

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 817 927**

51 Int. Cl.:

H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/137 (2010.01)
H01M 4/60 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2013 PCT/JP2013/083061**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2014 WO14092071**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2013 E 13862280 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2020 EP 2913879**

54 Título: **Batería secundaria de electrolito no acuoso y método para fabricar la misma**

30 Prioridad:

13.12.2012 JP 2012272378

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.04.2021

73 Titular/es:

**NITTO DENKO CORPORATION (100.0%)
1-2 Shimohozumi 1-chome
Ibaraki-shi, Osaka 567-8680, JP**

72 Inventor/es:

**TAKE HIROYOSHI;
KAJISA YUKI;
ABE MASAO y
UETANI YOSHIHIRO**

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 817 927 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

Batería secundaria de electrolito no acuoso y método para fabricar la misma

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una batería secundaria de electrolito no acuoso y a un método para fabricar la misma, y particularmente a una batería secundaria de electrolito no acuoso que tiene una densidad de energía en peso excelente y suprime eficazmente el deterioro del rendimiento de la batería, y a un método para fabricar la misma.

Técnica anterior

Con la reciente mejora y el avance de la tecnología electrónica para PC móviles, teléfonos móviles, asistentes digitales personales (PDA), etc., las baterías secundarias y similares, que pueden cargarse y descargarse repetidamente, se usan ampliamente como dispositivos de almacenamiento de energía para estos aparatos electrónicos.

De estas baterías secundarias, una batería secundaria, que incluye un electrodo positivo preparado usando un óxido de metal de transición que contiene litio, como óxido de manganeso de litio u óxido de cobalto de litio, como material activo de electrodo y electrodo negativo preparado usando un material carbonoso capaz de insertar/desertar iones de litio, se usa ampliamente como una batería secundaria de iones de litio de tipo de intercalación de litio en ambos electrodos (*rocking chair*) en la que la concentración de iones de litio en la disolución de electrolito no cambia sustancialmente durante su carga y descarga. En comparación con la denominada batería secundaria de tipo de reserva, la batería secundaria de iones de litio de tipo de intercalación de litio en ambos electrodos puede reducirse en tamaño dado que puede reducirse una cantidad de disolución de electrolito, y la batería secundaria de iones de litio de tipo de intercalación de litio en ambos electrodos se usa ampliamente como dispositivo de almacenamiento de energía para los aparatos electrónicos mencionados anteriormente, dado que tiene un alto densidad de energía a pesar de su pequeño tamaño.

Sin embargo, esta batería secundaria de iones de litio, que genera energía eléctrica a través de una reacción electroquímica, presenta desventajosamente una menor densidad de potencia debido a su menor velocidad de reacción electroquímica. Además, la batería secundaria de iones de litio tiene una mayor resistencia interna, por lo que la descarga rápida y la carga rápida de la batería secundaria son difíciles. Además, la batería secundaria generalmente tiene una vida útil más corta, es decir, una característica de ciclo más escasa, porque los electrodos y la disolución de electrolito se degradan debido a la reacción electroquímica asociada con la carga y la descarga.

También se conoce una batería secundaria de electrolito no acuoso en la que se usa un polímero eléctricamente conductor, tal como una polianilina que contiene un dopante, como material activo de electrodo positivo para hacer frente al problema mencionado anteriormente (véase PLT 1). En general, sin embargo, dado que la batería secundaria que emplea el polímero eléctricamente conductor como material activo del electrodo positivo es del tipo de migración aniónica en la que el polímero del electrodo positivo se dopa con un anión en un periodo de carga y se desdopa con el anión en un periodo de descarga, la batería secundaria no puede constituir la batería secundaria de tipo de intercalación de litio en ambos electrodos tal como se describió anteriormente. Por consiguiente, la batería secundaria de electrolito no acuoso que emplea el polímero eléctricamente conductor como material activo del electrodo positivo requiere básicamente una gran cantidad de una disolución de electrolito y, en consecuencia, la batería secundaria de electrolito no acuoso tiene el problema de que es imposible contribuir a la reducción de tamaño de la batería.

Para resolver un problema de este tipo, se propone una batería secundaria que es del tipo de migración de cationes y sustancialmente libre de cambios en la concentración de iones en la disolución de electrolito mediante el uso de un polímero eléctricamente conductor que contiene un anión polimérico tal como poli(sulfonato de vinilo) como dopante en un electrodo positivo (véase PLT 2). Se describen baterías secundarias adicionales en los documentos de patente 3 a 9 y en el documento no de patente 1. Sin embargo, ninguno de estos documentos describe una batería secundaria que comprenda el material de electrodo positivo, el material de electrodo negativo y el agente formador de película de electrodo negativo, tal como se especifica en las reivindicaciones adjuntas.

Documento de técnica relacionada60 **Documentos de patentes**

Documento de patente 1: JP-A-HEI3(1991)-129679

Documento de patente 2: JP-A-HEI1(1989)-132052

65 Documento de patente 3: WO 2011/154692 A1

Documento de patente 4: JP 2008 218381 A

Documento de patente 5: US 2011/143216 A1

Documento de patente 6: US 2003/180618 A1

Documento de patente 7: US 2009/053589 A1

Documento de patente 8: JP 2009 289757 A

Documento de patente 9: JP 2000 082496 A

Bibliografía no de patentes

Documento no de patente 1: SIVAKKUMAR S. R. *et al.*: "Polyterthiophene/CNT composite as a cathode material for lithium batteries employing an ionic liquid electrolyte", *Electrochimica Acta*, vol. 54, n.º 27, pág. 6844-6849.

Sumario de la invención

Sin embargo, la batería secundaria de PLT 2 usa metal, tal como litio, para el electrodo negativo. En general, en la batería secundaria de iones de litio, se cree que es deseable desde el punto de vista de las características de seguridad y ciclo que se utilice un material carbonoso capaz de insertar/desertar iones de litio para el electrodo negativo. Dado que lo mismo es cierto con respecto a una batería secundaria de electrolito no acuoso en la que se usa el polímero eléctricamente conductor en el electrodo positivo, este punto se ve como un problema en la batería secundaria de PLT 2.

Por tanto, los presentes inventores han realizado diversos estudios y experimentos relacionados con la batería secundaria de electrolito no acuoso en la que el polímero eléctricamente conductor se usa para el electrodo positivo y el material carbonoso se usa para el electrodo negativo, y en el proceso de los estudios y experimentos, intentaron mejorar el deterioro del rendimiento de la batería, que es un problema en la batería secundaria de electrolito no acuoso que tiene la estructura mencionada anteriormente.

La presente invención se realizó en vista de tales circunstancias, y un objeto de la presente invención es proporcionar una batería secundaria de electrolito no acuoso usando el polímero eléctricamente conductor en el electrodo positivo y el material carbonoso en el electrodo negativo, que tiene una densidad de energía en peso excelente y puede suprimir eficazmente el deterioro del rendimiento de la batería, y un método para fabricar la misma.

Según un primer aspecto de la presente invención para lograr el objeto mencionado anteriormente, se proporciona una batería secundaria de electrolito no acuoso, que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y una disolución de electrolito que contiene una sal de soporte que tiene conductividad iónica, en la que el electrodo positivo contiene un polímero eléctricamente conductor, siendo el polímero eléctricamente conductor al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polianilina, derivados de polianilina, polipirrol y derivados de polipirrol, en la que el electrodo negativo contiene un material carbonoso capaz de insertar/desertar iones de litio, y en la que la disolución de electrolito contiene un agente formador de película de electrodo negativo.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método para fabricar la batería secundaria de electrolito no acuoso del primer aspecto mencionado anteriormente de la presente invención, que incluye las etapas (I) a (III) a continuación:

(I) preparar un electrodo positivo y un electrodo negativo, y disponer un separador entre el electrodo positivo y el electrodo negativo para producir un componente apilado que incluye el electrodo positivo, el separador y el electrodo negativo;

(II) alojar al menos uno de los componentes apilados en un contenedor de batería; y

(III) verter una disolución de electrolito en el contenedor de batería.

Es decir, el electrodo de polímero positivo que incluye un polímero eléctricamente conductor tal como se especifica en la reivindicación 1 adjunta tiene características de que es excelente en cuanto a densidad de potencia, etc., pero dado que el electrodo de polímero positivo presenta la propiedad de capturar un ácido en la disolución de electrolito dependiendo del tipo de polímero eléctricamente conductor, el electrodo negativo fabricado de un material carbonoso se erosiona por una reacción secundaria debida al ácido si la batería secundaria se deja en reposo durante un tiempo prolongado, lo que da como resultado un deterioro del rendimiento de la batería. Los presentes

inventores que habían hecho tales descubrimientos a partir de diversos experimentos, llevaron a cabo investigaciones serias con el fin de resolver el deterioro del rendimiento de la batería en la batería secundaria de electrolito no acuoso que tiene la constitución mencionada anteriormente. En consecuencia, encontraron que al permitir que la disolución de electrolito contenga un agente formador de película de electrodo negativo, se forma una película estable en el lado del electrodo negativo debido a la acción del agente formador de película de electrodo negativo en la carga/descarga inicial, y por tanto una reacción secundaria que se produce en el lado del electrodo negativo puede suprimirse eficazmente en virtud de la película, y puede suprimirse la autodescarga en un estado de descarga para evitar el deterioro del rendimiento de la batería.

