaje de funcionamiento y la capacidad de la batería.

(9) Producción del Electrodo

El electrodo se puede producir mediante el uso de cualquier método conocido. Por ejemplo, se añaden un aglutinante, un disolvente y, si se desea, un espesante, un material conductor de la electricidad, una carga y similares a un material activo del electrodo negativo para formar una suspensión, y la suspensión se aplica como revestimiento sobre un colector de corriente, se seca y a continuación se presiona, mediante lo cual se puede formar el electrodo.

En la producción de la batería secundaria no acuosa, el espesor de la capa de material activo del electrodo negativo por una superficie inmediatamente antes de la etapa de inyección de una solución electrolítica no acuosa es preferiblemente de 15 μm o más, más preferiblemente de 20 μm o más, aún más preferiblemente de 30 μm o más, y es preferiblemente de 150 μm o menos, más preferiblemente de 120 μm o menos, aún más preferiblemente de 100 μm o menos.

Si el espesor excede este intervalo, la solución electrolítica no acuosa difícilmente puede penetrar hasta las proximidades de la interfaz del colector de corriente y las características de carga/descarga a alta densidad de corriente pueden disminuir, mientras que si el espesor es menor que el intervalo anterior, la razón en volumen del colector de corriente con respecto al material activo del electrodo negativo aumenta y la capacidad de la batería disminuye a veces. El material activo del electrodo negativo puede ser laminado para fabricar un electrodo de lámina o puede ser formado por compresión para fabricar un electrodo de pastilla.

(10) Colector de corriente

Como colector de corriente, se puede utilizar un colector de corriente conocido. Los ejemplos del colector de corriente para el electrodo negativo incluyen un material metálico tal como cobre, níquel, acero inoxidable y acero niquelado. Entre estos, se prefiere el cobre en vista de la fácil procesabilidad y del coste.

En el caso en el que el colector de corriente es un material de metal, los ejemplos de la forma del colector de corriente incluyen lámina de metal, cilindro de metal, bobina de metal, placa de metal, película de metal delgada, metal expandido, metal perforado y espuma de metal. Entre estos, se prefiere una película metálica delgada que contiene al menos una cualquiera de cobre (Cu) y aluminio (Al), los más preferidos son una lámina de cobre y una lámina de aluminio, y son aún más preferidos una lámina de cobre laminado producida por medio del procedimiento de laminado y una lámina de cobre electrolítico producida por medio de un procedimiento electrolítico. Se pueden utilizar como colector de corriente tanto una lámina de cobre laminado por medio de un procedimiento de laminación como una lámina de cobre electrolítico producida por medio de un procedimiento electrolítico.

En caso de que el espesor de una lámina de cobre sea menor de 25 μm , se puede utilizar una aleación de cobre (p. ej., bronce fosforoso, titanio-cobre, aleación de Corson, aleación de Cu-Cr-Zr) que tiene una mayor resistencia que el cobre puro. Asimismo, una lámina de aluminio tiene un bajo peso específico y se puede utilizar preferiblemente, debido a que cuando se utiliza como un colector de corriente, la masa de la batería se puede reducir.

En el colector de corriente formado de una lámina de cobre producida por procedimiento de laminación, los cristales de cobre se orientan en la dirección de laminación. Por lo tanto, apenas se produce agrietamiento incluso cuando el electrodo negativo está firmemente enrollado o enrollado en un ángulo agudo, y este colector de corriente se puede utilizar adecuadamente en una pequeña batería cilíndrica.

Se obtiene la lámina de cobre electrolítico, por ejemplo, mediante la inmersión de un tambor elaborado de metal en una solución electrolítica no acuosa que tiene disueltos en la misma iones de cobre, haciendo fluir una corriente mientras se hace girar el tambor para depositar cobre sobre la superficie del tambor, y separando el cobre. El cobre también se puede depositar sobre la superficie de la lámina de cobre laminado por medio de un procedimiento electrolítico. Una superficie o ambas superficies de la lámina de cobre se pueden someter a un tratamiento para conferir rugosidad a la superficie o un tratamiento de superficie (p. ej., un tratamiento con cromato hasta un espesor de aproximadamente varios nm a 1 μm o un tratamiento de imprimación tal como Ti).

(11) Razón de espesor entre el colector de corriente y la capa de material activo

La razón de espesor entre el colector de corriente y la capa de material activo no está particularmente limitada, pero el valor de "(espesor de la capa de material activo sobre una superficie inmediatamente antes de la inyección de la

solución electrolítica no acuosa)/(espesor del colector de corriente)" es preferiblemente de 150 o menos, más preferiblemente de 20 o menos, aún más preferiblemente de 10 o menos, y es preferiblemente de 0,1 o más, más preferiblemente de 0,4 o más, aún más preferiblemente de 1 o más.

- 5 Si la razón de espesor entre el colector de corriente y la capa de material activo del electrodo negativo excede este intervalo, el colector de corriente a veces muestra un comportamiento exotérmico debido al calor Joule durante la carga/descarga a alta densidad de corriente, mientras que si la razón de espesor es menor que el intervalo anterior, la razón en volumen del colector de corriente con respecto al material activo del electrodo negativo aumenta y puede disminuir la capacidad de la batería.

10 (12) Densidad del electrodo

15 La estructura del electrodo en la formación del electrodo del material activo de electrodo negativo no está particularmente limitada, pero la densidad del material activo presente en el colector de corriente es preferiblemente de $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o más, más preferiblemente de $1,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o más, aún más preferiblemente de $1,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o más, adicionalmente aún más preferiblemente de $1,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, y es preferiblemente de $3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o menos, más preferiblemente de $2,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o menos, aún más preferiblemente de $2,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o menos, adicionalmente aún más preferiblemente de $2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o menos.

20 Si la densidad del material activo presente en el colector de corriente excede este intervalo, la unión entre el colector de corriente y el material activo del electrodo negativo se vuelve débil causando la disociación del material activo del electrodo, mientras que si la densidad es menor que el intervalo anterior, puede disminuir la conductividad eléctrica entre los materiales activos de electrodo negativo y puede aumentar la resistencia de la batería.

25 (13) Aglutinante

El aglutinante para la unión de materiales activos del electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que sea un material estable a la solución electrolítica no acuosa y el disolvente utilizado en la producción del electrodo.

30 Los ejemplos del aglutinante incluyen un polímero con una base de resina tal como polietileno, polipropileno, tereftalato de polietileno, poli(metacrilato de metilo), poliimida, poliamida aromática, celulosa y nitrocelulosa; un polímero elastomérico tal como SBR (caucho de estireno-butadieno), caucho de isopreno, caucho de butadieno, caucho fluorado, NBR (caucho de acrilonitrilo-butadieno) y caucho de etileno-propileno; un copolímero en bloque de estireno-butadieno-estireno y un producto de hidrogenación del mismo; un polímero elastomérico termoplástico tal como EPDM (terpolímero de etileno-propileno-dieno), un copolímero de estireno-etileno-butadieno-estireno, un copolímero en bloque de estireno-isopreno-estireno y un producto de hidrogenación del mismo; un polímero resinoso blando tal como 1,2-polibutadieno sindiotáctico, poli(acetato de vinilo), copolímero de etileno-acetato de vinilo y copolímero de propileno- α -olefina; un fluoropolímero tal como poli(fluoruro de vinilideno), politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno) fluorado y copolímero de politetrafluoroetileno-etileno; y una composición de polímero conductor iónico de un ion de metal alcalino (en particular, de iones de litio). Uno de estos aglutinantes se puede utilizar solo, o dos o más de los mismos se pueden utilizar en cualquier combinación en una razón arbitraria.

45 La clase de disolvente para formar una suspensión no está particularmente limitada, siempre y cuando sea un disolvente capaz de disolver o dispersar el material activo del electrodo negativo y un aglutinante, así como un espesante y un material conductor de la electricidad que se utilizan, si se desea, y se pueden utilizar o bien un disolvente acuoso o bien un disolvente orgánico.

50 Los ejemplos del disolvente acuoso incluyen agua y alcohol. Los ejemplos del disolvente orgánico incluyen N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida, dimetilacetamida, metiletilcetona, ciclohexanona, acetato de metilo, acrilato de metilo, dietiltriamina, N,N-dimetilaminopropilamina, tetrahidrofurano (THF), tolueno, acetona, éter dietílico, dimetilacetamida, hexametilfosforamida, dimetilsulfóxido, benceno, xileno, quinolina, piridina, metilnaftaleno y hexano. Particularmente, en el caso de la utilización de un disolvente acuoso, se añade un dispersante o similar junto con el espesante se ha descrito anteriormente, y se forma una suspensión utilizando un látex tal como SBR. Uno de estos disolventes se puede utilizar solo, o dos o más de los mismos se pueden utilizar en cualquier combinación en una razón arbitraria.

60 La razón del aglutinante con respecto al material activo del electrodo negativo es preferiblemente de 0,1% en masa o más, más preferiblemente de 0,5% en masa o más, aún más preferiblemente de 0,6% en masa o más, y es preferiblemente de 20% en masa o menos, más preferiblemente de 15% en masa o menos, aún más preferiblemente de 10% en masa o menos, adicionalmente aún más preferiblemente de 8% en masa o menos.

Si la razón del aglutinante con respecto al material activo del electrodo negativo excede este intervalo, la proporción del aglutinante que no contribuye a la capacidad de la batería puede aumentar en la cantidad de aglutinante para

producir una disminución de la capacidad de la batería, mientras que si la razón es menor que el intervalo anterior, se produce la reducción en la fuerza del electrodo negativo y esto a veces es desventajoso en vista de la etapa de producción de la batería.

5 En particular, cuando está contenido un polímero elastomérico tipificado por SBR como componente principal, la razón del aglutinante con respecto al material activo es preferiblemente de 0,1% en masa o más, más preferiblemente de 0,5% en masa o más, aún más preferiblemente de 0,6% en masa o más, y es preferiblemente de 5% en masa o menos, más preferiblemente de 3% en masa o menos, aún más preferiblemente de 2% en masa o menos.

10 En el caso en el que está contenido un fluoropolímero tipificado por poli(fluoruro de vinilideno) como componente principal, la razón para el material activo es preferiblemente de 1% en masa o más, más preferiblemente de 2% en masa o más, aún más preferiblemente de 3% en masa o más, y es preferiblemente de 15% en masa o menos, más preferiblemente de 10% en masa o menos, aún más preferiblemente de 8% en masa o menos.

15 Se utiliza generalmente un espesante para el control de la viscosidad de la suspensión. El espesante no está particularmente limitado, pero los ejemplos del mismo incluyen carboximetilcelulosa, metilcelulosa, hidroximetilcelulosa, etilcelulosa, poli(alcohol vinílico), almidón oxidado, almidón fosfatado, caseína, y sales de los mismos. Uno de estos espesantes se puede utilizar solo, o dos o más de los mismos se pueden utilizar en cualquier combinación en una razón arbitraria.

20 En caso de utilizar un espesante, la proporción del espesante con respecto al material activo del electrodo negativo es preferiblemente de 0,1% en masa o más, más preferiblemente de 0,5% en masa o más, aún más preferiblemente de 0,6% en masa o más, y es preferiblemente de 5% en masa o menos, más preferiblemente de 3% en masa o menos, aún más preferiblemente 2% en masa o menos.

25 Si la razón del espesante con respecto al material activo del electrodo negativo es menor que este intervalo, la capacidad de revestimiento puede verse afectada de manera significativa, mientras que si la proporción supera el intervalo anterior, la proporción del material activo que ocupa la capa de material activo del electrodo negativo disminuye y esto puede causar un problema de la reducción en la capacidad de la batería o conducir a un aumento en la resistencia entre materiales activos del electrodo negativo.

