

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 982 768**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/50 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.08.2018** **E 22160731 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.02.2024** **EP 4030524**

54 Título: **Batería secundaria de electrolito no acuoso**

30 Prioridad:

10.08.2017 JP 2017155379

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

17.10.2024

73 Titular/es:

MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (50.0%)
1-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8251, JP y
MU IONIC SOLUTIONS CORPORATION (50.0%)

72 Inventor/es:

NISHIO, KOICHI y
KIM, JUNGMIN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 982 768 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

5 Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a una batería secundaria de electrolito no acuoso.

10 Antecedentes de la invención

Dado que una batería secundaria de electrolito no acuoso de litio que usa un óxido de metal de transición que contiene litio como electrodo positivo y un disolvente no acuoso como solución de electrolito puede alcanzar una alta densidad de energía, se ha aplicado a un amplio rango de usos, desde una fuente de alimentación de pequeño tamaño para un teléfono móvil, un ordenador portátil o similar, hasta una fuente de alimentación de gran tamaño para un automóvil o ferrocarril, o nivelación de carga. Sin embargo, en los últimos años, la demanda de una batería secundaria de electrolito no acuoso de mayor rendimiento se ha hecho más extenuante, y se han exigido con insistencia mejoras de varias características.

Por ejemplo, la Literatura de Patentes 1 describe que una batería secundaria de electrolito no acuoso que usa una solución de electrolito que contiene un monofluorofosfato, un difluorofosfato o similar puede exhibir una alta capacidad, una larga vida útil y una alta potencia de salida, incluso cuando se usa en una batería de gran tamaño.

La Literatura de Patentes 2 describe que un material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de electrolito no acuoso que tiene excelentes características de ciclo y larga vida se puede proporcionar de forma estable al suprimir el trastorno en un cristal de una partícula primaria de un compuesto de metal de transición de litio para reducir la resistencia del interior del cristal, porque, cuando se usa una batería secundaria de electrolito no acuoso como fuente de energía para un vehículo híbrido o un vehículo eléctrico, las características de salida y las características de ciclo son extremadamente importantes. La Literatura de Patentes 3 divulga baterías secundarias de iones de litio en donde el material activo del cátodo es $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC532) y en donde el electrolito comprende diferentes cantidades de difluorofosfato de litio. La densidad de la placa del electrodo positivo es de $3,6 \text{ g/cm}^3$.

30 Lista de citas

Literatura de Patentes

35 [Literatura de Patentes 1] Publicación internacional No. WO 2007/055087

[Literatura de Patentes 2] Solicitud de patente japonesa Laid-Open No. 2007-242288

40 [Literatura de Patentes 3] Publicación internacional No. WO2016166912

Breve descripción de la invención

Problema técnico

45 Sin embargo, a pesar de la reciente demanda de mejora de las características de una batería secundaria de electrolito no acuoso, ninguna de las técnicas convencionales antes mencionadas ha conseguido aún que los distintos rendimientos de una batería secundaria de electrolito no acuoso alcancen en conjunto niveles elevados. Por ejemplo, con respecto a la batería secundaria de electrolito no acuoso de la Literatura de Patentes 1, se ha requerido una mejora adicional de la capacidad y la seguridad de la batería, y con respecto a la batería secundaria de electrolito no acuoso de la Literatura de Patentes 2, la tasa de retención de la capacidad después del almacenamiento a alta temperatura es baja, y la cantidad de gas después del almacenamiento, y la cantidad de disolución de un metal después de un almacenamiento a alta temperatura son grandes y, por lo tanto, se ha requerido una mejora de la vida útil a alta temperatura y potenciar la seguridad. En particular, en el caso de una batería de gran tamaño para un automóvil, o similar, la propia batería puede estar situada en un ambiente de alta temperatura debido al calor del entorno de servicio, tal como el calor del motor o el calor solar. Por lo tanto, una batería secundaria de electrolito no acuoso, que es excelente en características de alta temperatura bajo una temperatura alta (por ejemplo, la tasa de retención de la capacidad después de almacenamiento a alta temperatura es alta, y la cantidad de gas de almacenamiento después de almacenamiento a alta temperatura es pequeña), la seguridad es alta (por ejemplo, la resistencia después del almacenamiento a alta temperatura es baja, la cantidad de disolución de metal de un electrodo positivo es baja, y la cantidad de generación de calor a una temperatura alta es pequeña), ha sido deseada.

65 Un objeto de la presente invención es proporcionar una batería secundaria de electrolito no acuoso, en la que la tasa de retención de capacidad después del almacenamiento a alta temperatura es alta, la cantidad de gas después del almacenamiento a alta temperatura es pequeña, la resistencia después del almacenamiento a alta temperatura es baja, la cantidad de disolución de metal de un electrodo positivo es pequeña, y la cantidad de generación de calor a alta temperatura es pequeña.

Solución al problema

Para lograr el objeto, los presentes inventores han estudiado diligentemente para encontrar por fin una batería secundaria de electrolito no acuoso en la que la tasa de retención de capacidad después del almacenamiento a alta temperatura sea alta, la cantidad de gas después del almacenamiento a alta temperatura sea pequeña, la resistencia después del almacenamiento a alta temperatura sea baja, la cantidad de disolución de metal de un electrodo positivo sea pequeña, y la cantidad de generación de calor a alta temperatura sea pequeña, cuando la batería secundaria de electrolito no acuoso se produce usando un electrodo positivo específico y una solución de electrolito no acuoso que contiene un compuesto específico, completando por lo mismo la presente invención.

Es decir, el objeto de la presente invención es el siguiente.