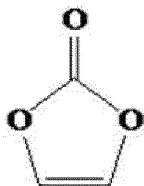
Tal como se describió anteriormente, la batería secundaria de electrolito no acuoso de la presente invención incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y una disolución de electrolito que contiene una sal de soporte que tiene conductividad iónica, en la que el electrodo positivo contiene un polímero eléctricamente conductor tal como se especifica en la reivindicación 1 adjunta, en la que el electrodo negativo contiene un material carbonoso capaz de insertar/desertar iones de litio, y en la que la disolución de electrolito contiene un agente formador de película de electrodo negativo. Por consiguiente, la batería secundaria de electrolito no acuoso de la presente invención tiene una densidad de energía en peso excelente y puede suprimir eficazmente el deterioro del rendimiento de la batería.

Particularmente, cuando la disolución de electrolito contiene hexafluorofosfato de litio como sal de soporte, dado que una película diferente de la película formada por el agente formador de película de electrodo negativo se forma adicionalmente sobre la superficie del electrodo negativo además de la película formada por el agente formador de película de electrodo negativo, el deterioro del rendimiento de la batería puede suprimirse adicionalmente.

Cuando el electrodo positivo incluye además nitrógeno, dado que el electrodo positivo adsorbe un ácido producido en la disolución de electrolito, el deterioro del rendimiento de la batería puede suprimirse adicionalmente.

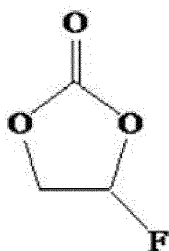
Cuando el agente formador de película de electrodo negativo en la disolución de electrolito es al menos uno de carbonato de vinileno representado por la siguiente fórmula (1) y carbonato de fluoroetileno representado por la siguiente fórmula (2), el deterioro del rendimiento de la batería puede suprimirse más.

[Fórmula química 1]



... (1)

[Fórmula química 2]



... (2)

Según la invención, el polímero eléctricamente conductor usado para el electrodo positivo es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polianilina, derivados de polianilina, polipirrol y derivados de polipirrol, lo que permite que se logre una mejora adicional del rendimiento de la batería tal como una densidad de energía en peso.

Cuando el electrodo positivo incluye además el siguiente componente (a), se logra una mejora adicional del rendimiento de la batería, tal como una densidad de energía en peso:

(a) al menos uno de poli(ácido carboxílico) y una sal de metal de poli(ácido carboxílico).

Cuando el poli(ácido carboxílico) (a) mencionado anteriormente es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), poli(ácido vinilbenzoico), poli(ácido alilbenzoico), poli(ácido metalilbenzoico), poli(ácido maleico), poli(ácido fumárico), poli(ácido asparagínico) y poli(ácido glutámico), se logra una mejora adicional de la densidad de energía en peso.

Además, cuando la sal de metal de poli(ácido carboxílico) (a) es al menos una sal de metal alcalino de poli(ácido carboxílico) y una sal de metal alcalinotérreo de poli(ácido carboxílico), se logra eficazmente una mejora de la densidad de energía en peso.

5 Cuando el método para fabricar la batería secundaria de electrolito no acuoso incluye las siguientes etapas (I) a (III), se logra una batería secundaria de electrolito no acuoso que tiene una densidad de energía en peso excelente y un deterioro reducido del rendimiento de la batería:

10 (I) preparar un electrodo positivo y un electrodo negativo, y disponer un separador entre el electrodo positivo y el electrodo negativo para producir un componente apilado que incluye el electrodo positivo, el separador y el electrodo negativo;

15 (II) alojar al menos uno de los componentes apilados en un contenedor de batería; y

(III) verter una disolución de electrolito en el contenedor de batería.

Breve descripción de los dibujos

20 La figura 1 es un gráfico que muestra las características de autodescarga en el que un eje vertical es el voltaje (V) y un eje horizontal es el tiempo (horas) en las baterías secundarias de electrolito no acuoso del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1.

25 La figura 2 es un gráfico que muestra las características de autodescarga en el que un eje vertical es el voltaje (V) y un eje horizontal es el tiempo (horas) en baterías secundarias de electrolito no acuoso del ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 2.

30 La figura 3 es un gráfico que muestra las características de autodescarga en el que un eje vertical es el voltaje (V) y un eje horizontal es el tiempo (horas) en baterías secundarias de electrolito no acuoso de los ejemplos 3 a 7 y el ejemplo comparativo 3.

35 La figura 4 es un gráfico que muestra las características de autodescarga en el que un eje vertical es el voltaje (V) y un eje horizontal es el tiempo (horas) en baterías secundarias de electrolito no acuoso de los ejemplos 8 a 10 y el ejemplo comparativo 3.

La figura 5 es un gráfico que muestra las características de autodescarga en el que un eje vertical es el voltaje (V) y un eje horizontal es el tiempo (horas) en baterías secundarias de electrolito no acuoso de los ejemplos 11 a 15 y el ejemplo comparativo 4.

40 La figura 6 es un gráfico que muestra las características de autodescarga en el que un eje vertical es el voltaje (V) y un eje horizontal es el tiempo (horas) en baterías secundarias de electrolito no acuoso del ejemplo 16 y del ejemplo comparativo 5.

Descripción de las realizaciones

45 A continuación se describirá en detalle una realización de la presente invención, pero la siguiente descripción es un ejemplo de una realización de la presente invención y la presente invención no se limita a la siguiente descripción.

50 La batería secundaria de electrolito no acuoso de la presente invención incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y una disolución de electrolito que contiene una sal de soporte que tiene conductividad iónica, en la que el electrodo positivo contiene un polímero eléctricamente conductor tal como se especifica en la reivindicación 1 adjunta, en la que el electrodo negativo contiene un material carbonoso capaz de insertar/desertar iones de litio, y en la que la disolución de electrolito contiene un agente formador de película de electrodo negativo. En la presente invención, el término "agente formador de película de electrodo negativo" se refiere a una sustancia que actúa para formar una película sobre una superficie del electrodo negativo a la carga inicial. Particularmente, se usa preferiblemente una sustancia que reacciona más rápido que un disolvente de disolución de electrolito comúnmente usado en la carga inicial y forma una película que tiene una característica excelente.

60 Los miembros mencionados anteriormente, los materiales que van a usarse y similares se describirán a continuación sucesivamente.

<Electrodo positivo>

65 [Polímero eléctricamente conductor]

Tal como se describió anteriormente, el electrodo positivo de la batería secundaria de electrolito no acuoso de la presente invención contiene un polímero eléctricamente conductor. El polímero eléctricamente conductor en la presente invención tiene una conductividad eléctrica variable debido a la inserción o deserción de especies de iones con respecto al polímero con el fin de compensar el cambio en la carga eléctrica que se generará o eliminará por una reacción de oxidación o una reacción de reducción que se produce en una cadena principal del polímero.

El polímero tiene una conductividad eléctrica más alta en un estado dopado y tiene una conductividad eléctrica más baja en un estado desdopado. Incluso si el polímero eléctricamente conductor pierde su conductividad eléctrica debido a la reacción de oxidación o la reacción de reducción para ser por tanto eléctricamente aislante (en el estado desdopado), el polímero puede volver a tener una conductividad eléctrica reversiblemente debido a la reacción de oxidación/reducción. Por tanto, en la presente invención, el polímero eléctricamente aislante en el estado desdopado también se clasifica en la categoría de polímero eléctricamente conductor.

El polímero eléctricamente conductor es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polipirrol, polianilina y derivados de los mismos. Se usan polianilina, derivados de polianilina, polipirrol y derivados de polipirrol, cada uno de los cuales tiene una capacidad electroquímica superior, y se usan preferiblemente derivados de polianilina y polianilina.

En la presente invención, la polianilina descrita anteriormente se refiere a un polímero preparado mediante polimerización electrolítica o polimerización por oxidación química de anilina, y los derivados de polianilina se refieren a polímeros preparados, por ejemplo, mediante polimerización electrolítica o polimerización por oxidación química de derivados de anilina.

Los ejemplos de los derivados de anilina incluyen derivados de anilina preparados sustituyendo anilina en posiciones distintas a la posición 4 de la misma con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en grupos alquilo, grupos alqueno, grupos alcoxilo, grupos arilo, grupos ariloxilo, grupos alquilarilo, grupos arilalquilo y grupos alcoxialquilo. Los ejemplos específicos preferidos de los derivados de anilina incluyen anilinas sustituidas en o, tales como o-metilanilina, o-etilanilina, o-fenilanilina, o-metoxianilina y o-etoxianilina, y anilinas sustituidas en m, tales como m-metilanilina, m-etilanilina, m-metoxianilina, m-etoxianilina y m-fenilanilina, que pueden usarse solas o en combinación. En la presente invención, aunque tiene un sustituyente en la posición 4, la p-fenilaminoanilina se usa ventajosamente como derivado de anilina porque la polianilina puede proporcionarse mediante la polimerización por oxidación de p-fenilaminoanilina.