(14) Impedancia

35 La resistencia del electrodo negativo cuando la batería se carga a 60% de la capacidad nominal desde el estado de descarga es preferiblemente de 500 Ω o menos, más preferiblemente de 100 Ω o menos, aún más preferiblemente de 50 Ω o menos. Asimismo, la capacidad de doble capa del electrodo negativo cuando la batería se carga a 60% de la capacidad nominal desde el estado de descarga es preferiblemente de 1×10^{-6} F o más, más preferiblemente de 1×10^{-5} F o más, aún más preferiblemente de 3×10^{-5} F o más. Esto es debido a que cuando se utiliza un electrodo negativo dentro de los intervalos anteriores, se obtienen ventajosamente buenas características de potencia.

40 La batería secundaria electrolítica no acuosa utilizada para la medición de la capacidad de resistencia y de doble capa del electrodo negativo tiene una capacidad de 80% o más de la capacidad nominal después de que la batería se cargue a un valor de corriente capaz de cargar la capacidad nominal en 5 horas, se mantenga en el estado sin cargar ni descargar durante 20 minutos, y a continuación se descargue a un valor de corriente capaz de descargar la capacidad nominal en 1 hora.

(15) Área de placa de electrodo negativo

50 El área de placa de electrodo negativo no está particularmente limitada, pero la placa de electrodo negativo está diseñada preferiblemente para ser ligeramente más grande que la placa opuesta electrodo positivo de manera que no se permita que la placa de electrodo positivo sobresalga hacia fuera desde la placa de electrodo negativo. En vista de la vida de ciclo después de repetidas cargas y descargas, o desde el punto de vista de la supresión del deterioro debido al almacenamiento a alta temperatura, el área del electrodo negativo se encuentra preferiblemente lo más cerca posible a la del electrodo positivo, debido a que se incrementa la proporción del electrodo que trabaja de manera más uniforme y eficaz y de ese modo mejoran las características. Particularmente, en su uso en una gran corriente, el diseño del área del electrodo es importante.

(16) Espesor de la placa del electrodo negativo

60 El espesor de la placa de electrodo negativo se diseña en combinación con la placa de electrodo positivo utilizado y no está particularmente limitado, pero el espesor de la capa de mezcla excluyendo el espesor de la lámina metálica del núcleo, preferiblemente, de 15 μm o más, más preferiblemente de 20 μm o más, aún más preferiblemente de 30 μm o más, y es preferiblemente de 150 μm o menos, más preferiblemente de 120 μm o menos, aún más

preferiblemente de 100 µm o menos.

4. Electrodo Positivo

5 4-1. Material activo del electrodo positivo

El material activo del electrodo positivo para su uso en el electrodo positivo se describe a continuación.

(1) Composición

10 El material activo del electrodo positivo no está particularmente limitado siempre y cuando sea un material capaz de ocluir/liberar electroquímicamente un ion de litio, pero, por ejemplo, se prefiere un material que contiene litio y al menos una clase de un metal de transición. Los ejemplos del material incluyen un óxido de material compuesto de litio-metal de transición y un compuesto fosfato metálico de transición que contiene litio.

15 Los ejemplos preferidos del óxido de material compuesto de litio-metal de transición incluyen vanadio (V), titanio (Ti), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni) y de cobre (Cu).

20 Los ejemplos del óxido de material compuesto de litio-metal de transición incluyen óxidos de material compuesto de litio-cobalto, tales como LiCoO_2 , óxidos de material compuesto de litio-níquel tales como LiNiO_2 , óxidos de material compuesto de litio-manganeso tales como LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , y Li_2MnO_4 , y óxidos de material compuesto donde una porción del átomo metálico de transición como un ingrediente principal de estos óxidos de material compuesto de litio-metal de transición se sustituye por otros metales tales como aluminio (Al), titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), litio (Li), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn), magnesio (Mg), galio (Ga), circonio (Zr) y silicio (Si).

25 Los ejemplos del óxido de material compuesto de litio-metal de transición en el que se ha remplazado una porción del átomo metálico de transición como ingrediente principal por el metal anterior incluyen $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,85}\text{Co}_{0,10}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,33}\text{CO}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$, $\text{LiMn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$ y $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$.

30 Los ejemplos preferidos del metal de transición del compuesto fosfato de metal de transición que contiene litio incluyen vanadio (V), titanio (Ti), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni) y cobre (Cu). Los ejemplos del compuesto fosfato de metal de transición que contiene litio incluyen fosfatos de hierro tales como LiFePO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ y LiFeP_2O_7 , fosfatos de cobalto tales como LiCoPO_4 , fosfatos de manganeso tales como LiMnPO_4 , y compuestos en los que una porción del átomo metálico de transición como ingrediente principal de estos compuestos fosfato metálicos de transición de litio se sustituye por otros metales tales como aluminio (Al), titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), litio (Li), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn), magnesio (Mg), galio (Ga), circonio (Zr), niobio (Nb) y silicio (Si).

40 (2) Revestimiento de Superficies

También se puede utilizar un material en el que una sustancia que difiere en la composición de la sustancia que constituye el material activo del electrodo positivo como ingrediente principal está unida a la superficie del material activo del electrodo positivo anterior (en lo sucesivo, a veces referido simplemente como "sustancia de adherencia a la superficie"). Los ejemplos de la sustancia de adherencia a la superficie incluyen óxidos tales como óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de boro, óxido de antimonio y óxido de bismuto; sulfatos tales como sulfato de litio, sulfato de sodio, sulfato de potasio, sulfato de magnesio, sulfato de calcio y sulfato de aluminio; y carbonatos tales como carbonato de litio, carbonato de calcio y carbonato de magnesio.

50 La sustancia de adherencia a la superficie puede estar unida a la superficie del material activo del electrodo positivo, por ejemplo, mediante un método en el que se disuelve o suspende la sustancia en un disolvente, se impregna y se añade la solución o suspensión al material activo del electrodo positivo, y se seca el material activo; un método en el que se disuelve o suspende un precursor de la sustancia de adherencia a la superficie en un disolvente, se impregna y se añade la solución o suspensión al material activo del electrodo positivo, y se provoca una reacción por calentamiento o similar; o un método en el que se añade la sustancia a un precursor del material activo del electrodo positivo y, al mismo tiempo, se cuece la mezcla.

55 La masa de la sustancia de adherencia a la superficie unida a la superficie del material activo del electrodo positivo es preferiblemente de 0,1 ppm o más, más preferiblemente de de 1 ppm o más, aún más preferiblemente de 10 ppm o más, y es preferiblemente de 20% o menos, más preferiblemente de 10% o menos, aún más preferiblemente de 5% o menos, en base a la masa del material activo del electrodo positivo.

60 Gracias a la sustancia de adherencia a la superficie, la reacción de oxidación de la solución electrolítica no acuosa

sobre la superficie del material activo del electrodo positivo se pueden suprimir y, a su vez, se pueden aumentar la vida de la batería. Sin embargo, si la cantidad aplicada es menor que el intervalo anterior, el efecto no se lleva a cabo suficientemente, mientras que si excede el rango, la sustancia de adherencia a la superficie puede inhibir el movimiento de entrada o el movimiento de salida de iones de litio y puede aumentar la resistencia. Por estas razones, se prefiere el intervalo descrito anteriormente.

(3) Forma

La forma de la partícula de material activo del electrodo positivo no está particularmente limitada, y sus ejemplos incluyen la forma masiva, la forma poliédrica, la forma esférica, la forma elipsoidal, la forma de placa, la forma de agujas y la forma columnar. Por encima de todo, se prefiere una partícula que sea una partícula secundaria formada por la agregación de partículas primarias y en la que la forma de la partícula secundaria sea una forma esférica o elipsoidal.

En un dispositivo electroquímico, el material activo en el electrodo por lo general experimenta la expansión/contracción a medida que el dispositivo de carga/descarga y debido al estrés del mismo, es probable que se produzca deterioro tal como la rotura de material activo y la rotura de la trayectoria de conducción. Por lo tanto, se prefiere un material activo en el que se forma una partícula secundaria resultante de la agregación de las partículas primarias, ya que este material activo puede aliviar el estrés de expansión/contracción y evitar el deterioro en comparación con un material activo compuesto de una sola partícula, es decir, solo las partículas primarias.

Asimismo, una partícula esférica o elipsoidal es mejor que una partícula de orientación axial, tal como una partícula en forma de placa, debido a que la partícula esférica o elipsoidal causa poca orientación en la formación del electrodo, reduce la expansión/contracción del electrodo durante la carga/descarga y es susceptible de ser mezclada de manera uniforme en la mezcla con un material conductor de la electricidad en la producción del electrodo.

(4) Densidad aparente

La densidad aparente del material activo del electrodo positivo es preferiblemente de $1,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o más, más preferiblemente de $1,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o más, aún más preferiblemente de $1,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o más, adicionalmente aún más preferiblemente de $1,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o más, y es preferiblemente de $2,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o menos, más preferiblemente de $2,4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o menos.

Se puede formar una capa de material activo del electrodo positivo de alta densidad mediante el uso de un polvo de óxido de material compuesto metálico que tiene una alta densidad aparente. Si la densidad aparente del material del electrodo positivo es menor que el intervalo anterior, la cantidad del medio de dispersión requerida en la formación de la capa de material activo del electrodo positivo se incrementa y al mismo tiempo, las cantidades requeridas del material conductor de la electricidad y del aglutinante también incrementan, como resultado, la razón de empaquetamiento del material activo del electrodo positivo en la capa de material activo del electrodo positivo y, a su vez, la capacidad de la batería se restringe a veces. En general, la densidad aparente es preferiblemente superior y no tiene ningún límite superior concreto, pero a una densidad aparente menor que el intervalo anterior, la difusión de iones de litio en la capa de material activo del electrodo positivo que utiliza una solución electrolítica no acuosa como medio se vuelve reguladora de la velocidad, y las características de carga son a veces susceptibles de disminuir.

En la medición de la densidad aparente, se hace pasar una muestra a través de un tamiz que tiene un tamaño de apertura de $300 \mu\text{m}$ y se deja caer en una celda de golpeteo de 20 cm^3 y después de llenar la celda con la muestra hasta la cara superior, se lleva a cabo el golpeteo con una longitud de carrera de 10 mm 1.000 veces mediante el uso de un aparato de medición de la densidad del polvo (por ejemplo, Tap Denser fabricado por Seishin Enterprise Co., Ltd.). A partir de este volumen y la masa de la muestra, se calcula la densidad aparente. La densidad aparente por medio de esta medición se define como la densidad aparente del material activo del electrodo positivo en la presente invención.

(5) Diámetro Medio D50

El diámetro medio d50 (el diámetro de partícula secundaria cuando se forma una partícula secundaria resultante de la agregación de las partículas primarias) de la partícula de material activo del electrodo positivo se puede medir también mediante el uso de un analizador de tamaño de partícula de difracción/dispersión láser.

El diámetro medio d50 del material activo del electrodo positivo es preferiblemente de $0,1 \mu\text{m}$ o más, más preferiblemente de $0,5 \mu\text{m}$ o más, aún más preferiblemente de $1 \mu\text{m}$ o más, adicionalmente aún más preferiblemente de $3 \mu\text{m}$ o más, y es, preferiblemente, de $20 \mu\text{m}$ o menos, más preferiblemente de $18 \mu\text{m}$ o menos, aún más preferiblemente de $16 \mu\text{m}$ o menos, adicionalmente aún más preferiblemente de $15 \mu\text{m}$ o menos.

Si el diámetro medio d50 del material activo del electrodo positivo es menor que este intervalo, no se puede obtener un producto de alta densidad en bruto, mientras que si supera el intervalo anterior, la difusión del litio en la partícula

lleva mucho tiempo y esto puede conducir al deterioro de las características de la batería o a permitir la aparición de rayas o similares en la producción del electrodo positivo de la batería, esto es, en el procedimiento de formación de una suspensión del material activo, un material conductor de la electricidad, un aglutinante y similares mediante el uso de un disolvente y de aplicación como revestimiento de la suspensión a modo de película delgada.

5

(6) Tamaño medio de partícula primaria

En el caso en el que se forma una partícula secundaria resultante de la agregación de las partículas primarias, el diámetro medio de partícula primaria del material activo del electrodo positivo es preferiblemente de 0,01 μm o más, más preferiblemente de 0,05 μm o más, aún más preferiblemente de 0,08 μm o más, adicionalmente aún más preferiblemente de 0,1 μm o más, y es preferiblemente de 3 μm o menos, más preferiblemente de 2 μm o menos, aún más preferiblemente de 1 μm o menos, adicionalmente aún más preferiblemente 0,6 μm o menos.

10

Si el diámetro medio de partícula primaria excede este intervalo, son difíciles de formar partículas secundarias esféricas y esto afecta adversamente al empaquetamiento de polvo o conduce a la gran reducción en el área de superficie específica, dando lugar a una alta posibilidad de que el rendimiento de la batería, tal como las características de potencia disminuya, mientras que si es menor que el intervalo anterior, los cristales usualmente no crecen y por lo tanto, el rendimiento de la batería secundaria se pueden deteriorar, por ejemplo, puede dar como resultado una reversibilidad de carga/descarga escasa.

15

20

(7) Área de superficie específica BET

El área de superficie específica BET del material activo del electrodo positivo, en términos del valor de área de superficie específica medida por el método BET, es preferiblemente de 0,2 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ o más, más preferiblemente de 0,3 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ o más, aún más preferiblemente de 0,4 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ o más, y es preferiblemente de 4,0 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ o menos, más preferiblemente de 2,5 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ o menos, aún más preferiblemente de 1,5 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ o menos.

25

Si el valor del área de superficie específica BET es menor que este intervalo, el rendimiento de la batería es susceptible de disminuir, mientras que si supera el intervalo anterior, la densidad aparente está apenas aumenta y se puede deteriorar la capacidad de aplicación como revestimiento en la formación del electrodo activo positivo.

30

(8) Procedimiento de producción del material activo del electrodo positivo

El procedimiento de producción del material activo del electrodo positivo no está particularmente limitado, y se puede emplear un método utilizado generalmente como procedimiento de producción de un compuesto inorgánico.

35

En particular, para la producción de un material activo esférico o elipsoidal, se pueden considerar varios métodos. Específicamente, por ejemplo, un material fuente de metal de transición tal como nitrato o sulfato de metal de transición y si se desea, materiales fuente de otros elementos se disuelven o se pulverizan/dispersan en un disolvente tal como el agua, el pH se ajusta agitando para preparar un precursor esférico, el precursor se recupera y, si se desea, se seca, a esto se añade una fuente de litio tal como LiOH, Li_2CO_3 y LiNO_3 , y la mezcla se calcina a alta temperatura para obtener un material activo.

40

Asimismo, por ejemplo, un material fuente de metal de transición tal como nitrato, sulfato, hidróxido u óxido de metal de transición y, si se desea, los materiales fuente de otros elementos se disuelven o se pulverizan/dispersan en un disolvente tal como el agua, la solución o dispersión se forma en seco con un secador de rocío o similar para obtener un precursor esférico o elipsoidal, se añade al precursor una fuente de litio tal como LiOH, Li_2CO_3 y LiNO_3 , y la mezcla se calcina a alta temperatura para obtener un material activo.

45

Además, por ejemplo, un material fuente de metal de transición tal como nitrato, sulfato, hidróxido u óxido de metal de transición, una fuente de litio tal como LiOH, Li_2CO_3 y LiNO_3 , y, si se desea, los materiales fuente de otros elementos se disuelven o se pulverizan/dispersan en un disolvente tal como el agua, la solución o dispersión se forma en seco con un secador de rocío o similar para obtener un precursor esférico o elipsoidal formado en seco, y el precursor se calcina a alta temperatura para obtener un material activo.

50

55

4-2. Estructura y método de fabricación del electrodo

La configuración y el método de fabricación del electrodo positivo se describen a continuación.

(1) Método de Fabricación de Electrodo Positivo

60

El electrodo positivo se puede fabricar mediante la formación de una capa de material activo del electrodo positivo que contiene un material activo del electrodo positivo particulado y un aglutinante sobre un colector de corriente y se puede producir por medio de un método conocido. Por ejemplo, un material activo del electrodo positivo, un

aglutinante y, si se desea, un material conductor de la electricidad, un espesante y similares, se mezclan en seco y se forman en una lámina, y la lámina se fija a presión en un colector de corriente del electrodo positivo, con lo que se puede obtener un electrodo positivo. Alternativamente, por ejemplo, los materiales se disuelven o dispersan en un medio líquido para formar una suspensión, y la suspensión se aplica como revestimiento sobre un colector de corriente de electrodo positivo y se seca para formar una capa de material activo del electrodo positivo en el colector de corriente, con lo que se puede obtener un electrodo positivo.

El contenido del material activo del electrodo positivo en la capa de material activo del electrodo positivo es preferiblemente de 10% en masa o más, más preferiblemente de 30% en masa o más, aún más preferiblemente de 50% en masa o más, y es preferiblemente de 99,9% en masa o menos, más preferiblemente de 99% en masa o menos.

Esto es debido a que si el contenido del material activo del electrodo positivo es menor que este intervalo, se puede ocasionar una capacidad eléctrica insuficiente, mientras que si el contenido supera el intervalo anterior, el electrodo positivo puede carecer de fuerza. Por lo demás, como para el polvo del material activo del electrodo positivo, se puede utilizar una clase de un polvo solo, o se pueden utilizar dos o más clases de polvos que difieren en la composición o que difieren en las propiedades del polvo en cualquier combinación en una razón arbitraria.

(2) Material conductor de la electricidad

En cuanto al material conductor de la electricidad, se puede utilizar opcionalmente un material conductor de la electricidad conocido. Los ejemplos del mismo incluyen un material metálico tal como cobre y níquel, y un material carbonoso tal como grafito (p. ej., grafito natural, grafito artificial), negro de humo (p. ej., negro de acetileno) y carbono amorfo (p. ej., coque de aguja). Uno de estos materiales conductores de la electricidad se puede utilizar solo, o dos o más de los mismos se pueden utilizar en cualquier combinación en una razón arbitraria.

El contenido del material conductor de la electricidad en la capa de material activo del electrodo positivo es preferiblemente de 0,01% en masa o más, más preferiblemente de 0,1% en masa o más, aún más preferiblemente de 1% en masa o más, y es preferiblemente de 50% en masa o menos, más preferiblemente de 30% en masa o menos, aún más preferiblemente de 15% en masa o menos. Si el contenido es menor que este intervalo, se puede ocasionar una conductividad eléctrica insuficiente, mientras que si el contenido supera el intervalo anterior, puede disminuir la capacidad de la batería.

(3) Aglutinante

El aglutinante no está particularmente limitado siempre que sea un material estable frente a la solución electrolítica no acuosa y al disolvente utilizado en la producción del electrodo.

En el caso de un método de revestimiento, el aglutinante no está particularmente limitado, siempre y cuando se trate de un material susceptibles de ser disuelto o dispersado en el medio líquido utilizado en la producción del electrodo, y los ejemplos del mismo incluyen un polímero a base de resina tal como polietileno, polipropileno, tereftalato de polietileno, poli(metacrilato de metilo), poliamida aromática, celulosa y nitrocelulosa; un polímero elastomérico tal como SBR (caucho de estireno-butadieno), NBR (caucho de acrilonitrilo-butadieno), caucho fluorado, caucho de isopreno, caucho de butadieno y caucho de etileno-propileno; un copolímero en bloque de estireno-butadieno-estireno y un producto de hidrogenación del mismo; un polímero elastomérico termoplástico tal como EPDM (terpolímero de etileno-propileno-dieno), copolímero de estireno-etileno-butadieno-estireno, copolímero en bloque de estireno-isopreno-estireno y un producto de hidrogenación del mismo; un polímero resinoso blando tal como 1,2-polibutadieno sindiotáctico, poli(acetato de vinilo), copolímero de etileno-acetato de vinilo y copolímero de propileno- α -olefina; un fluoropolímero tal como poli(fluoruro de vinilideno) PVdF, politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno) fluorado y copolímero politetrafluoroetileno-etileno, y una composición de polímero conductor iónico de un ion de metal alcalino (en particular, de iones de litio). Una de estas sustancias se puede utilizar sola, o dos o más de los mismos se pueden utilizar en cualquier combinación en una razón arbitraria.

El contenido del aglutinante en la capa de material activo del electrodo positivo es preferiblemente de 0,1% en masa o más, más preferiblemente de 1% en masa o más, aún más preferiblemente de 3% en masa o más, y es preferiblemente de 80% en masa o menos, más preferiblemente de 60% en masa o menos, aún más preferiblemente de 40% en masa o menos, adicionalmente aún más preferiblemente de 10% en masa o menos.

Si la proporción del aglutinante es menor que este intervalo, el material activo del electrodo positivo puede no retenerse suficientemente, carecer de la resistencia mecánica del electrodo positivo, y puede empeorar el rendimiento de la batería tal como las características del ciclo, mientras que si la razón es superior al intervalo anterior, esto puede conducir a una reducción en la capacidad de la batería o la conductividad eléctrica.

(4) Medio Líquido

El medio líquido utilizado para formar una suspensión no está particularmente limitado siempre y cuando sea, por ejemplo, un disolvente capaz de disolver o dispersar el material positivo del electrodo activo, un material conductor de la electricidad, un aglutinante y un espesante que se utiliza, si se desea, y, se pueden utilizar o bien un disolvente acuoso o bien un disolvente orgánico.

5 Los ejemplos del disolvente acuoso incluyen agua y un disolvente mixto de un alcohol y agua. Los ejemplos del disolvente orgánico incluyen hidrocarburos alifáticos tales como hexano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y metilnaftaleno; compuestos heterocíclicos tales como quinolina y piridina; cetonas tales como acetona, metil etil cetona y ciclohexanona; ésteres tales como acetato de metilo y acrilato de metilo; aminas, tales como dietilentriamina y N,N-dimetilaminopropilamina; éteres tales como éter dietílico y tetrahidrofurano (THF); amidas tales como N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida y dimetilacetamida; y disolventes polares apróticos tales como hexametilfosforamida y dimetilsulfóxido. Uno de estos disolventes se puede utilizar solo, o dos o más de los mismos se pueden utilizar en cualquier combinación en una razón arbitraria.

15 (5) Espesante

En el caso de utilizar un medio acuoso como medio líquido para formar una suspensión, la suspensión se lleva a cabo preferiblemente utilizando un espesante y un látex, tal como caucho estireno-butadieno (SBR). Se utiliza usualmente un espesante para el ajuste de la viscosidad de la suspensión.