En la presente invención, "anilina o el derivado de anilina" puede denominarse simplemente "anilina", y "al menos uno de la polianilina y el derivado de polianilina" puede denominarse simplemente "polianilina". Por consiguiente, incluso si se prepara un polímero para el polímero eléctricamente conductor a partir de un derivado de anilina, el polímero resultante puede denominarse por tanto "polianilina eléctricamente conductora".

El electrodo positivo según la batería secundaria de electrolito no acuoso de la presente invención preferiblemente contiene además nitrógeno además del polímero eléctricamente conductor. En el presente documento, el significado del término "contener nitrógeno" incluye no solo el caso en el que un átomo de nitrógeno está contenido en una estructura molecular del polímero eléctricamente conductor, sino también el caso de añadir una sustancia que sirve como fuente de nitrógeno a un material por separado. Tal como se describió anteriormente, cuando el material del electrodo positivo contiene nitrógeno, el material del electrodo positivo adsorbe un ácido producido en la disolución de electrolito de manera más eficaz. Por otro lado, en el electrodo positivo, también se prefiere incluir además al menos uno de poli(ácido carboxílico) y una sal de metal de poli(ácido carboxílico) (a).

[Al menos uno de poli(ácido carboxílico) y sal de metal de poli(ácido carboxílico) (a)]

En la presente invención, el poli(ácido carboxílico) se refiere a un polímero que tiene un grupo carboxilo en una molécula. Como poli(ácido carboxílico), por ejemplo, se usan preferiblemente poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), poli(ácido vinilbenzoico), poli(ácido alilbenzoico), poli(ácido metalilbenzoico), poli(ácido maleico), poli(ácido fumárico), poli(ácido asparagínico) y poli(ácido glutámico), entre los que se prefieren más el poli(ácido acrílico) y el poli(ácido metacrílico). Estos poli(ácidos carboxílicos) pueden usarse solos o en combinación.

La sal de metal de poli(ácido carboxílico) se refiere, por ejemplo, a una sal de metal alcalino o una sal de metal alcalinotérreo, y estas sales de metal pueden usarse solas o en combinación. La sal de metal alcalino es preferiblemente una sal de litio o una sal de sodio, y la sal de metal alcalinotérreo es preferiblemente una sal de magnesio o una sal de calcio.

[Forma exterior del electrodo positivo]

El electrodo positivo según la batería secundaria de electrolito no acuoso de la presente invención comprende un material compuesto fabricado de al menos el polímero eléctricamente conductor y el componente (a) mencionado anteriormente, y preferiblemente formado en una lámina porosa. En general, el electrodo positivo tiene preferiblemente un grosor de 1 a 500 μm , más preferiblemente de 10 a 300 μm .

El grosor del electrodo positivo se mide mediante un medidor de cuadrante (fabricado por Ozaki Mfg. Co., Ltd.) que es una placa plana que incluye una parte distal que tiene un diámetro de 5 mm. La medición se realiza en diez puntos de una superficie del electrodo y se promedian los valores de medición. Cuando el electrodo positivo (capa porosa) se proporciona en un colector de corriente para combinarlo con el colector de corriente, se mide el grosor del producto combinado de la manera mencionada anteriormente y se promedian los valores de medición. Luego, el grosor del electrodo positivo se determina restando el grosor del colector de corriente del grosor promedio del producto combinado.

10 [Producción de electrodo positivo]

El electrodo positivo según la batería secundaria de electrolito no acuoso de la presente invención se produce, por ejemplo, de la siguiente manera. Por ejemplo, el componente (a) mencionado anteriormente se disuelve o dispersa en agua, y el polvo de polímero eléctricamente conductor y, según se requiera, un agente conductor tal como negro de carbono eléctricamente conductor se añaden y se dispersan suficientemente en la disolución resultante para preparar una pasta que tiene una viscosidad de disolución de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50 Pa·s. La pasta se aplica en un colector de corriente, y luego se evapora el agua de la pasta, por lo que puede producirse un electrodo de lámina como un producto compuesto (lámina porosa) que tiene una capa que contiene material activo de electrodo positivo que contiene el polímero eléctricamente conductor, el componente (a) y el agente conductor según se requiera en el colector de corriente.

El agente conductor es deseablemente un material eléctricamente conductor que tiene una conductividad eléctrica más alta, y es eficaz para reducir la resistencia eléctrica entre los materiales activos de la batería y libre de cambio en sus propiedades debido a la aplicación de un potencial en la descarga de la batería. Los ejemplos que pueden usarse generalmente del agente conductor incluyen negros de carbono eléctricamente conductores tales como negro de acetileno y negro Ketjen, y materiales de carbono fibroso tales como fibras de carbono y nanotubos de carbono.

En un material para formar el electrodo positivo según la batería secundaria de electrolito no acuoso de la presente invención, el componente (a) mencionado anteriormente se usa generalmente en una cantidad de 1 a 100 partes en peso, preferiblemente 2 a 70 partes en peso, lo más preferiblemente de 5 a 40 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del polímero eléctricamente conductor. Es decir, el motivo es que si la cantidad del componente (a) es excesivamente pequeña con respecto al polímero eléctricamente conductor, será imposible obtener una batería secundaria de electrolito no acuoso que tenga una densidad de energía en peso más alta, en cambio, si la cantidad del componente (a) es excesivamente grande, será imposible obtener una batería secundaria de electrolito no acuoso que tenga una mayor densidad de energía al considerar el peso total de la batería por un aumento del peso del electrodo positivo debido a un aumento del peso de un miembro distinto del material activo del electrodo positivo.

<Electrodo negativo>

El electrodo negativo según la batería secundaria de electrolito no acuoso de la presente invención está formado por un material que contiene un material carbonoso capaz de insertar/desertar iones, y puede usarse un material carbonoso conocido públicamente que se usa como material activo de electrodo negativo de una batería secundaria de iones de litio para el electrodo negativo. Los ejemplos específicos del material activo de electrodo negativo incluyen producto calcinado de coque, brea, resinas fenólicas, poliimididas y celulosa; grafito artificial; y grafito natural. Particularmente, se prefieren el grafito artificial y el grafito natural. Estos materiales carbonosos pueden usarse solos o en combinación.

El material carbonoso mencionado anteriormente se usa preferiblemente como componente principal del material de electrodo negativo. El "componente principal" en el presente documento se refiere a un componente que representa la mayor parte del material y también significa que el material puede consistir en el componente principal solo.

<Colector de corriente>

Los materiales a modo de ejemplo para el colector de corriente mencionado anteriormente incluyen láminas y mallas de metal tales como de níquel, aluminio, acero inoxidable y cobre. El colector de corriente de electrodo positivo y el colector de corriente de electrodo negativo pueden estar formados por el mismo material o pueden estar formados por diferentes materiales.

<Disolución de electrolito>

La disolución de electrolito está formada por un material que contiene un electrolito (sal de soporte) y un disolvente. En la presente invención, la disolución de electrolito contiene un agente formador de película de electrodo negativo.

El agente formador de película de electrodo negativo, tal como se describió anteriormente, se refiere a una sustancia que actúa para formar una película sobre la superficie del electrodo negativo a la carga inicial, y particularmente, se

usa preferiblemente una sustancia que reacciona más rápido que un disolvente de disolución de electrolito comúnmente usado a la carga inicial y forma una película que tiene una característica excelente. Los ejemplos específicos de la sustancia incluyen carbonato de vinileno, carbonato de fluoroetileno, 1,3-propanosultona, propilensulfito, etilensulfito, acetato de vinilo, carbonato de viniletileno, dimetilsulfito, carbonato de feniletileno, carbonato de fenilvinileno y fluoro- γ -butirolactona, que pueden usarse solos o en combinación. Particularmente, se prefieren el carbonato de vinileno y el carbonato de fluoroetileno dado que tienen una propiedad de formación de película superior para el electrodo negativo y, por tanto, pueden suprimir más el deterioro del rendimiento de la batería.

El contenido del agente formador de película de electrodo negativo en la disolución de electrolito es preferiblemente de 0,1 a 30 partes en peso, más preferiblemente de 0,1 a 20 partes en peso basándose en 100 partes en peso de la disolución de electrolito. Es decir, el motivo es que si el contenido del agente formador de película de electrodo negativo es menor que el intervalo mencionado anteriormente, será imposible formar una película eficaz, en cambio, si el contenido excede el intervalo anterior, dado que el agente formador de película de electrodo negativo existe por encima de la cantidad requerida para formar una película de electrodo negativo en la batería, lo que da como resultado la aparición de una reacción secundaria en un electrodo, que puede provocar una reducción en la capacidad o la generación de un gas.

Los ejemplos preferidos de un electrolito usado preferiblemente para la disolución de electrolito incluyen compuestos preparados combinando un ión metálico, tal como un ión de litio, con un contraión adecuado, tal como un ión sulfonato, un ión perclorato, un ión tetrafluoroborato, un ión hexafluorofosfato, un ión hexafluoroarsenato, un ión bis(trifluorometanosulfonil)imida, un ión bis(pentafluoroetanosulfonil)imida o un ión haluro. Por consiguiente, los ejemplos específicos del electrolito incluyen LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ y LiCl , que puede usarse solo o en combinación. En particular, si la disolución de electrolito contiene hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) como sal de soporte, se prefiere dado que el deterioro del rendimiento de la batería puede suprimirse adicionalmente.