20 El espesante no está particularmente limitado, y sus ejemplos incluyen carboximetilcelulosa, metilcelulosa, hidroximetilcelulosa, etilcelulosa, poli(alcohol vinílico), almidón oxidado, almidón fosfatado, caseína, y sales de los mismos. Uno de estos espesantes se puede utilizar solo, o dos o más de los mismos se pueden utilizar en cualquier combinación en una razón arbitraria.

25 La razón del espesante al material activo del electrodo positivo es preferiblemente de 0,1% en masa o más, más preferiblemente de 0,5% en masa o más, aún más preferiblemente de 0,6% en masa o más, y es preferiblemente de 5% en masa o menos, más preferiblemente de 3% en masa o menos, aún más preferiblemente de 2% en masa o menos.

30 Si la proporción del espesante con respecto al material activo del electrodo positivo es menor que este intervalo, la capacidad de revestimiento puede verse afectada de manera significativa, mientras que si la proporción supera el intervalo anterior, la proporción del material activo que ocupa en la capa de material activo del electrodo activo disminuye y esto puede causar un problema de reducción en la capacidad de la batería o conducir a un aumento en la resistencia entre materiales activos de electrodo positivo.

35 (6) Compactación

40 La capa de material activo del electrodo positivo obtenida a través de revestimiento y secado se compacta preferiblemente con una prensa manual, una prensa de rodillos o similar a fin de aumentar la densidad de empaquetamiento del material activo del electrodo positivo. La densidad de la capa de material activo del electrodo positivo es preferiblemente de $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o más, más preferiblemente de $1,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o más, aún más preferiblemente de $2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o más, y es preferiblemente de $4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o menos, más preferiblemente de $3,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o menos, aún más preferiblemente de $3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o menos.

45 Si la densidad de la capa de material activo del electrodo positivo excede este intervalo, la penetrabilidad de la solución electrolítica no acuosa a la proximidad del colector de corriente/interfaz de material activo disminuye, y las características de carga/descarga en particular a alta densidad de corriente se deteriora, mientras que si la densidad es menor que el intervalo anterior, la conductividad eléctrica entre los materiales activos disminuye y la resistencia de la batería puede aumentar.

50 (7) Colector de corriente

55 El material del colector de corriente de electrodo positivo no está particularmente limitado, y se puede utilizar de manera arbitraria un material conocido. Los ejemplos del mismo incluyen un material metálico tal como aluminio, acero inoxidable, material niquelado, titanio y tántalo, y un material carbonoso tal como tela de carbón y papel carbón. Entre estos, se prefiere un material metálico, particularmente aluminio,.

60 En el caso de un material de metal, los ejemplos de la forma del colector de corriente incluyen una lámina de metal, un cilindro de metal, una bobina de metal, una placa de metal, una película delgada de metal, un metal expandido, un metal perforado y una espuma de metal. En el caso de un material carbonoso, los ejemplos de la forma del colector incluyen una placa de carbono, una película delgada de carbono y un cilindro de carbono. Entre estos, se prefiere una película delgada de metal. La película delgada se puede formar apropiadamente como una malla.

El espesor del colector de corriente se puede fijar arbitrariamente, pero es preferiblemente de $1 \mu\text{m}$ o más, más

preferiblemente de 3 μm o más, aún más preferiblemente de 5 μm o más, y es preferiblemente de 1 mm o menos, más preferiblemente de 100 μm o menos, aún más preferiblemente de 50 μm o menos. Si el espesor de la película delgada es menor que este intervalo, puede carecer de la resistencia requerida como colector de corriente, mientras que si el espesor de la película delgada supera el intervalo anterior, a veces se deteriora la manejabilidad.

5 La razón de espesor entre el colector de corriente y la capa de material activo del electrodo positivo no está particularmente limitada, pero el valor del "(espesor de la capa de material activo sobre una superficie inmediatamente antes de la inyección de la solución electrolítica no acuosa)/(espesor del colector de corriente)" es preferiblemente de 150 o menos, más preferiblemente de 20 o menos, aún más preferiblemente de 10 o menos, y es
10 preferiblemente de 0,1 o más, más preferiblemente de 0,4 o más, aún más preferiblemente de 1 o más.

Si la razón de espesor entre el colector de corriente y la capa de material activo del electrodo positivo excede este intervalo, el colector de corriente a veces muestra un comportamiento exotérmico debido al calor Joule durante la carga/descarga a alta densidad de corriente, mientras que si la razón de espesor es menor que el intervalo anterior,
15 la razón en volumen del colector de corriente con respecto al material activo del electrodo positivo aumenta y la capacidad de la batería puede disminuir.

(8) Área de los electrodos

20 Desde el punto de vista del aumento de la estabilidad a alta potencia y alta temperatura, el área de la capa de material activo del electrodo positivo es preferiblemente más grande que el área de la superficie exterior de la carcasa exterior de la batería. Específicamente, la razón de área del área total del electrodo del electrodo positivo con respecto a la superficie de la carcasa exterior de la batería secundaria se ajusta preferiblemente a 20 veces o más, más preferiblemente a 40 veces o más.

25 El término "área de superficie exterior de la carcasa exterior" indica, en el caso de una forma de fondo rectangular, un área total calculada a partir de las dimensiones de longitud, anchura y espesor de la carcasa en la porción cargada con un elemento generador de energía, excluyendo las porciones de proyección terminales, y en el caso de una forma de fondo cilíndrico, indica un área de superficie geométrica determinada mediante la aproximación de un cilindro de la carcasa en la porción cargada con un elemento generador de energía, excluyendo las porciones de proyección de terminales.

30 El término "área total del electrodo del electrodo positivo" indica un área de superficie geométrica de la capa de mezcla del electrodo positivo frente a la capa de mezcla que contiene un material activo del electrodo negativo, y en una estructura obtenida mediante la formación de una capa de mezcla de electrodo positivo en ambas superficies de una lámina colectora de corriente, indica la suma de las áreas calculadas por separado para las superficies respectivas.

(9) Capacidad de descarga

40 En caso de utilizar la solución electrolítica no acuosa, la capacidad eléctrica (la capacidad eléctrica cuando la batería en un estado de carga completa se descarga a un estado de descarga) de los elementos de batería alojados en una carcasa de batería de la batería secundaria es preferiblemente de 3 amperios hora (Ah) o más, debido a que se incrementa el efecto de mejora de las características de descarga a baja temperatura.

45 Por lo tanto, la placa de electrodo positivo se diseña de tal manera que la capacidad de descarga a plena carga se convierte preferiblemente en 3 Ah (amperios hora), más preferiblemente de 4 Ah o más, y preferiblemente de 20 Ah o menos, más preferiblemente de 10 Ah o menos.

50 Si la capacidad de descarga es inferior a este límite, se produce una gran caída de tensión debido a la resistencia de reacción del electrodo cuando se extrae una corriente grande y la eficiencia de energía eléctrica puede empeorar, mientras que si la capacidad de descarga supera el intervalo anterior, la resistencia disminuye y la reacción del electrodo mejora la eficiencia de la energía eléctrica, pero se produce una amplia distribución de temperatura debido a la generación de calor dentro de la batería durante la carga/descarga de pulso y la durabilidad contra la repetición
55 de la carga/descarga es escasa o también, la eficiencia en la disipación de calor puede deteriorarse por la generación abrupta de calor en situaciones anormales tales como sobrecarga y cortocircuito interno.

(10) Espesor de la placa del electrodo positivo

60 El espesor de la placa del electrodo positivo no está particularmente limitado, pero en vista de las características de alta capacidad, alta potencia y alta velocidad, el espesor de la capa de mezcla, excluyendo el espesor de la lámina de metal del núcleo, es preferiblemente de 10 μm o más, más preferiblemente de 20 μm o más, y es preferiblemente de 200 μm o menos, más preferiblemente de 100 μm o menos, por una superficie del colector de corriente.

5. Separador

Usualmente se interpone un separador entre el electrodo positivo y el electrodo negativo con el fin de evitar cortocircuitos entre los mismos. En este caso, el separador se puede utilizar impregnándolo con la solución electrolítica no acuosa.

El separador no está particularmente limitado en su material y forma, y se puede emplear arbitrariamente un material o forma conocidos siempre y cuando los efectos de la presente invención no se vean afectados seriamente. Por encima de todo, se utilizan una resina, una fibra de vidrio, un material inorgánico o similar formados de un material estable frente a la solución electrolítica no acuosa de la presente invención y, por ejemplo, se utilizan preferiblemente un separador en forma de una lámina porosa o una tela no tejida que tienen cada una una excelente capacidad de retención de líquido.

Los ejemplos del material que se puede utilizar para los separadores de resina y de fibra de vidrio incluyen una poliolefina tal como polietileno y polipropileno, politetrafluoroetileno, polietersulfona, y un filtro de vidrio. Entre estos, se prefieren un filtro de vidrio y una poliolefina, y es más preferida una poliolefina. Uno de estos materiales se puede utilizar solo, o dos o más de los mismos se pueden utilizar en cualquier combinación en una razón arbitraria.

El grosor del separador puede ser fijado arbitrariamente, pero es preferiblemente de 1 mm o más, más preferiblemente de 5 μm o más, aún más preferiblemente de 10 μm o más, y es preferiblemente de 50 μm o menos, más preferiblemente de 40 μm o menos, aún más preferiblemente de 30 μm o menos.

Si el espesor del separador es menor que este intervalo, la propiedad de aislamiento y la resistencia mecánica pueden disminuir, mientras que si el grosor excede el intervalo anterior, no solo se puede deteriorar el rendimiento de la batería, tal como las características de velocidad, sino también la densidad de energía puesto que se reduce a veces la totalidad batería secundaria electrolítica no acuosa.

En caso de utilizar un separador poroso tal como una lámina porosa o tela no tejida, la porosidad del separador se puede fijar arbitrariamente, pero es preferiblemente de 20% o más, más preferiblemente de 35% o más, aún más preferiblemente de 45% o más, y es preferiblemente de 90% o menos, más preferiblemente de 85% o menos, aún más preferiblemente de 75% o menos.

Si la porosidad es menor que este intervalo, la resistencia de la película aumenta y las características de velocidad puedan deteriorarse, mientras que si la porosidad excede el intervalo anterior, la resistencia mecánica del separador se reduce y la propiedad de aislamiento tiende a disminuir.

El tamaño medio de poro del separador también se puede fijar arbitrariamente, pero es preferiblemente de 0,5 μm o menos, más preferiblemente de 0,2 μm o menos, y es preferiblemente de 0,05 μm o más. Si el tamaño medio de poro del separador excede este intervalo, se producen fácilmente cortocircuitos, mientras que si el tamaño medio de poro es menor que el intervalo anterior, la resistencia de la película aumenta y las características de velocidad se reducen a veces.

Los ejemplos del material inorgánico utilizado para el separador incluyen óxidos tales como alúmina y dióxido de silicio, nitruros tales como nitruro de aluminio y nitruro de silicio, sulfatos tales como sulfato de bario y sulfato de calcio. Asimismo, se utiliza un separador en forma de partículas o de fibra.

En cuanto a la morfología, por ejemplo, se puede utilizar un separador que tiene una forma de película delgada, tal como una tela no tejida, una tela tejida y una película microporosa. Se utiliza adecuadamente una película delgada que tiene un tamaño de poro de 0,01 a 1 μm y un espesor de 5 a 50 μm .

Aparte de esta forma de película delgada independiente, se puede utilizar un separador obtenido mediante la formación de una capa porosa de material compuesto que contiene partículas de material inorgánico por encima de la capa de superficie de al menos uno del electrodo positivo y el electrodo negativo con el uso de un aglutinante elaborado de resina. Por ejemplo, se forma una capa porosa en ambas superficies del electrodo positivo mediante el uso de partículas de alúmina siendo 90% del tamaño de partícula inferior a 1 μm y mediante el uso de una resina fluorada como aglutinante.

6. Diseño de la batería

6-1. Grupo de electrodos

El grupo de electrodos no está particularmente limitado, y los ejemplos del mismo incluyen un grupo de electrodos que tiene una estructura de múltiples capas en la que la placa del electrodo positivo y la placa de electrodo negativo anteriormente descritas se laminan a lo largo del separador anteriormente descrito, y un grupo de electrodos que tienen una estructura en espiral en la que la placa del electrodo positivo y la placa del electrodo negativo

anteriormente descritas se enrollan en espiral a lo largo del separador anteriormente descrito.

La proporción del volumen del grupo de electrodos que ocupa en el volumen interno de la batería (en lo sucesivo, a veces referido simplemente como "ocupación del grupo de electrodos") es preferiblemente de 40% o más, más preferiblemente de 50% o más, y es preferiblemente de 90% o menos, más preferiblemente de 80% o menos.

Si la ocupación del grupo de electrodos es menor que este intervalo, la capacidad de la batería disminuye, mientras que si supera el intervalo anterior, el espacio vacío se reduce y cuando la temperatura de la batería se eleva, la presión interna se incrementa debido a la expansión de los miembros o al aumento en la presión de vapor de un componente líquido del electrolito, como resultado, diversas características de la batería, como el rendimiento del ciclo de carga/descarga y capacidad de almacenamiento de alta temperatura, pueden deteriorarse y además, a veces se acciona una válvula de liberación de gas para permitir que la presión interna escape al exterior.

6-2. Estructura de colector

La estructura de colector de corriente no está particularmente limitada y con el fin de realizar de manera más eficaz la mejora de las características de descarga gracias a la solución electrolítica no acuosa, se prefiere una estructura que permite que la resistencia de la parte de cableado y parte de unión disminuya. En caso de que la resistencia interna se reduzca de esta manera, se ejercen con éxito los efectos de utilización de la solución electrolítica no acuosa, en particular.

En el caso de un grupo de electrodos en la estructura de múltiples capas, se prefiere una estructura de colector de corriente formada agrupando las porciones del núcleo de metal de las respectivas capas de electrodos y soldando la agrupación a un terminal. Cuando el área del electrodo de una lámina es grande, la resistencia interna aumenta. Por lo tanto, también se prefiere proporcionar una pluralidad de terminales en el electrodo y por lo tanto reducir la resistencia. En el caso de un grupo de electrodos en la estructura enrollada, la resistencia interna se puede reducir proporcionando una pluralidad de estructuras de plomo para cada uno del electrodo positivo y el electrodo negativo y agrupándolos en un terminal.

La resistencia interna se puede reducir tanto como sea posible mediante la optimización de la estructura anterior. En el caso de una batería utilizada con una gran cantidad de corriente, la impedancia (en lo sucesivo, a veces referida simplemente como "componente de corriente continua") medida mediante el método de corriente alterna a 10 kHz se ajusta preferiblemente a 10 mΩ (miliohmios) o menos, y es más preferido ajustar el componente de corriente continua a 5 mΩ o menos.

Cuando el componente de corriente continua se ajusta a 0,1 mΩ o menos, se mejoran las características de alta potencia, pero la proporción de materiales de la estructura del colector de corriente utilizada se incrementa y la capacidad de la batería a veces disminuye.

La solución electrolítica no acuosa tiene un efecto en la disminución de la resistencia de reacción con respecto a la eliminación/inserción de litio desde/en el material activo del electrodo, y esto es un factor para permitir la realización de buenas características de descarga a baja temperatura. Sin embargo, en una batería cuya resistencia de corriente continua es usualmente de más de 10 mΩ, el efecto de reducción de la resistencia de reacción no se puede reflejar en 100% en las características de descarga a baja temperatura debido al impedimento de la resistencia de corriente continua. Esto se puede mejorar utilizando una batería que tenga un componente pequeño de resistencia de corriente continua y, a continuación, se pueden producir satisfactoriamente los efectos de la solución electrolítica no acuosa.

Desde el punto de vista de la producción de los efectos de la solución electrolítica no acuosa y la fabricación de una batería mejorada en características de descarga a baja temperatura, se prefiere particularmente satisfacer simultáneamente tanto este requisito como el requisito antes mencionado de que la capacidad eléctrica (la capacidad eléctrica cuando la batería en un estado de carga completa se descarga a un estado descargado) de los elementos de la batería alojados en una carcasa de batería de la batería secundaria es de 3 amperios hora (Ah) o más.

6-3. Carcasa exterior

El material para la carcasa exterior no está particularmente limitado, y los ejemplos del mismo incluyen metales tales como placa de acero niquelado, acero inoxidable, aluminio, aleación de aluminio y aleación de magnesio, y una película laminada (película laminada) de una resina y una lámina de aluminio. En vista de la reducción en el peso, se utilizan adecuadamente un metal tal como aluminio o una aleación de aluminio, y una película laminada.

La carcasa exterior que utiliza los metales incluyen los que tienen una estructura sellada herméticamente formada soldando metales entre sí mediante soldadura por láser, soldadura por resistencia y soldadura por ultrasonidos, y los

que tienen una estructura de masilla formada mediante el uso de los metales descritos anteriormente a través de una junta elaborada de resina .

5 Los ejemplos de la carcasa exterior que utiliza la película laminada incluyen los que tienen una estructura sellada herméticamente formada por capas de resina selladas entre sí por calor. Con el fin de mejorar la propiedad de sellado, se puede interponer entre las capas de resina una resina diferente de la resina utilizada para la película laminada. Particularmente, en caso de formar una estructura hermética sellando entre sí con calor capas de resina a través de un terminal colector de corriente, a causa de la unión entre el metal y la resina, se utiliza adecuadamente una resina que tiene un grupo polar o una resina modificada en la que se ha introducido un grupo polar como resina interpuesta.

6-4. Elemento protector

15 Se pueden utilizar como elemento protector por ejemplo, un PTC (Coeficiente de Temperatura Positivo) capaz de aumentar la resistencia al producirse generación de calor o flujo excesivo de corriente anormales, un fusible de temperatura, un termistor, y una válvula (válvula de desconexión de corriente) para el bloqueo de la corriente que fluye en el circuito debido al aumento brusco de la presión interna o la temperatura interna de la batería tras la aparición de la generación anormal de calor. En cuanto al elemento protector, se seleccionan preferiblemente aquellos que satisfagan la condición de que el elemento no funciona en el uso normal de alta corriente. En vista de la alta potencia, es más preferido diseñar una batería libre de la generación de calor anormal o escapes térmicos, incluso sin un elemento de protección.

6-5. Carcasa de alojamiento

25 La batería secundaria electrolítica no acuosa se fabrica generalmente alojando la solución electrolítica no acuosa, el electrodo negativo, el electrodo positivo, el separador y similares descritos anteriormente, en una carcasa de alojamiento. La carcasa de alojamiento no está particularmente limitada, y se puede emplear de forma arbitraria una carcasa de alojamiento conocida.

30 El material de la carcasa de alojamiento no está particularmente limitado, y sus ejemplos incluyen hierro niquelado, acero inoxidable, aluminio o una aleación del mismo, níquel, y titanio.

La forma de la carcasa de alojamiento no está particularmente limitada, y sus ejemplos incluyen una forma cilíndrica, una forma prismática, una forma laminada, una forma de la moneda y una forma grande.

35

EJEMPLOS

La presente invención se describe en mayor detalle a continuación mediante la referencia a los Ejemplos, pero no se debe considerar que la presente invención está limitada a estos contenidos, y los materiales, cantidades de mezcla y similares establecidas en los siguientes ejemplos son meros ejemplos para la explicación y se pueden cambiar o modificar de manera apropiada.

(Ejemplo 1-1)

45 Se pesó pentóxido de difósforo (2,9 g) en un vaso de PFA de 250 ml de volumen, y se añadieron 3,4 g de hexafluorofosfato de litio (reactivo, producido por Stella Chemifa Corporation). Con posterioridad, se añadieron 8,9 g de una solución de carbonato de dimetilo al 15% (concentración en % en masa, en lo sucesivo la misma) fluoruro de hidrógeno, y la mezcla se sometió a reflujo a 110°C durante 1 hora, mientras se hacía pasar una corriente de nitrógeno. Las materias insolubles en la solución de reacción se separaron por filtración, y el residuo se calentó a 130°C durante 17 horas, destilando con ello el exceso de disolvente y de subproductos de reacción, y después se enfrió a temperatura ambiente para obtener un cristal de difluorofosfato de litio. El cristal obtenido de difluorofosfato de litio se sometió a análisis de aniones mediante cromatografía iónica (DX-500, fabricado por Dionex Corporation, columna: AS-23), y la razón de área relativa de iones difluorofosfato se tomó como la pureza del difluorofosfato de litio. La pureza de los cristales obtenidos de difluorofosfato de litio fue de 95% en términos del área relativa.

55 (Ejemplo 1-2)

60 Se pesó hexafluorofosfato de litio (reactivo, producido por Stella Chemifa Corporation) (7,0 g) en un vaso de PFA de 250 ml de volumen, y se añadieron 3,4 g de carbonato de litio (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). Además, se añadieron 6,5 g de pentóxido de difósforo (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). Con posterioridad, se añadieron 35 g de una solución en carbonato de dimetilo de fluoruro de hidrógeno al 10%, y la mezcla se sometió a reflujo a 110°C durante 1 hora mientras se hacía pasar una corriente de nitrógeno. Las materias insolubles en la solución de reacción se separaron por filtración, y el residuo se calentó a 130°C durante 17 horas, destilando con ello el exceso de disolvente y de subproductos de reacción, y después se

enfrió a temperatura ambiente para obtener un cristal de difluorofosfato de litio. El análisis de aniones se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, como resultado, la pureza de los cristales obtenidos de difluorofosfato de litio fue de 95% en términos del área relativa.

5 (Ejemplo 1-3)

Se pesó hexafluorofosfato de litio (reactivo, producido por Stella Chemifa Corporation) (3,6 g) en un vaso de PFA de 250 ml de volumen, y se añadieron 2,4 g de fluoruro de litio (reactivo, producido por Stella Chemifa Corporation). Además, se añadieron 6,6 g de pentóxido de difósforo (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.).
10 Con posterioridad, se añadieron 25,0 g de una solución en carbonato de dimetilo de fluoruro de hidrógeno al 5%, y la mezcla se sometió a reflujo a 110°C durante 1 hora, mientras se hacía pasar una corriente de nitrógeno. Las materias insolubles en la solución de reacción se separaron por filtración, y el residuo se calentó a 130°C durante 17 horas, destilando con ello el exceso de disolvente y de subproductos de reacción, y después se enfrió a temperatura ambiente para obtener un cristal de difluorofosfato de litio. El análisis de aniones se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, como resultado, la pureza de los cristales obtenidos de difluorofosfato de litio fue de 94% en términos del área relativa.