En este caso, se sabe que el hexafluorofosfato de litio se descompone en la disolución de electrolito para producir un ácido tal como ácido fluorhídrico. Según la confirmación por los presentes inventores, el ácido fluorhídrico mencionado anteriormente que existe ligeramente en la disolución de electrolito forma una película diferente a la película formada por el agente formador de película de electrodo negativo, y por tanto se piensa que dado que la disolución de electrolito contiene hexafluorofosfato de litio, la estabilidad electroquímica y la eficiencia del material carbonoso que sirve como electrodo negativo se mejoran más.

Los ejemplos del disolvente que va a usarse en la disolución de electrolito incluyen disolventes no acuosos, es decir, disolventes orgánicos, tales como carbonatos, nitrilos, amidas y éteres. Los ejemplos específicos de disolventes orgánicos incluyen carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, metilcarbonato de etilo, acetonitrilo, propionitrilo, N,N'-dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona, dimetoxietano, dietoxietano y γ -butirolactona, que puede usarse sola o en combinación.

Como contenido de electrolito en la disolución de electrolito, se emplea una cantidad comúnmente usada como contenido de electrolito de la batería secundaria de electrolito no acuoso. Es decir, el electrolito en la disolución de electrolito se usa generalmente en un intervalo de concentración de 0,1 a 2,5 mol/l, preferiblemente de 0,5 a 1,5 mol/l en la disolución de electrolito. Si el contenido del electrolito es excesivamente bajo, será imposible obtener una batería secundaria de electrolito no acuosa con una densidad de energía en peso excelente, mientras que, si el contenido del electrolito es excesivamente alto, será también imposible obtener una batería secundaria de electrolito no acuoso que tiene una densidad de energía en peso excelente dado que la inserción/deserción de iones no funciona bien.

Cuando se usa un separador en la batería secundaria de electrolito no acuoso de la presente invención, el separador puede ser una lámina porosa aislante que es capaz de evitar un cortocircuito eléctrico entre el electrodo positivo y el electrodo negativo dispuestos en relación opuesta con el separador interpuesto entre ellos; es electroquímicamente estable; y tiene una mayor permeabilidad iónica y una determinada resistencia mecánica. Por tanto, por ejemplo, se usan preferiblemente papel, material textil no tejido y películas porosas fabricadas de una resina tal como polipropileno, polietileno o poliimida, y estos materiales pueden usarse solos o en combinación.

<Método de fabricación de una batería secundaria de electrolito no acuoso>

Un método para fabricar la batería secundaria de electrolito no acuoso de la presente invención usando los materiales mencionados anteriormente incluye las siguientes etapas (I) a (III). El método de producción se describirá a continuación en detalle.

(I) Una etapa de preparar un electrodo positivo y un electrodo negativo, y disponer un separador entre el electrodo positivo y el electrodo negativo para producir un componente apilado que incluye el electrodo positivo, el separador y el electrodo negativo.

(II) Una etapa de alojar al menos uno de los componentes apilados en un contenedor de batería.

(III) Una etapa para verter una disolución de electrolito en el contenedor de batería.

5 Específicamente, se apilan un electrodo positivo, un separador y un electrodo negativo para disponer el separador entre el electrodo positivo y el electrodo negativo para producir un componente apilado. Luego, el componente apilado se coloca en un contenedor de batería tal como un paquete laminado de aluminio o similar, y se seca a vacío. Luego, se vierte una disolución de electrolito en el contenedor de batería secado a vacío. Finalmente, se sella el paquete que sirve como contenedor de batería, con lo que se completa la batería secundaria de electrolito no acuoso de la presente invención.

10

<Batería secundaria de electrolito no acuoso>

15 Además de la celda laminada, la batería secundaria de electrolito no acuoso de la presente invención puede tener diversas formas, tal como una forma de película, una forma de lámina, una forma cuadrada, una forma cilíndrica y una forma de botón.

Ejemplos

20 A continuación en el presente documento se describirán ejemplos de la invención junto con ejemplos comparativos. Sin embargo, la presente invención no se limita a estos ejemplos sin apartarse de la esencia de la invención.

25 En primer lugar, se prepararon y produjeron los siguientes materiales y elementos constituyentes antes de la producción de baterías secundarias de electrolito no acuoso según los ejemplos de la invención y los ejemplos comparativos.

[Preparación de polímero eléctricamente conductor 1]

30 Como polímero eléctricamente conductor 1, se preparó polvo de una polianilina eléctricamente conductora que contenía ácido tetrafluorobórico como dopante de la siguiente manera.

35 Es decir, en primer lugar, se añadieron 84,0 g (0,402 mol) de una disolución acuosa de ácido tetrafluorobórico (reactivo de calidad especial fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) con una concentración del 42% en peso a 138 g de agua de intercambio iónico contenida en un vaso de precipitados de vidrio de 300 ml de volumen. Luego, se añadieron 10,0 g (0,107 mol) de anilina a la disolución resultante, mientras se agitaba la disolución con un agitador magnético. Inmediatamente después de la adición de anilina a la disolución acuosa de ácido tetrafluorobórico, se dispersó anilina en forma de gotitas oleosas en la disolución acuosa de ácido tetrafluorobórico y luego se disolvió en agua durante varios minutos para proporcionar una disolución acuosa de anilina transparente homogénea. La disolución acuosa de anilina así proporcionada se enfrió hasta -4°C o menos con el uso de una incubadora refrigerante.

40

45 Luego, se añadieron poco a poco 11,63 g (0,134 mol) de un agente oxidante de dióxido de manganeso en polvo (reactivo de calidad 1 fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) a la disolución acuosa de anilina, mientras que se mantuvo la mezcla en el vaso de precipitados a una temperatura no superior a -1°C. Inmediatamente después de añadir el agente oxidante a la disolución acuosa de anilina, el color de la disolución acuosa de anilina se volvió verde oscuro. Después de eso, se agitó continuamente la disolución, por lo que comenzó la generación de un sólido de color verde oscuro.

50 Después de añadir el agente oxidante en 80 minutos de esta manera, se enfrió la mezcla de reacción resultante que contenía el producto de reacción así generado y se agitó durante 100 minutos adicionales. Después de eso, se filtró con succión el sólido resultante a través de papel de filtro n.º 2 (fabricado por ADVANTEC Corporation) con el uso de un embudo Buchner y una botella de succión para proporcionar polvo. Se lavó el polvo en una disolución acuosa de ácido tetrafluorobórico de aproximadamente 2 mol/l con agitación por medio del agitador magnético, luego se lavó en acetona varias veces con agitación y se filtró a presión reducida. Se secó a vacío el polvo resultante a temperatura ambiente (25°C) durante 10 horas. Por tanto, se proporcionaron 12,5 g de una polianilina eléctricamente conductora (polímero eléctricamente conductor 1) que contenía ácido tetrafluorobórico como dopante, que era un polvo verde brillante.

55

(Conductividad eléctrica del polímero eléctricamente conductor 1)

60

65 Después de triturar 130 mg del polvo de polianilina eléctricamente conductor en un mortero de ágata, se compactó el polvo resultante para dar un disco de polianilina eléctricamente conductor que tiene un diámetro de 13 mm y un grosor de 720 μm a vacío a una presión de 75 MPa durante 10 minutos mediante una máquina formadora de comprimidos de KBr para la medición del espectro infrarrojo. El disco tenía una conductividad eléctrica de 19,5 S/cm medida mediante una medición de conductividad eléctrica de cuatro puntos mediante el método de Van der Pauw.

(Preparación de polímero eléctricamente conductor 1 en estado desdopado)

5 Se puso el polvo de polianilina eléctricamente conductor proporcionado en el estado dopado de la manera mencionada anteriormente en una disolución acuosa de hidróxido de sodio de 2 mol/l y se agitó en un matraz separable de 3 L durante 30 minutos. Por tanto, se desdopó el polvo de polianilina eléctricamente conductor dopado con el dopante de ácido tetrafluorobórico mediante una reacción de neutralización. Se lavó la polianilina desdopada con agua hasta que el filtrado se volvió neutro. Luego, se lavó la polianilina desdopada en acetona con agitación y se filtró a presión reducida a través de papel de filtro n.º 2 con el uso de un embudo Buchner y una botella de succión. Por tanto, se proporcionó polvo de polianilina desdopado sobre el papel de filtro n.º 2. Se secó el polvo resultante a vacío a temperatura ambiente durante 10 horas, mediante lo cual se proporcionó un polvo de polianilina marrón en estado desdopado.

(Preparación de polímero eléctricamente conductor 1 en estado de dopado reducido)

15 A continuación, se puso el polvo de polianilina en estado desdopado en una disolución acuosa de fenilhidrazina en metanol y se redujo durante 30 minutos con agitación. Debido a la reducción, el color del polvo de polianilina pasó de marrón a gris. Después de la reacción, se lavó el polvo de polianilina resultante con metanol y luego con acetona, se filtró y se secó a vacío a temperatura ambiente. Por tanto, se proporcionó polianilina en un estado desdopado reducido.

20 (Conductividad eléctrica del polímero eléctricamente conductor 1 en estado desdopado reducido)

25 Después de moler 130 mg del polvo de polianilina en estado desdopado reducido en un mortero de ágata, se compactó el polvo resultante para dar un disco de polianilina en un estado desdopado reducido que tenía un grosor de 720 μm a vacío a una presión de 75 MPa durante 10 minutos mediante una máquina formadora de comprimidos de KBr para la medición del espectro infrarrojo. El disco tenía una conductividad eléctrica de $5,8 \times 10^{-3}$ S/cm medido por medición de conductividad eléctrica de cuatro puntos mediante el método de Van der Pauw. Esto significa que el compuesto de polianilina era un compuesto de material activo que tenía una conductividad eléctrica variable debido a la inserción/deserción de iones.

30 [Preparación de polímero eléctricamente conductor 2]

Se preparó polvo de un polipirrol eléctricamente conductor que contenía ácido antraquinona-2-sulfónico como dopante como un polímero eléctricamente conductor de la siguiente manera.

35 Es decir, en primer lugar, se disolvieron 25 g (0,373 moles) de pirrol en 430 g de agua de intercambio iónico con agitación para producir una disolución acuosa al 5,5% en peso. En esta disolución, se disolvieron 30,5 g (0,093 mol) de antraquinona-2-sulfonato de sodio monohidratada. Además de la disolución resultante, se añadieron gota a gota poco a poco 243 g de una disolución acuosa de peroxodisulfato de amonio al 35% en peso a temperatura ambiente en 2 horas. Se filtró a presión reducida la mezcla resultante con el uso de un embudo Buchner y una botella de succión para proporcionar polvo de polipirrol negro. Se lavó el polvo de polipirrol negro con agua y luego con acetona, y se secó a vacío a temperatura ambiente durante 10 horas en un desecador para proporcionar 25,5 g de polipirrol eléctricamente conductor en polvo (polímero eléctricamente conductor 2).

45 (Conductividad eléctrica del polímero eléctricamente conductor 2)

Después de moler 130 mg del polvo de polipirrol eléctricamente conductor en un mortero de ágata, se compactó el polvo resultante para dar un disco de polipirrol eléctricamente conductor que tenía un diámetro de 13 mm y un grosor de 700 μm a vacío a una presión de 75 MPa durante 10 minutos mediante una máquina formadora de comprimidos de KBr para la medición del espectro infrarrojo. El disco tenía una conductividad eléctrica de 10 S/cm medida mediante el método de medición de conductividad eléctrica de cuatro terminales de Van der Po.

[Preparación de al menos uno de poli(ácido carboxílico) y sal de metal de poli(ácido carboxílico) (a)]

55 A 95,6 g de agua de intercambio iónico, se añadieron 4,4 g de poli(ácido acrílico) (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., y que tenía un peso molecular promedio en peso de 1.000.000) y se dejó actuar la mezcla resultante durante la noche para que se hinchara. Después de eso, se trató por ultrasonidos la mezcla hinchada durante 1 minuto mediante un homogeneizador ultrasónico para disolverla, mediante lo cual se proporcionaron 100 g de una disolución acuosa viscosa de poli(ácido acrílico) que tenía una concentración del 4,4% en peso. Luego, se agregaron 0,73 g de polvo de hidróxido de litio, que es equivalente a la cantidad requerida para convertir la mitad de las porciones del grupo carboxilo de poli(ácido acrílico) en sal de litio, a 100 g de la disolución acuosa de poli(ácido acrílico) resultante para preparar una disolución acuosa de sal de semilitio de poli(ácido acrílico).

65 [Producción de electrodo positivo I]

Se preparó una disolución de aglutinante mezclando 0,37 g de una emulsión de copolímero de estireno-butadieno

(SBR) (TRD2001 fabricado por JSR Corporation) que tenía una concentración del 48% en peso con 2,12 g de una disolución acuosa de polivinilpirrolidona (PVP) (K-90W fabricada por NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) que tenía una concentración del 19,8% en peso.

5 Después de mezclar 4 g del polvo de polímero eléctricamente conductor 1 en el estado desdopado reducido y 0,6 g de polvo de negro de carbono eléctricamente conductor (DENKA BLACK fabricado por Denki Kagaku Kogyo KK), se añadió la mezcla resultante a la disolución de aglutinante mencionada anteriormente, se añadieron adicionalmente 6,9 g de agua de intercambio iónico a lo mismo, y se amasó adecuadamente la mezcla resultante con una espátula. Se trató por ultrasonidos la mezcla amasada durante 1 minuto mediante un homogeneizador ultrasónico, y luego se sometió la mezcla a una dispersión suave aplicando una alta fuerza de cizalladura con el uso de un mezclador de alta velocidad con sistema de centrifugación de película delgada (FILMIX MODEL 40-40 fabricado por Primix Corporation) para proporcionar una pasta fluida. Se eliminó la espuma de la pasta mediante una campana de succión a vacío y una bomba rotativa.

10 Se trató por ultrasonidos la mezcla amasada durante 1 minuto mediante un homogeneizador ultrasónico, y luego se sometió la mezcla a una dispersión suave aplicando una alta fuerza de cizalladura con el uso de un mezclador de alta velocidad con sistema de centrifugación de película delgada (FILMIX MODEL 40-40 fabricado por Primix Corporation) para proporcionar una pasta fluida. Se eliminó la espuma de la pasta mediante una campana de succión a vacío y una bomba rotativa.

15 Se aplicó la pasta con espumada eliminada a una velocidad de recubrimiento de 10 mm/s sobre una lámina de aluminio grabada para un capacitor eléctrico de doble capa (30CB fabricado por Hohsen Corporation) con el uso de un recubridor automático de escritorio (fabricado por Tester Sangyo Co., Ltd.) mientras que se ajustó el grosor del recubrimiento a 360 μm mediante un aplicador de rasqueta equipado con un micrómetro. Luego, se dejó reposar el recubrimiento resultante a temperatura ambiente (25°C) durante 45 minutos y se secó en una placa caliente a una temperatura de 100°C. Después de eso, se interpuso la lámina de aluminio recubierta entre placas de acero inoxidable de 15 cm^2 y se prensó a 140°C y a una presión de 1,5 MPa durante 5 minutos mediante una máquina de prensado a vacío (KVHC fabricada por KITAGAWA SEIKI CO., LTD) para producir un electrodo de lámina de polianilina poroso (electrodo positivo I).

25 [Producción de electrodo positivo II]

Se preparó una disolución de aglutinante mezclando 0,42 g de una emulsión de copolímero de estireno-butadieno (SBR) (TRD2001 fabricado por JSR Corporation) que tenía una concentración del 48% en peso con 2,45 g de una disolución acuosa de polivinilpirrolidona (PVP) (K-90W fabricada por NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) que tenía una concentración del 19,8% en peso.

30 Después de mezclar 3 g del polvo de polímero eléctricamente conductor 2 preparado y 0,365 g de polvo de negro de carbono eléctricamente conductor (DENKA BLACK fabricado por Denki Kagaku Kogyo KK), se añadió la mezcla resultante a la disolución de aglutinante mencionada anteriormente, se añadieron adicionalmente 5 g de agua de intercambio iónico a lo mismo y se amasó adecuadamente la mezcla resultante con una espátula. Se trató por ultrasonidos la mezcla amasada durante 1 minuto mediante un homogeneizador ultrasónico, y luego se sometió la mezcla a una dispersión suave aplicando una alta fuerza de cizalladura con el uso de un mezclador de alta velocidad con sistema de centrifugación de película delgada (FILMIX MODEL 40-40 fabricado por Primix Corporation) para proporcionar una pasta fluida. Se eliminó la espuma de la pasta mediante una campana de succión a vacío y una bomba rotativa.

35 Después de mezclar 3 g del polvo de polímero eléctricamente conductor 2 preparado y 0,365 g de polvo de negro de carbono eléctricamente conductor (DENKA BLACK fabricado por Denki Kagaku Kogyo KK), se añadió la mezcla resultante a la disolución de aglutinante mencionada anteriormente, se añadieron adicionalmente 5 g de agua de intercambio iónico a lo mismo y se amasó adecuadamente la mezcla resultante con una espátula. Se trató por ultrasonidos la mezcla amasada durante 1 minuto mediante un homogeneizador ultrasónico, y luego se sometió la mezcla a una dispersión suave aplicando una alta fuerza de cizalladura con el uso de un mezclador de alta velocidad con sistema de centrifugación de película delgada (FILMIX MODEL 40-40 fabricado por Primix Corporation) para proporcionar una pasta fluida. Se eliminó la espuma de la pasta mediante una campana de succión a vacío y una bomba rotativa.

40 Se aplicó la pasta con espumada eliminada a una velocidad de recubrimiento de 10 mm/s sobre una lámina de aluminio grabada para un capacitor eléctrico de doble capa (30CB fabricado por Hohsen Corporation) con el uso de un recubridor automático de escritorio (fabricado por Tester Sangyo Co., Ltd.) mientras que se ajustó el grosor del recubrimiento a 360 μm mediante un aplicador de rasqueta equipado con un micrómetro. Luego, se dejó reposar el recubrimiento resultante a temperatura ambiente (25°C) durante 45 minutos y se secó en una placa caliente a una temperatura de 100°C para producir un electrodo de lámina de polipirrol poroso (electrodo positivo II).