(Ejemplo 1-4)

20 Se pesó hexafluorofosfato de litio (reactivo, producido por Stella Chemifa Corporation) (36 g) en un vaso de PFA de un volumen de 1 L, y se añadieron 11,8 g de fluoruro de litio (reactivo, producido por Stella Chemifa Corporation) y 66,7 g de pentóxido de difósforo (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). Con posterioridad, se añadieron 300 g de ácido fluorhídrico anhidro, y la mezcla se calentó a 130°C durante 17 horas, destilando con ello el exceso de disolvente y de subproductos de reacción, y después se enfrió a temperatura ambiente para obtener un cristal de difluorofosfato de litio. El análisis de aniones se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, como resultado, la pureza de los cristales obtenidos de difluorofosfato de litio fue de 89% en términos del área relativa

(Ejemplo 1-5)

30 Se pesaron tricloruro de fosforilo (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) (25,0 g), 6,2 g de hexafluorofosfato de litio (reactivo, producido por Stella Chemifa Corporation) y 3,4 g de monohidrato de hidróxido de litio (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) en un recipiente de PFA de 250 ml de volumen. Con posterioridad, se añadieron 50,0 g de una solución en carbonato de dimetilo de fluoruro de hidrógeno al 5%, y la mezcla se sometió a reflujo a 110°C durante 1 hora, mientras se hacía pasar una corriente de nitrógeno. Las materias insolubles en la solución de reacción se separaron por filtración, y el residuo se calentó a 130°C durante 17 horas, destilando con ello el exceso de disolvente y de subproductos de reacción, y después se enfrió a temperatura ambiente para obtener un cristal de difluorofosfato de litio. El análisis de aniones se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, como resultado, la pureza de los cristales obtenidos de difluorofosfato de litio fue de 93% en términos del área relativa.

(Ejemplo 1-6)

45 Se pesaron cloruro de difosforilo (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) (7,8 g), 4,9 g de hexafluorofosfato de litio (reactivo, producido por Stella Chemifa Corporation) y 2,2 g de carbonato de litio (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) en un recipiente de PFA de 250 ml de volumen. Con posterioridad, se añadieron 48,0 g de una solución en carbonato de dimetilo de fluoruro de hidrógeno al 5%, y la mezcla se sometió a reflujo a 110°C durante 1 hora, mientras se hacía pasar una corriente de nitrógeno. Las materias insolubles en la solución de reacción se separaron por filtración, y el residuo se calentó a 130°C durante 17 horas, destilando con ello el exceso de disolvente y de subproductos de reacción, y después se enfrió a temperatura ambiente para obtener un cristal de difluorofosfato de litio. El análisis de aniones se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, como resultado, la pureza de los cristales obtenidos de difluorofosfato de litio fue de 93% en términos del área relativa.

55 (Ejemplo 1-7)

Se pesó ácido pirofosfórico (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) (5,5 g) en un vaso de PFA de 250 ml de volumen, y se añadieron 9,5 g de hexafluorofosfato de litio (reactivo, producido por Stella Chemifa Corporation). Con posterioridad, se añadieron 50,0 g de una solución en carbonato de dimetilo de fluoruro de hidrógeno al 5%, y la mezcla se sometió a reflujo a 110°C durante 1 hora, mientras se hacía pasar una corriente de nitrógeno. Las materias insolubles en la solución de reacción se separaron por filtración, y el residuo se calentó a 130°C durante 17 horas, destilando con ello el exceso de disolvente y de subproductos de reacción, y después se enfrió a temperatura ambiente para obtener un cristal de difluorofosfato de litio. El análisis de aniones se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, como resultado, la pureza de los cristales obtenidos de difluorofosfato de

litio fue de 94% en términos del área relativa.

(Ejemplo 1-8)

5 Se pesaron pentóxido de difósforo (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) (11,4 g), 6,2 g de hexafluorofosfato de litio (reactivo, producido por Stella Chemifa Corporation) y 0,7 g de tetraborato de litio (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) en un recipiente de PFA de 250 ml de volumen. Con posterioridad, se añadieron 42,3 g de una solución en carbonato de dimetilo de fluoruro de hidrógeno al 5%, y la mezcla se sometió a reflujo a 110°C durante 1 hora, mientras se hacía pasar una corriente de nitrógeno. Las materias insolubles en la solución de reacción se separaron por filtración, y el residuo se calentó a 130°C durante 17 horas, destilando con ello el exceso de disolvente y de subproductos de reacción, y después se enfrió a temperatura ambiente para obtener un cristal de difluorofosfato de litio. El análisis de aniones se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, como resultado, la pureza de los cristales obtenidos de difluorofosfato de litio fue de 94% en términos del área relativa.

15

(Ejemplo 1-9)

20 Se pesaron pentóxido de difósforo (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) (8,7 g), 4,7 g de hexafluorofosfato de litio (reactivo, producido por Stella Chemifa Corporation) y 0,5 g de dihidrogenofosfato de litio (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) en un recipiente de PFA de 250 ml de volumen. Con posterioridad, se añadieron 32,5 g de una solución en carbonato de dimetilo de fluoruro de hidrógeno al 5%, y la mezcla se sometió a reflujo a 110°C durante 1 hora, mientras se hacía pasar una corriente de nitrógeno. Las materias insolubles en la solución de reacción se separaron por filtración, y el residuo se calentó a 130°C durante 17 horas, destilando con ello el exceso de disolvente y de subproductos de reacción, y después se enfrió a temperatura ambiente para obtener un cristal de difluorofosfato de litio. El análisis de aniones se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, como resultado, la pureza de los cristales obtenidos de difluorofosfato de litio fue de 95% en términos del área relativa.

25

(Ejemplo 1-10)

30

35 Se pesaron pentóxido de difósforo (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) (9,5 g), 5,1 g de hexafluorofosfato de litio (reactivo, producido por Stella Chemifa Corporation) y 0,2 g de óxido de litio (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) en un recipiente de PFA de 250 ml de volumen. Con posterioridad, se añadieron 36,1 g de una solución en carbonato de dimetilo de fluoruro de hidrógeno al 5%, y la mezcla se sometió a reflujo a 110°C durante 1 hora, mientras se hacía pasar una corriente de nitrógeno. Las materias insolubles en la solución de reacción se separaron por filtración, y el residuo se calentó a 130°C durante 17 horas, destilando con ello el exceso de disolvente y de subproductos de reacción, y después se enfrió a temperatura ambiente para obtener un cristal de difluorofosfato de litio. El análisis de aniones se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, como resultado, la pureza de los cristales obtenidos de difluorofosfato de litio fue de 95% en términos del área relativa.

40

(Ejemplo 1-11)

45 Se pesaron pentóxido de difósforo (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) (13,5 g), 7,3 g de hexafluorofosfato de litio (reactivo, producido por Stella Chemifa Corporation) y 0,2 g de monohidrato de hidróxido de litio (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) en un recipiente de PFA de 250 ml de volumen. Con posterioridad, se añadieron 51,0 g de una solución en carbonato de dimetilo de fluoruro de hidrógeno al 5%, y la mezcla se sometió a reflujo a 110°C durante 1 hora, mientras se hacía pasar una corriente de nitrógeno. Las materias insolubles en la solución de reacción se separaron por filtración, y el residuo se calentó a 130°C durante 17 horas, destilando con ello el exceso de disolvente y de subproductos de reacción, y después se enfrió a temperatura ambiente para obtener un cristal de difluorofosfato de litio. El análisis de aniones se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, como resultado, la pureza de los cristales obtenidos de difluorofosfato de litio fue de 93% en términos del área relativa.

50

(Ejemplo 1-12)

55

60 Se pesó pentóxido de difósforo (2,8 g) en un vaso de PFA de 250 ml de volumen, y se añadieron 3,7 g de hexafluorofosfato de sodio (reactivo, producido por Stella Chemifa Corporation). Con posterioridad, se añadieron 13,4 g de una solución en carbonato de dimetilo de fluoruro de hidrógeno al 5%, y la mezcla se sometió a reflujo a 110°C durante 1 hora, mientras se hacía pasar una corriente de nitrógeno. Las materias insolubles en la solución de reacción se separaron por filtración, y el residuo se calentó a 130°C durante 17 horas, destilando con ello el exceso de disolvente y de subproductos de reacción, y después se enfrió a temperatura ambiente para obtener un cristal de difluorofosfato de sodio. El análisis de aniones se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, como resultado, la pureza de los cristales obtenidos de difluorofosfato de sodio fue de 94% en términos del área relativa.

60

(Ejemplo 1-13)

Se pesaron pentóxido de difósforo (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) (6,5 g), 8,5 g de hexafluorofosfato de potasio (reactivo, producido por Stella Chemifa Corporation) y 6,4 g de carbonato de potasio (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) en un recipiente de PFA de 250 ml de volumen. Con posterioridad, se añadieron 36,0 g de una solución en carbonato de dimetilo de fluoruro de hidrógeno al 5%, y la mezcla se sometió a reflujo a 110°C durante 1 hora, mientras se hacía pasar una corriente de nitrógeno. Las materias insolubles en la solución de reacción se separaron por filtración, y el residuo se calentó a 130°C durante 17 horas, destilando con ello el exceso de disolvente y de subproductos de reacción, y después se enfrió a temperatura ambiente para obtener un cristal de difluorofosfato de potasio. El análisis de aniones se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, como resultado, la pureza de los cristales obtenidos de difluorofosfato de potasio fue de 93% en términos del área relativa.

(Ejemplo 1-14)

Se pesó pentóxido de difósforo (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) (2,8 g) en un vaso de PFA de 250 ml de volumen, y se añadió 5,7 g de hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). Con posterioridad, se añadieron 14,0 g de una solución en carbonato de dimetilo de fluoruro de hidrógeno al 5%, y la mezcla se sometió a reflujo a 110°C durante 1 hora, mientras se hacía pasar una corriente de nitrógeno. Después de eso, la solución de reacción se calentó a 130°C durante 17 horas, destilando con ello el exceso de disolvente y de subproductos de reacción, y después se enfrió a temperatura ambiente para obtener difluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio. El análisis de aniones se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, como resultado, la pureza del difluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio obtenido fue de 92% en términos del área relativa.

(Ejemplo Comparativo 1-1).

El procedimiento de producción se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1-3 excepto porque no se utilizó hexafluorofosfato de litio. El análisis de aniones se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, como resultado, la pureza de los cristales obtenidos de difluorofosfato de litio fue de 53,4% en términos del área relativa.

De la comparación de los resultados de los Ejemplos 1-1 a 1-14 con los resultados del Ejemplo Comparativo 1-1, se observa que de acuerdo con el procedimiento de producción (el primer procedimiento de producción) de la presente invención, se puede obtener un difluorofosfato de alta pureza.

(Ejemplo 2-1)

Se pesó ácido difluorofosfórico (reactivo, producido por Fluorochem Ltd.) (15,4 g) en un vaso de PFA de 250 ml de volumen, y se añadieron 3,4 g de hexafluorofosfato de litio (reactivo, producido por Stella Chemifa Corporation). Además, se añadieron 6,4 g de cloruro de litio (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), y la mezcla se agitó durante 1 hora bajo una corriente de nitrógeno y después de calentar a 130°C durante 17 horas, se enfrió a temperatura ambiente para obtener un cristal de difluorofosfato de litio. El análisis de aniones se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, como resultado, la pureza de los cristales obtenidos de difluorofosfato de litio fue de 92% en términos del área relativa.

(Ejemplo 2-2)

Se pesó ácido difluorofosfórico (reactivo, producido por Fluorochem Ltd.) (15,4 g) en un vaso de PFA de 250 ml de volumen, y se añadieron 3,4 g de hexafluorofosfato de litio (reactivo, producido por Stella Chemifa Corporation). Además, se añadieron 6,4 g de cloruro de litio (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y 15,0 g de carbonato de dimetilo, y la mezcla se agitó durante 1 hora bajo una corriente de nitrógeno y después de calentar a 130°C durante 17 horas, se enfrió a temperatura ambiente para obtener un cristal de difluorofosfato de litio. El análisis de aniones se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, como resultado, la pureza de los cristales obtenidos de difluorofosfato de litio fue de 92% en términos del área relativa.

(Ejemplo 2-3)

Se pesó ácido difluorofosfórico (reactivo, producido por Fluorochem Ltd.) (22,4 g) en un vaso de PFA de 250 ml de volumen, y se añadieron 5,5 g de hexafluorofosfato de sodio (reactivo, producido por Stella Chemifa Corporation). Además, se añadieron 12,8 g de cloruro de sodio (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), y la mezcla se agitó durante 1 hora bajo una corriente de nitrógeno y después de calentar a 130°C durante 17 horas, se enfrió a temperatura ambiente para obtener un cristal de difluorofosfato de sodio. El análisis de aniones se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, como resultado, la pureza de los cristales obtenidos de difluorofosfato de sodio fue 91% en términos del área relativa.

(Ejemplo 2-4)

Se pesó ácido difluorofosfórico (reactivo, producido por Fluorochem Ltd.) (17,0 g) en un vaso de PFA de 250 ml de volumen, y se añadieron 4,5 g de hexafluorofosfato de potasio (reactivo, producido por Stella Chemifa Corporation). Además, se añadieron 12,3 g de cloruro de potasio (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y 17,0 g de carbonato de dimetilo, y la mezcla se agitó durante 1 hora bajo una corriente de nitrógeno y después de calentar a 130°C durante 17 horas, se enfrió a temperatura ambiente para obtener un cristal de difluorofosfato de potasio. El análisis de aniones se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, como resultado, la pureza de los cristales obtenidos de difluorofosfato de potasio fue de 90% en términos del área relativa.

(Ejemplo 2-5)

Se pesó ácido difluorofosfórico (reactivo, producido por Fluorochem Ltd.) (20,0 g) en un vaso de PFA de 250 ml de volumen, y se añadieron 4,4 g de hexafluorofosfato de litio (reactivo, producido por Stella Chemifa Corporation). Además, se añadieron 5,0 g de fluoruro de litio (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), y la mezcla se agitó durante 1 hora bajo una corriente de nitrógeno y después de calentar a 130°C durante 17 horas, se enfrió a temperatura ambiente para obtener un cristal de difluorofosfato de litio. El análisis de aniones se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, como resultado, la pureza de los cristales obtenidos de difluorofosfato de litio fue de 90% en términos del área relativa.

(Ejemplo 2-6)

Se pesó ácido difluorofosfórico (reactivo, producido por Fluorochem Ltd.) (18,3 g) en un vaso de PFA de 250 ml de volumen, y se añadieron 4,0 g de hexafluorofosfato de litio (reactivo, producido por Stella Chemifa Corporation). Además, se añadieron 10,4 g de cloruro de sodio (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), y la mezcla se agitó durante 1 hora bajo una corriente de nitrógeno y después de calentar a 130°C durante 17 horas, se enfrió a temperatura ambiente para obtener un cristal mixto de difluorofosfato de sodio y difluorofosfato de litio. El análisis de aniones se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 2-6, como resultado, el ion difluorofosfato obtenido fue de 93% en términos del área relativa.

(Ejemplo 2-7)

Se pesó ácido difluorofosfórico (reactivo, producido por Fluorochem Ltd.) (18,6 g) en un vaso de PFA de 250 ml de volumen, y se añadieron 4,1 g de hexafluorofosfato de litio (reactivo, producido por Stella Chemifa Corporation). Además, se añadieron 13,5 g de cloruro de potasio (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y 20,0 g de carbonato de dimetilo, y la mezcla se agitó durante 1 hora bajo una corriente de nitrógeno y después de calentar a 130°C durante 17 horas, se enfrió a temperatura ambiente para obtener un cristal mixto de difluorofosfato de potasio y difluorofosfato de litio. El análisis de aniones se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 2-6, como resultado, el ion difluorofosfato obtenido fue de 91% en términos del área relativa.

(Ejemplo 2-8)

Se pesó ácido difluorofosfórico (reactivo, producido por Fluorochem Ltd.) (15,4 g) en un vaso de PFA de 250 ml de volumen, y se añadieron 3,4 g de hexafluorofosfato de litio (reactivo, producido por Stella Chemifa Corporation). Además, se añadieron 7,1 g de cloruro de magnesio (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y 15,0 g de carbonato de dimetilo (reactivo, producido por Kishida Chemical Co., Ltd.), y la mezcla se agitó durante 1 hora bajo una corriente de nitrógeno y después de calentar a 130°C durante 17 horas, se enfrió a temperatura ambiente para obtener un cristal mixto de difluorofosfato de magnesio y difluorofosfato de litio. El análisis de aniones se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 2-6, como resultado, el ion difluorofosfato obtenido fue de 91% en términos del área relativa.

(Ejemplo Comparativo 2-1)

El procedimiento de producción se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 2-1 excepto porque no se utilizó hexafluorofosfato de litio. La pureza de los cristales obtenidos de difluorofosfato de litio fue de 60% en términos del área relativa.

(Ejemplo Comparativo 2-2)

El procedimiento de producción se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 2-2 excepto porque no se utilizó hexafluorofosfato de litio. La pureza de los cristales obtenidos de difluorofosfato de litio fue de 62% en términos del área relativa.

(Ejemplo Comparativo 2-3)

El procedimiento de producción se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 2-3 excepto porque no se utilizó hexafluorofosfato de sodio. La pureza de los cristales obtenidos de difluorofosfato de sodio fue de 55% en términos del área relativa.

5 (Ejemplo Comparativo 2-4)

El procedimiento de producción se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 2-4 excepto porque no se utilizó hexafluorofosfato de potasio. La pureza de los cristales obtenidos de difluorofosfato de potasio fue de 45% en términos del área relativa.

10

(Ejemplo Comparativo 2-5)

El procedimiento de producción se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 2-5 excepto porque no se utilizó hexafluorofosfato de litio. La pureza de los cristales obtenidos de difluorofosfato de litio fue de 48% en términos del área relativa.

15

(Ejemplo Comparativo 2-6)

El procedimiento de producción se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 2-6 excepto porque no se utilizó hexafluorofosfato de litio. El ion difluorofosfato de los cristales obtenidos fue de 49% en términos del área relativa.

20

(Ejemplo Comparativo 2-7)

El procedimiento de producción se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 2-7 excepto porque no se utilizó hexafluorofosfato de litio. El ion difluorofosfato de los cristales obtenidos fue de 46% en términos del área relativa.

25

(Ejemplo Comparativo 2-8)

El procedimiento de producción se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 2-8 excepto porque no se utilizó hexafluorofosfato de litio. El ion difluorofosfato de los cristales obtenidos fue de 40% en términos del área relativa.

30

A partir de la comparación de los resultados de los Ejemplos 2-1 a 2-8 con los resultados de los Ejemplos Comparativos 2-1 a 2-8, se observa que de acuerdo con el procedimiento de producción (el segundo procedimiento de producción) de la presente invención, se puede conseguir un difluorofosfato de alta pureza.

35 <Producción de la batería secundaria >

En los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos, se fabricó una batería secundaria, y se realizó la evaluación de la batería.

40 [Producción del Electrodo Positivo]

Se utilizaron 85 partes en masa de cobaltato de litio-níquel-manganeso ($\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$) como material activo del electrodo positivo y se mezclaron con 6 partes en masa de negro de humo y 9 partes en masa de poli(fluoruro de vinilideno) ("KF-1000", nombre comercial, producido por Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), y a esto se le añadió N-metil-2-pirrolidona para formar una suspensión. Esta suspensión se aplicó como revestimiento uniformemente en ambas superficies de una lámina de aluminio de 15 μm de espesor, a continuación se seco y se prensó adicionalmente para proporcionar una densidad de la capa de material activo del electrodo positivo de $3,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. De esta manera, se produjo el electrodo positivo.

45

50 [Producción del electrodo negativo]

Se añadieron 100 partes en masa de una dispersión acuosa de carboximetil celulosa de sodio (concentración de carboximetilcelulosa de sodio: 1% en masa) como espesante y 2 partes en masa de una dispersión acuosa de caucho de estireno-butadieno (concentración de caucho de estireno-butadieno: 50% en masa) como aglutinante a 98 partes en masa de polvo de grafito artificial ("KS-44", nombre comercial, producido por Timcal), y estos se mezclaron por medio de un dispersador para formar una suspensión. La suspensión obtenida se aplicó uniformemente como revestimiento sobre una superficie de una lámina de cobre de 12 μm de espesor, a continuación se secó y se prensó adicionalmente para proporcionar una densidad de la capa de material activo del electrodo negativo de $1,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. De esta manera, se produjo un electrodo negativo.

55

60

[Fabricación de la batería secundaria electrolítica no acuosa]

El electrodo positivo y el electrodo negativo producidos anteriormente y un separador elaborado de polietileno se apilaron en el orden de electrodo negativo, separador, electrodo positivo, separador y electrodo negativo. El

elemento de la batería así obtenido se envolvió en una película laminada de aluminio cilíndrica y después de la inyección de cada solución electrolítica de los Ejemplos y los Ejemplos comparativos, la carcasa se selló a vacío para producir una batería secundaria electrolítica no acuosa en forma de lámina sellada al vacío. Además, la batería de lámina se intercaló entre placas de vidrio y se prensó con el fin de mejorar el contacto entre los electrodos.

5

[Solución electrolítica no acuosa]

(Ejemplo 3-1)

10 Un cristal de difluorofosfato de litio se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 2-1, y el difluorofosfato de litio obtenido se secó completamente. En una atmósfera de argón seco, se disolvieron 1 mol/L de LiPF_6 completamente seco y 1% en masa del difluorofosfato de litio obtenido anteriormente en una mezcla de carbonato de etileno, carbonato de dimetilo y carbonato de etilmetilo (razón en volumen: 1:1:1) para preparar una solución electrolítica no acuosa.

15

[Evaluación de la batería]

(Tasa de retención del ciclo)

20 Carga/descarga inicial:

En un baño de temperatura constante a 25°C, la batería secundaria electrolítica no acuosa en forma de lámina se cargó a una constante corriente y voltaje constante de 4,2 V a 0,2 C y después se descargó a 3,0 V a 0,2 C. Este ciclo se repitió cinco veces para estabilizar la batería. La capacidad de descarga en el quinto ciclo se definió como la capacidad inicial. Por lo demás, 1 C indica un valor de corriente en el que toda la capacidad de una batería se descargó en 1 hora.

25

Prueba del Ciclo:

30 La batería después de la carga/descarga inicial se cargó a 4,2 V a 60°C mediante un procedimiento de corriente constante-voltaje constante 1 C y después se descargó a 3,0 V a corriente constante 1 C, y este ciclo de carga/descarga se repitió 500 veces. La razón de la capacidad de descarga en el ciclo 500^o con respecto a la capacidad de descarga en el primer ciclo se definió como la tasa de retención de ciclo.

35

(Tasa de descarga a baja temperatura Inicial)

Prueba a baja temperatura:

40 La batería después de la carga/descarga inicial se cargó a 4,2 V a 25°C mediante un procedimiento de corriente constante-voltaje constante de 0,2 C y después se sometió a de descarga de corriente constante de 0,2 C a -30°C. La capacidad de descarga se definió aquí como la capacidad inicial a baja temperatura, y la razón de la capacidad inicial de baja temperatura con respecto a la capacidad inicial se define como la tasa de descarga a baja temperatura inicial.