45 [Producción de electrodo positivo III]

50 Después de mezclar 4 g del polvo de polímero eléctricamente conductor 1 preparado en el estado desdopado reducido y 0,5 g de polvo de negro de carbono eléctricamente conductor (DENKA BLACK fabricado por Denki Kagaku Kogyo KK), se añadió la mezcla resultante a 20,4 g de la disolución acuosa mencionada anteriormente de sal de semilitio de poli(ácido acrílico) que tenía una concentración del 4,4% en peso, y la se amasó adecuadamente la mezcla resultante con una espátula. Se trató por ultrasonidos la mezcla amasada durante 1 minuto mediante un homogeneizador ultrasónico, y luego se sometió la mezcla a una dispersión suave aplicando una alta fuerza de cizalladura con el uso de un mezclador de alta velocidad con sistema de centrifugación de película delgada (FILMIX MODEL 40-40 fabricado por Primix Corporation) para proporcionar una pasta fluida. Se eliminó la espuma de la pasta mediante una campana de succión a vacío y una bomba rotativa.

55 Después de mezclar 4 g del polvo de polímero eléctricamente conductor 1 preparado en el estado desdopado reducido y 0,5 g de polvo de negro de carbono eléctricamente conductor (DENKA BLACK fabricado por Denki Kagaku Kogyo KK), se añadió la mezcla resultante a 20,4 g de la disolución acuosa mencionada anteriormente de sal de semilitio de poli(ácido acrílico) que tenía una concentración del 4,4% en peso, y la se amasó adecuadamente la mezcla resultante con una espátula. Se trató por ultrasonidos la mezcla amasada durante 1 minuto mediante un homogeneizador ultrasónico, y luego se sometió la mezcla a una dispersión suave aplicando una alta fuerza de cizalladura con el uso de un mezclador de alta velocidad con sistema de centrifugación de película delgada (FILMIX MODEL 40-40 fabricado por Primix Corporation) para proporcionar una pasta fluida. Se eliminó la espuma de la pasta mediante una campana de succión a vacío y una bomba rotativa.

60 Se aplicó la pasta con espumada eliminada a una velocidad de recubrimiento de 10 mm/s sobre una lámina de aluminio grabada para un capacitor eléctrico de doble capa (30CB fabricado por Hohsen Corporation) con el uso de un recubridor automático de escritorio (fabricado por Tester Sangyo Co., Ltd.) mientras que se ajustó el grosor del recubrimiento a 360 μm mediante un aplicador de rasqueta equipado con un micrómetro. Luego, se dejó reposar el recubrimiento resultante a temperatura ambiente (25°C) durante 45 minutos y se secó en una placa caliente a una temperatura de 100°C. Después de eso, se interpuso la lámina de aluminio recubierto entre placas de acero

65 Después de eso, se interpuso la lámina de aluminio recubierto entre placas de acero

inoxidable de 15 cm² y se prensó a 140°C y a una presión de 1,5 MPa durante 5 minutos mediante una máquina de prensado a vacío (KVHC fabricada por KITAGAWA SEIKI CO., LTD) para producir un electrodo de lámina de polianilina poroso (electrodo positivo III).

5 [Preparación del separador]

Se usó una membrana porosa de polipropileno (CELGARD 2400 fabricada por Celgard Co., Ltd.) que tenía un grosor de 25 μm, una porosidad del 38% y una permeabilidad al aire de 620 s/100 cm³ como separador.

10 [Preparación de electrodo negativo]

Como electrodo negativo que contiene un material carbonoso, se usó una lámina de electrodo negativo (fabricada por Piotrek Co., Ltd., 0,8 mAh/cm²) que contiene grafito esférico natural como material activo.

15 [Preparación de la disolución de electrolito (i)]

Se preparó una disolución, que se formó disolviendo hexafluorofosfato de litio (LiPF₆) en una concentración de 1 mol/l en un disolvente que contiene carbonato de etileno y carbonato de dimetilo en una razón en volumen de 1:1, como una disolución de electrolito (i).

20

[Preparación de la disolución de electrolito (ii)]

Se preparó una disolución, que se formó disolviendo hexafluorofosfato de litio (LiPF₆) en una concentración de 1 mol/l en un disolvente que contiene carbonato de etileno y carbonato de dietilo en una razón en volumen de 3:7, como una disolución de electrolito (ii).

25

[Preparación de la disolución de electrolito (iii)]

Se preparó una disolución, que se formó disolviendo tetrafluoroborato de litio (LiBF₄) en una concentración de 1 mol/l en un disolvente que contiene carbonato de etileno y carbonato de dimetilo en una razón en volumen de 1:1, como una disolución de electrolito (iii).

30

[Preparación de aditivo para disolución de electrolito (agente formador de película de electrodo negativo)]

35 Como aditivo para una disolución de electrolito, se prepararon carbonato de vinileno (VC) y carbonato de fluoroetileno (FEC).

[Ejemplo 1]

40 <Producción de celda laminada>

Se ensambló un componente apilado usando el electrodo positivo I, el electrodo negativo y el separador. Específicamente, se apilaron el electrodo positivo I, el separador y el electrodo negativo para disponer dos láminas de los separadores entre el electrodo positivo I y el electrodo negativo para proporcionar un componente apilado. Se colocó el componente apilado en un paquete de laminado de aluminio y se secó a vacío a 80°C durante 2 horas en un secador de vacío. Luego, se vertió una disolución de electrolito en el paquete secado a vacío. Como esta disolución de electrolito, se usó una disolución, que se obtuvo añadiendo 2 partes en peso de carbonato de vinileno (VC) como aditivo para una disolución de electrolito a 100 partes en peso de la disolución de electrolito preparada anteriormente. Finalmente, se selló el paquete, mediante lo cual se proporcionó una batería secundaria de disolución de electrolito no acuoso del ejemplo 1. Se vertió la disolución de electrolito en el paquete en una caja de guantes en una atmósfera de gas argón ultrapuro. El punto de rocío de la atmósfera en la caja de guantes era de -90°C o menos. De esta manera, se proporcionó una celda laminada (batería secundaria de electrolito no acuoso).

50

[Ejemplos 2 a 16, ejemplos comparativos 1 a 5]

55

Se cambiaron los tipos de electrodo positivo, la disolución de electrolito y el aditivo para una disolución de electrolito, así como la cantidad de aditivo del aditivo para una disolución de electrolito (un agente formador de película de electrodo negativo) a los que se muestran en las tablas 1 a 5. Se produjeron celdas laminadas (baterías secundarias de electrolito no acuoso) de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto por las condiciones mencionadas anteriormente.

60

Se midió una densidad de energía en peso según el siguiente criterio en cada una de las baterías secundarias de electrolito no acuoso de los ejemplos de la invención y los ejemplos comparativos así obtenidos. Los resultados de la medición se muestran juntos en las tablas 1 a 5.

65

<<Medición de la densidad de energía en peso>>

5 Se deja reposar cada una de las baterías secundarias de electrolito no acuoso en una cámara de termostato mantenida a 25°C. Mediante un dispositivo de carga/descarga de batería (SD8 fabricado por Hokuto Denko Corporation), se realiza la medición en un modo de carga de corriente constante y de voltaje constante/descarga de corriente constante. Se realizó un procedimiento de carga a una corriente constante correspondiente a 0,05 C hasta que el voltaje alcanzó 3,8 V, y después de que el voltaje alcanzó 3,8 V, se realizó el procedimiento de carga a un voltaje constante de 3,8 V hasta que el valor de la corriente decayó hasta el 20% de un valor de corriente correspondiente a 0,05 C. Este procedimiento de carga se definió como un procedimiento de carga. Luego, se realizó un procedimiento de descarga a un valor de corriente correspondiente a 0,05 C hasta que el voltaje alcanzó 2,0 V, y estos procedimientos se definieron en conjunto como un ciclo de carga/descarga.

10 En el presente documento, 0,05 C indica una tasa de 20 horas, y el término “tasa de 20 horas” significa un valor de corriente al que se necesitan 20 horas para cargar o descargar una batería. La densidad de energía en peso con respecto al peso neto de la polianilina se mide a partir de la capacidad de descarga en el segundo ciclo.