45

(Tasa de descarga a baja temperatura después de un ciclo)

La batería después de la prueba del ciclo se cargó a 4,2 V a 25°C mediante un procedimiento de corriente constante-voltaje constante de 0,2 C y después se descargó a 3,0 V a una corriente constante de 0,2 C. Este ciclo se repitió tres veces, y la capacidad de descarga en el tercer ciclo se definió como la capacidad post-ciclo. Después de eso, la misma batería se cargó a 4,2 V a 25°C mediante un procedimiento de corriente constante-voltaje constante de 0,2 C y después se sometió a descarga de corriente constante de 0,2 C a -30°C. La capacidad de descarga se definió aquí como la descarga a baja temperatura tras el ciclo, y la razón de la descarga a baja temperatura después del ciclo con respecto a la capacidad post-ciclo se definió como la tasa de descarga a baja temperatura después del ciclo. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

50

(Ejemplo 3-2)

Un cristal de difluorofosfato de litio se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, y el difluorofosfato de litio obtenido se secó completamente. La evaluación de la batería se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 3-1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

60

(Ejemplo 3-3)

Un cristal de difluorofosfato de litio se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1-2, y el difluorofosfato de litio

obtenido se secó completamente. La evaluación de la batería se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 3-1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

(Ejemplo 3-4)

5 Un cristal de difluorofosfato de litio se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1-3, y el difluorofosfato de litio obtenido se secó completamente. La evaluación de la batería se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 3-1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

10 (Ejemplo 3-5)

Un cristal de difluorofosfato de litio se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1-4, y el difluorofosfato de litio obtenido se secó completamente. La evaluación de la batería se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 3-1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

15 (Ejemplo Comparativo 3-1)

La evaluación de la batería se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 3-1 excepto porque no se añadió difluorofosfato de litio a la disolución electrolítica no acuosa. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

20 (Ejemplo Comparativo 3-2)

Evaluación de la batería se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 3-1 excepto porque se preparó una solución electrolítica no acuosa mediante el uso de difluorofosfato de litio producido sin el uso de hexafluorofosfato de litio en el Ejemplo 2-1.

25 Los resultados se muestran en la Tabla 1.

(Ejemplo Comparativo 3-3)

30 La evaluación de la batería se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 3-1 excepto porque se preparó una solución electrolítica no acuosa mediante el uso de difluorofosfato de litio producido sin el uso de hexafluorofosfato de litio en el Ejemplo 1-3. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

35 (Ejemplo Comparativo 3-4)

Se preparó difluorofosfato de litio remitiéndose al ejemplo del documento JP-A-2008-140767. Como aparato de reacción se utilizó un recipiente cerrado elaborado de SUS316L de un volumen nominal de 100 ml adosándole una válvula, un termómetro, un manómetro y una válvula de seguridad a su tapa. Este aparato de reacción se secó completamente y a continuación se colocó en una cámara cargada de gas argón, y se añadieron al baño de reacción y se disolvieron 15,2 g de la sal hexafluorofosfato de litio (reactivo, producido por Stella Chemifa Corporation), 30 ml de carbonato de dimetilo (reactivo, producido por Kishida Chemical Co., Ltd.) y 35,7 g de hexametildisiloxano (reactivo, producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). El aparato de reacción se cerró herméticamente con la tapa en un estado con una varilla agitadora colocando en el mismo un agitador magnético y a continuación se sacó de la cámara. Con posterioridad, se dejó que prosiguiera la reacción a 60°C durante 6 horas mientras se agitaba con el agitador magnético. Después de la finalización de la reacción, el sólido precipitado se separó por filtración a presión reducida utilizando un filtro de membrana, después se lavó con carbonato de dimetilo y se secó a presión reducida a 50°C y 1000 Pa o menos. Utilizando el difluorofosfato de litio obtenido, se realizó la evaluación de la batería de la misma manera que en el Ejemplo 3-1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

50

[Tabla 1]

	Tasa de descarga a baja temperatura Inicial (%)	Tasa de retención del ciclo (%)	Tasa de descarga a baja temperatura después del ciclo (%)
Ejemplo 3-1	65	70	64
Ejemplo 3-2	69	74	67
Ejemplo 3-3	69	74	66
Ejemplo 3-4	68	73	65
Ejemplo 3-5	64	69	62
Ejemplo comparativo 3-1	45	59	43

	Tasa de descarga a baja temperatura inicial (%)	Tasa de retención del ciclo (%)	Tasa de descarga a baja temperatura después del ciclo (%)
Ejemplo Comparativo 3-2	54	63	52
Ejemplo Comparativo 3-3	53	62	50
Ejemplo Comparativo 3-4	61	66	60

(Ejemplo 3-6)

- 5 Se fabricó y se evaluó una batería de la misma manera que en el Ejemplo 3-1 excepto porque se utilizó cobaltato de litio como el material activo del electrodo positivo en lugar de cobaltato de litio-níquel-manganeso. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

(Ejemplo Comparativo 3-5)

- 10 Se fabricó y se evaluó una batería de la misma manera que en el Ejemplo 3-6 excepto porque no se añadió difluorofosfato de litio a la disolución electrolítica no acuosa. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

(Ejemplo Comparativo 3-6)

- 15 Se fabricó y se evaluó una batería de la misma manera que en el Ejemplo 3-6 excepto porque se utilizó la solución electrolítica no acuosa preparada en el Ejemplo Comparativo 3-2. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

[Tabla 2]

	Tasa de descarga a baja temperatura inicial (%)	Tasa de retención del ciclo (%)	Tasa de descarga a baja temperatura después del ciclo (%)
Ejemplo 3-6	62	68	61
Ejemplo Comparativo 3-5	42	56	41
Ejemplo Comparativo 3-6	48	59	47

- 20 Los resultados de la Tabla 1 revelan lo siguiente.

25 En primer lugar, cuando los Ejemplos 3-1 a 3-5 en los que se utiliza una solución electrolítica no acuosa que contiene difluorofosfato de litio obtenido mediante el procedimiento de producción de la presente invención se comparan con el Ejemplo Comparativo 3-1 utilizando una solución electrolítica no acuosa que no contiene difluorofosfato de litio, en los Ejemplos 3-1 a 3-5, la tasa de descarga a baja temperatura inicial, la tasa de retención del ciclo y la velocidad de descarga a baja temperatura después del ciclo son, con mucho, mayores que en el ejemplo comparativo 3-1.

30 En los Ejemplos Comparativos 3-2 y 3-3 en los que se utiliza una solución electrolítica no acuosa que contiene difluorofosfato de litio preparada sin utilizar el procedimiento de producción de la presente invención, se mejoran varias características en comparación con el Ejemplo Comparativo 3-1, pero son inferiores a los Ejemplos 3-1 a 3-5.

35 La comparación con el Ejemplo Comparativo 3-4 en el que se utiliza difluorofosfato de litio producido por un método convencional también revela que las características de la batería resultan más mejoradas cuando se utiliza una solución electrolítica en la que se utiliza difluorofosfato de litio no acuoso obtenido por el procedimiento de producción de la presente invención.

40 Además, como se observa a partir de los resultados de la Tabla 2, incluso cuando se utiliza cobaltato de litio como el material activo del electrodo positivo en lugar de cobaltato de litio-níquel-manganeso, se obtienen las mismas mejoras de las características de la batería.

A partir de estos hechos, se entiende que la batería secundaria electrolítica no acuosa que utiliza la solución electrolítica no acuosa de la presente invención es excelente en las características de descarga a baja temperatura y características del ciclo.

Esta solicitud se basa en tres Solicitudes de Patente Japonesa (Solicitudes de Patente Núms. 2008-307202, 2008-307207 y 2008-307208) presentadas el 2 de Diciembre de 2008.

Aplicabilidad industrial

5 La solución electrolítica no acuosa y la batería secundaria electrolítica no acuosa de la presente invención no están particularmente limitadas en su uso y se pueden utilizar en varias aplicaciones conocidas. Sus ejemplos específicos incluyen un ordenador portátil, un ordenador de lápiz de entrada, una computadora móvil, un reproductor de libros electrónicos, un teléfono celular, un fax portátil, una copiadora portátil, una impresora portátil, un equipo de sonido para auriculares, una película de vídeo, una TV de cristal líquido, un limpiador de mano, un CD portátil, un mini disco, un transceptor, una agenda electrónica, una calculadora eléctrica, una tarjeta de memoria, una grabadora portátil, una radio, una fuente de energía de reserva, un motor, un coche, una motocicleta, una bicicleta motorizada, una bicicleta, un accesorio de iluminación, un juguete, una máquina de juegos, un reloj, una herramienta eléctrica, un estroboscopio y una cámara.

10

15

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un difluorofosfato, que comprende la siguiente etapa (1) o (2):
5 (1) hacer reaccionar (A) al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en oxoácidos de fósforo, anhídridos de oxoácidos de fósforo y oxihaluros de fósforo con (B) un hexafluorofosfato en presencia de fluoruro de hidrógeno, o
(2) hacer reaccionar al menos un haluro seleccionado del grupo que consiste en haluros de metales alcalinos, haluros de metales alcalinotérreos, haluros de aluminio y haluros de onio con ácido difluorofosfórico en presencia de un hexafluorofosfato.
10
2. El procedimiento de producción de un difluorofosfato como se reivindica en la reivindicación 1, que comprende la etapa (1).
15
3. El procedimiento de producción de un difluorofosfato como se reivindica en la reivindicación 1 o 2, en donde en la etapa (1), (C) al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en haluros, carbonatos, boratos, fosfatos, hidróxidos y óxidos de metal alcalino, de metal alcalinotérreo, de aluminio o de onio se hace reaccionar con (A) y (B) en presencia de fluoruro de hidrógeno.
20
4. El procedimiento de producción de un difluorofosfato como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde en la etapa (1), (A) es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en ácido fosfórico, pentóxido de difósforo, tricloruro de fosforilo, cloruro de difosforilo y ácido pirofosfórico
25
5. El procedimiento de producción de un difluorofosfato como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde en la etapa (1), el fluoruro de hidrógeno está en forma de ácido fluorhídrico anhidro o una mezcla de ácido fluorhídrico anhidro y un disolvente orgánico.
30
6. El procedimiento de producción de un difluorofosfato como se reivindica en la reivindicación 3, en donde en la etapa (1), (C) es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en haluros, carbonatos, boratos, fosfatos, hidróxidos y óxidos de metal alcalino.
35
7. El procedimiento de producción de un difluorofosfato como se reivindica en la reivindicación 6, en donde en la etapa (1), el metal alcalino de (C) es de litio.
8. El procedimiento de producción de un difluorofosfato como se reivindica en la reivindicación 7, en donde en la etapa (1), (C) es al menos uno cualquiera de carbonato de litio y fluoruro de litio.
40
9. El procedimiento de producción de un difluorofosfato como se reivindica en la reivindicación 1, que comprende la etapa (2).
45
10. El procedimiento de producción de un difluorofosfato como se reivindica en la reivindicación 9, en donde en la etapa (2), el haluro es un haluro de metal alcalino.
11. El procedimiento de producción de un difluorofosfato como se reivindica en la reivindicación 10, en donde en la etapa (2), el haluro de metal alcalino es al menos uno cualquiera de fluoruro de litio y cloruro de litio.
50
12. El procedimiento de producción de un difluorofosfato como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el hexafluorofosfato es al menos un miembro seleccionado entre hexafluorofosfato de litio, hexafluorofosfato de sodio, hexafluorofosfato de potasio y hexafluorofosfato de amonio.