15 [Tabla 1]

	Tipo de electrodo positivo	Disolución de electrolito		Densidad de energía en peso [Wh/kg]
		Tipo de disolución	Aditivo [cantidad de aditivo]	
Ejemplo 1	I	i	VC [2 partes en peso]	100
Ejemplo comparativo 1	I	i	ninguna	100

20 [Tabla 2]

	Tipo de electrodo positivo	Disolución de electrolito		Densidad de energía en peso [Wh/kg]
		Tipo de disolución	Aditivo [cantidad de aditivo]	
Ejemplo 2	II	i	VC [2 partes en peso]	96
Ejemplo comparativo 2	II	i	ninguna	97

[Tabla 3]

	Tipo de electrodo positivo	Disolución de electrolito		Densidad de energía en peso [Wh/kg]
		Tipo de disolución	Aditivo [cantidad de aditivo]	
Ejemplo 3	III	i	VC [0,5 partes en peso]	237
Ejemplo 4	III	i	VC [1 parte en peso]	226
Ejemplo 5	III	i	VC [2 partes en peso]	241
Ejemplo 6	III	i	VC [5 partes en peso]	204
Ejemplo 7	III	i	VC [10 partes en peso]	228
Ejemplo 8	III	i	FEC [1 parte en peso]	226
Ejemplo 9	III	i	FEC [5 partes en peso]	226
Ejemplo 10	III	i	FEC [10 partes en peso]	193

Ejemplo comparativo 3	III	i	ninguna	207
-----------------------	-----	---	---------	-----

[Tabla 4]

	Tipo de electrodo positivo	Disolución de electrolito		Densidad de energía en peso [Wh/kg]
		Tipo de disolución	Aditivo [cantidad de aditivo]	
Ejemplo 11	III	ii	VC [0,5 partes en peso]	196
Ejemplo 12	III	ii	VC [1 parte en peso]	207
Ejemplo 13	III	ii	VC [2 partes en peso]	204
Ejemplo 14	III	ii	VC [5 partes en peso]	191
Ejemplo 15	III	ii	VC [10 partes en peso]	171
Ejemplo comparativo 4	III	ii	ninguna	192

5 [Tabla 5]

	Tipo de electrodo positivo	Disolución de electrolito		Densidad de energía en peso [Wh/kg]
		Tipo de disolución	Aditivo [cantidad de aditivo]	
Ejemplo 16	III	iii	VC [1 parte en peso]	187
Ejemplo comparativo 5	III	iii	ninguna	128

10 A partir de una comparación entre los ejemplos de la invención y los ejemplos comparativos de las tablas anteriores, las baterías secundarias de electrolito no acuoso de los ejemplos de la invención que usan cada una la disolución de electrolito que contiene el agente formador de película de electrodo negativo presentan una densidad de energía en peso alta que es casi igual o más alta que las baterías secundarias de electrolito no acuoso de los ejemplos comparativos que usan cada una la disolución de electrolito que no contiene el agente formador de película de electrodo negativo.

15 <<Medición de las características de autodescarga>>

20 En la batería secundaria de electrolito no acuoso, el ciclo de carga/descarga se realizó dos veces de la manera descrita anteriormente, y luego se midió un cambio de voltaje (V) cada 1 hora en un modo de medición de voltaje de circuito abierto mediante un dispositivo de carga/descarga de batería (SD8 fabricado por Hokuto Denko Corporation). Los resultados de la medición se muestran en los gráficos de las figuras 1 a 6.

25 Tal como es evidente a partir de una comparación entre los ejemplos de la invención y los ejemplos comparativos en los gráficos mencionados anteriormente, mientras que las baterías secundarias de electrolito no acuoso de los ejemplos de la invención tienen una baja proporción de autodescarga a lo largo del tiempo (la curva de un gráfico cambia suavemente), las baterías secundarias de electrolito no acuoso de los ejemplos comparativos tienen una alta proporción de autodescarga a lo largo del tiempo (la curva de un gráfico disminuye rápidamente).

30 Por tanto, resumiendo los resultados de las tablas y gráficos mencionados anteriormente, las baterías secundarias de electrolito no acuoso que usan cada una la disolución de electrolito que contiene el agente formador de película de electrodo negativo tienen una densidad de energía en peso alta que es casi igual o mayor que las baterías secundarias de electrolito no acuoso que usan cada una la disolución de electrolito que no contiene el agente formador de película de electrodo negativo, y pueden suprimir la autodescarga más que las baterías secundarias de electrolito no acuoso que usan cada una la disolución de electrolito que no contiene el agente formador de película de electrodo negativo y, por tanto, las baterías secundarias de electrolito no acuoso que usan cada una la disolución de electrolito que contiene el agente formador de película de electrodo negativo tienen un alto rendimiento de la

batería.

5 Aunque se han mostrado formas específicas de la realización de la presente invención en los ejemplos de la invención mencionados anteriormente, los ejemplos de la invención son meramente ilustrativos de la invención pero no limitativos de la invención. Se contempla que podrían realizarse diversas modificaciones evidentes para los expertos en la técnica dentro del alcance de la invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

10 La batería secundaria de electrolito no acuoso de la presente invención puede usarse ventajosamente como una batería secundaria de electrolito no acuoso, tal como una batería secundaria de iones de litio. La batería secundaria de electrolito no acuoso de la presente invención puede usarse para las mismas aplicaciones que las baterías secundarias convencionales, por ejemplo, para aparatos electrónicos móviles tales como PC móviles, teléfonos móviles y asistentes de datos personales (PDA), y para impulsar fuentes de energía para coches eléctricos híbridos, coches eléctricos y coches con batería de combustible.

REIVINDICACIONES

1. Batería secundaria de electrolito no acuoso que comprende:

5 un electrodo positivo;

un electrodo negativo, en la que el electrodo negativo contiene un material carbonoso capaz de insertar/desertar iones de litio;

10 un separador dispuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y

una disolución de electrolito que contiene una sal de soporte que tiene conductividad iónica,

15 caracterizada porque el electrodo positivo contiene un polímero eléctricamente conductor, siendo el polímero eléctricamente conductor al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polianilina, derivados de polianilina, polipirrol, y derivados de polipirrol y

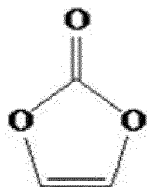
la disolución de electrolito contiene un agente formador de película de electrodo negativo.

20 2. Batería secundaria de electrolito no acuoso según la reivindicación 1, en la que la disolución de electrolito contiene hexafluorofosfato de litio como sal de soporte.

3. Batería secundaria de electrolito no acuoso según la reivindicación 1 ó 2, en la que el electrodo positivo contiene además nitrógeno.

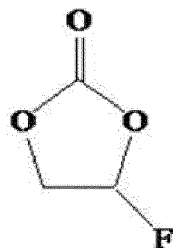
25 4. Batería secundaria de electrolito no acuoso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el agente formador de película de electrodo negativo en la disolución de electrolito es al menos uno de carbonato de vinileno representado por la fórmula (1) a continuación y carbonato de fluoroetileno representado por la fórmula (2) a continuación:

30 [fórmula química 1]



(1)

[fórmula química 2]



(2) .

35 5. Batería secundaria de electrolito no acuoso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el contenido del agente formador de película de electrodo negativo en la disolución de electrolito es de 0,1 a 30 partes en peso basándose en 100 partes en peso de la disolución de electrolito.

40 6. Batería secundaria de electrolito no acuoso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el electrodo positivo comprende además un componente (a) a continuación:

45 (a) al menos uno de poli(ácido carboxílico) y una sal de metal de poli(ácido carboxílico).

7. Batería secundaria de electrolito no acuoso según la reivindicación 6, en la que el poli(ácido carboxílico) (a) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), poli(ácido vinilbenzoico), poli(ácido alilbenzoico), poli(ácido metalilbenzoico), poli(ácido maleico), poli(ácido fumárico), poli(ácido asparagínico) y poli(ácido glutámico).

50

8. Bateria secundaria de electrolito no acuoso según la reivindicación 6 ó 7, en la que la sal de metal de poli(ácido carboxílico) (a) es al menos una de una sal de metal alcalino de poli(ácido carboxílico) y una sal de metal alcalinotérreo de poli(ácido carboxílico).
- 5 9. Método para producir la batería secundaria de electrolito no acuoso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, comprendiendo el método las etapas (I) a (III) a continuación:
- 10 (I) preparar un electrodo positivo y un electrodo negativo, y disponer un separador entre el electrodo positivo y el electrodo negativo para producir un componente apilado que incluye el electrodo positivo, el separador y el electrodo negativo;
- (II) alojar al menos uno del componente apilado en un contenedor de batería; y
- 15 (III) verter una disolución de electrolito en el contenedor de batería.

FIG. 1

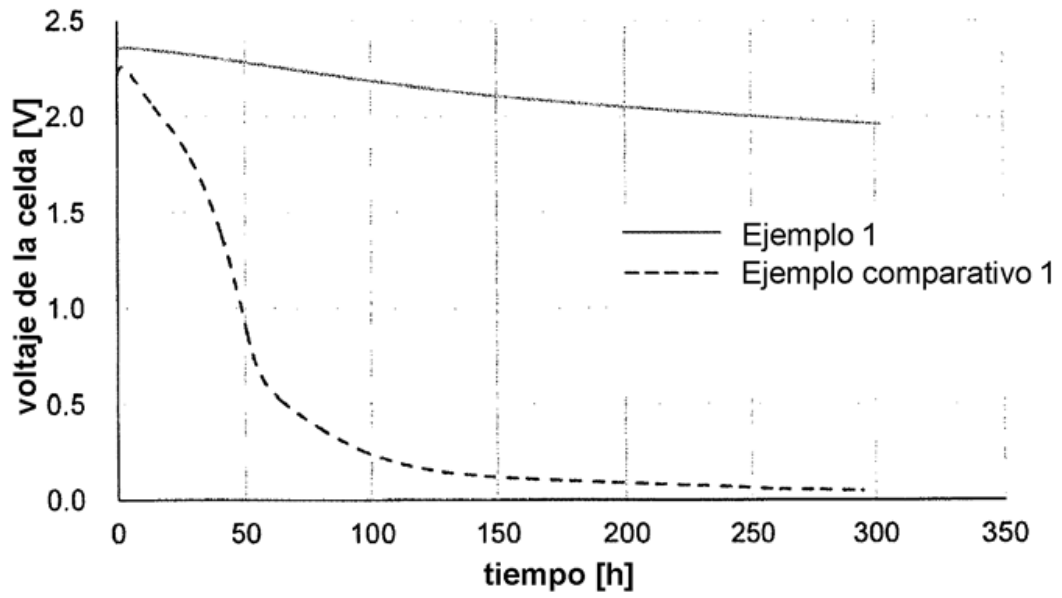


FIG. 2

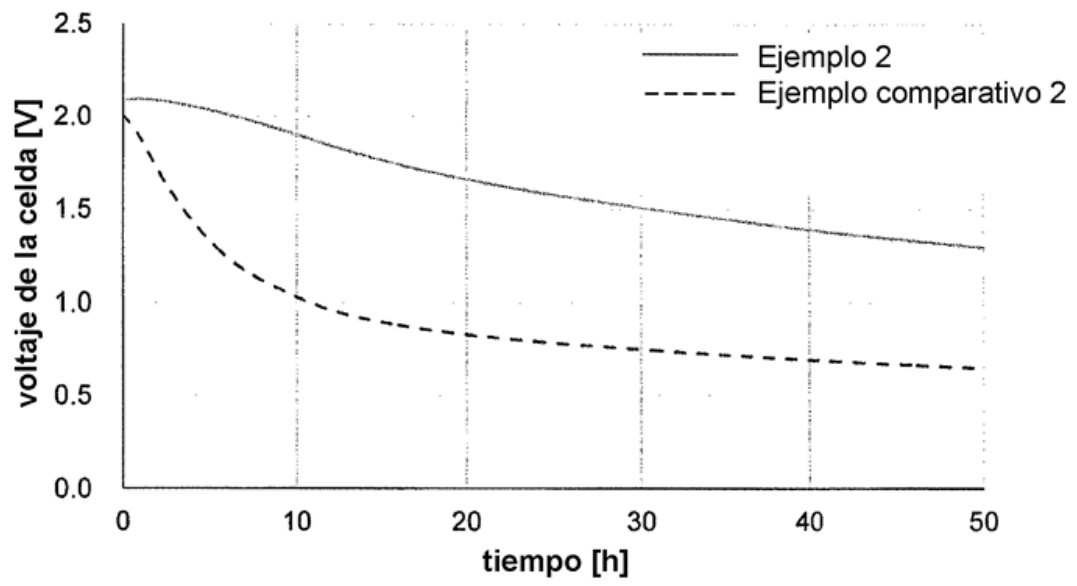


FIG. 3

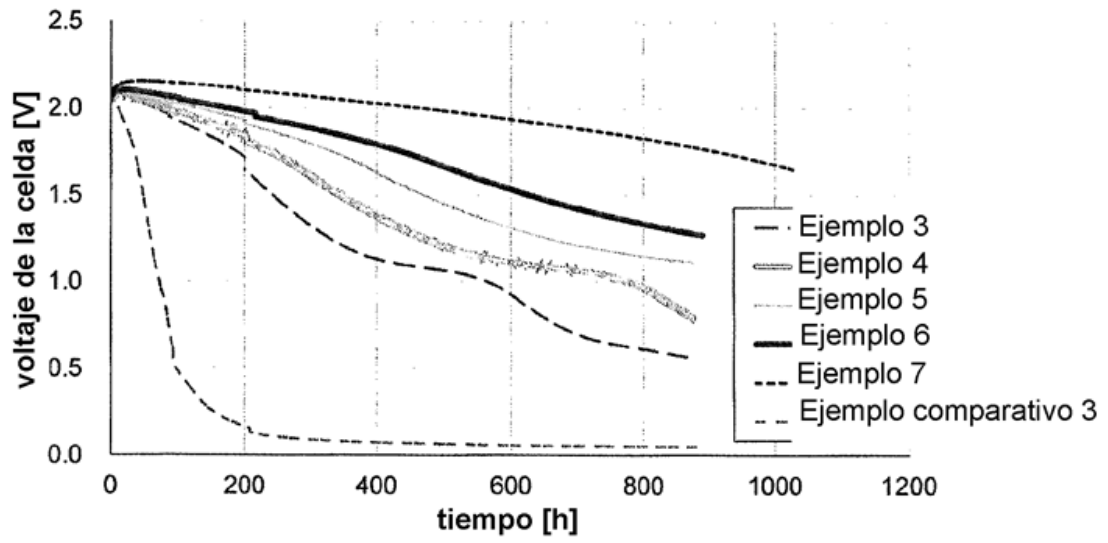


FIG. 4

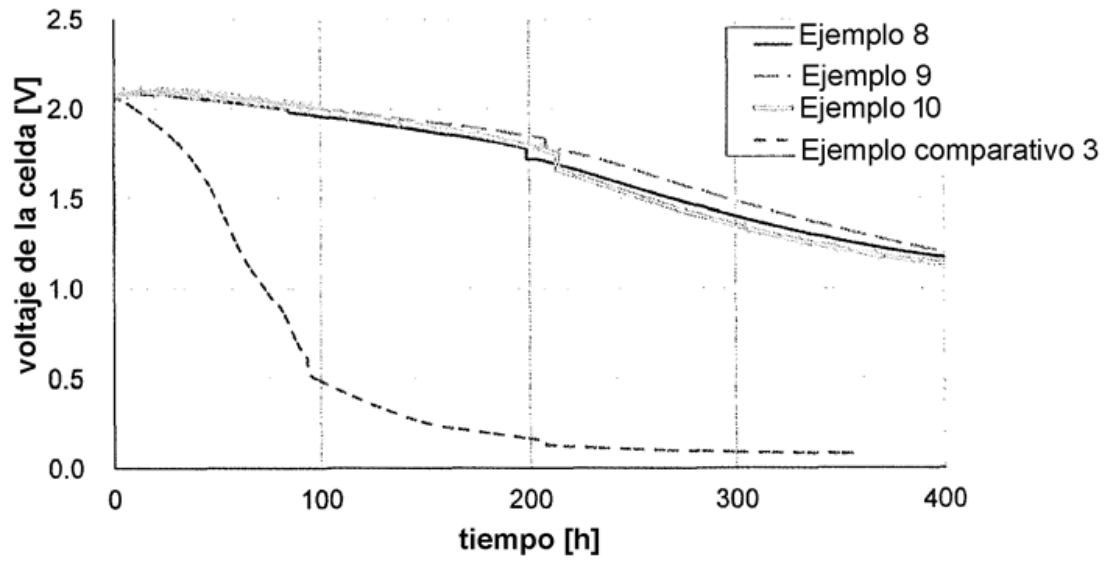


FIG. 5

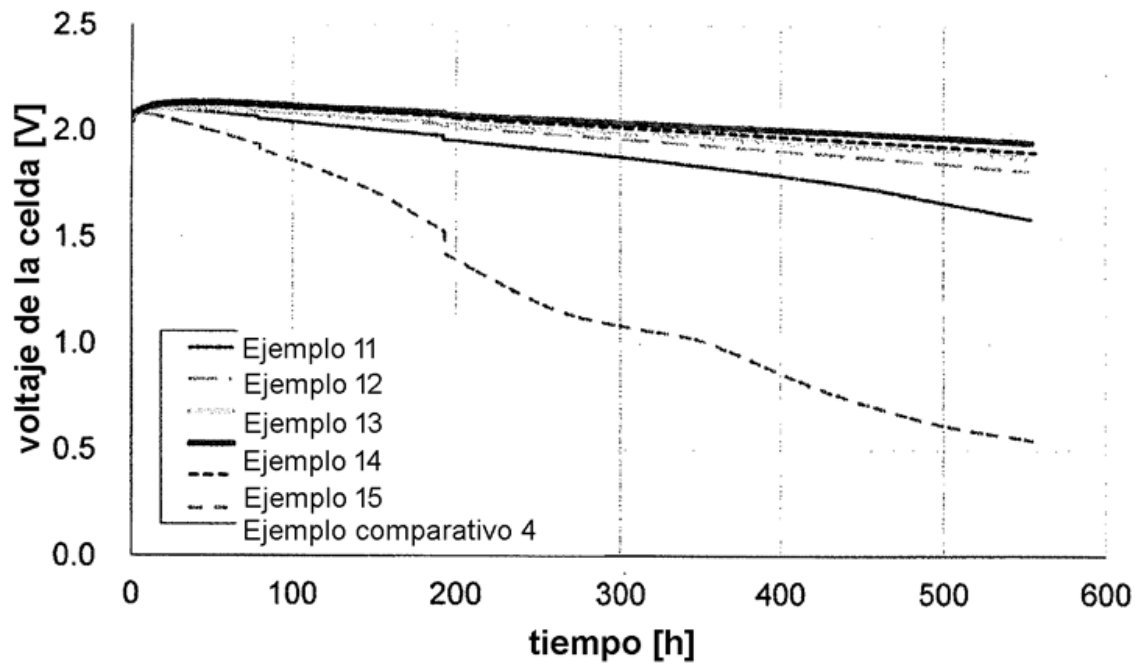


FIG. 6