Una batería secundaria de electrolito no acuoso que comprende un electrodo positivo con un material activo de electrodo positivo capaz de absorber y liberar un ion metálico; un electrodo negativo con un material activo de electrodo negativo capaz de absorber y liberar un ion metálico; y una solución de electrolito no acuoso; en donde el material activo de electrodo positivo comprende un compuesto de metal de transición de litio, y el material activo de electrodo positivo comprende al menos Ni, Mn y Co, en donde una relación molar de Mn/(Ni+Mn+Co) es mayor a 0 y no mayor a 0,32, una relación molar de Ni/(Ni+Mn+Co) es mayor o igual a 0,55, la densidad de placa del electrodo positivo es mayor o igual a 3,0 g/cm³; y la solución de electrolito no acuoso comprende un monofluorofosfato y/o un difluorofosfato en un contenido total de 0,01 % a 8 % en masa.

Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con la presente invención, se puede obtener una batería secundaria de electrolito no acuoso, en la que la tasa de retención de capacidad después del almacenamiento a alta temperatura es alta, la cantidad de gas después del almacenamiento a alta temperatura es pequeña, la resistencia después del almacenamiento a alta temperatura es baja, la cantidad de disolución de metal de un electrodo positivo es pequeña, y la cantidad de generación de calor a alta temperatura es pequeña.

Descripción de las realizaciones

A continuación se describirá en detalle una realización de la presente invención, siempre que la descripción descrita a continuación sea un ejemplo de una realización de la presente invención (ejemplo representativo), y la presente invención no sea limitante a tales contenidos sin apartarse del objeto de la invención, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Esta realización de la presente invención se refiere a una batería secundaria de electrolito no acuoso proporcionada con un electrodo positivo con un material activo de electrodo positivo capaz de absorber y liberar un ion metálico, un electrodo negativo con un material activo de electrodo negativo capaz de absorber y liberar un ion metálico, y una solución de electrolito no acuoso. A continuación se describe cada componente.

[1. Solución de electrolito no acuoso]

Una solución de electrolito no acuoso usada en una batería secundaria de electrolito no acuoso de la presente invención incluye un electrolito y un disolvente no acuoso que lo disuelve similarmente a una solución de electrolito no acuoso general, y se caracteriza principalmente porque contiene un monofluorofosfato y/o un difluorofosfato.

[1-1. Monofluorofosfato y difluorofosfato]

No existe ninguna restricción particular sobre un monofluorofosfato y un difluorofosfato, en la medida en que sean respectivamente sales que tienen al menos una estructura de monofluorofosfato o de difluorofosfato en la molécula. Cuando se usa una solución de electrolito que contiene uno o más seleccionados de un monofluorofosfato y un difluorofosfato, se puede mejorar la durabilidad de una batería secundaria de electrolito no acuoso. Además, cuando la solución de electrolito se aplica a una batería secundaria no acuosa proporcionada con un electrodo positivo específico descrito más adelante, se puede obtener una batería secundaria de electrolito no acuoso en la que la tasa de retención de capacidad después del almacenamiento a alta temperatura es alta, la cantidad de gas después del almacenamiento a alta temperatura es pequeña, la resistencia después del almacenamiento a alta temperatura es baja, la cantidad de disolución de metal de un electrodo positivo es pequeña, y la cantidad de generación de calor a alta temperatura es pequeña.

No hay ninguna restricción particular sobre un contracción para un monofluorofosfato y un difluorofosfato, y los ejemplos de los mismos incluyen litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, y un amonio representado por NR¹²¹R¹²²R¹²³R¹²⁴ (en donde R¹²¹ a R¹²⁴ son independientemente hidrógeno o un grupo orgánico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono). No hay ninguna restricción particular sobre el grupo orgánico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono representado por R¹²¹ a R¹²⁴ del amonio anterior, y los ejemplos del mismo incluyen un grupo alquilo opcionalmente sustituido con un átomo de flúor, un grupo cicloalquilo opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno o un grupo alquilo, un grupo arilo opcionalmente

sustituido con un átomo de halógeno o un grupo alquilo, y un grupo heterocíclico que contiene un átomo de nitrógeno opcionalmente con un sustituyente. Entre otros, R^{121} a R^{124} preferiblemente son independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo o un grupo heterocíclico que contiene un átomo de nitrógeno. Como contracción, son preferibles el litio, sodio y potasio, siendo particularmente preferible el litio.

Los ejemplos de monofluorofosfato o difluorofosfato incluyen monofluorofosfato de litio, monofluorofosfato de sodio, monofluorofosfato de potasio, difluorofosfato de litio, difluorofosfato de sodio y difluorofosfato de potasio, siendo preferibles monofluorofosfato de litio y difluorofosfato de litio, y más preferiblemente difluorofosfato de litio.

El contenido total de un monofluorofosfato y un difluorofosfato es de 0,01 % en masa o mayor en términos de concentración en una solución de electrolito no acuoso, preferiblemente de 0,1 % en masa o mayor, especialmente preferiblemente de 0,3 % en masa o mayor, y lo más preferiblemente de 0,5 % en masa o mayor. Sin embargo, es 8 % en masa o menor, preferiblemente 4 % en masa o menor, especialmente preferiblemente 2 % en masa o menor, y más preferiblemente 1,5 % en masa o menor. Cuando el contenido total de un monofluorofosfato y un difluorofosfato está dentro del rango, y se produce con el mismo una batería secundaria de electrolito no acuoso, la capacidad de almacenamiento posterior puede ser grande, y se puede suprimir el hinchamiento de la batería o la cantidad de disolución de metal, de modo tal que puede ser superior en cuanto a vida útil a alta temperatura y seguridad, y se puede evitar el aumento del coste de producción de una batería secundaria de electrolito no acuoso.

El monofluorofosfato y el difluorofosfato se pueden usar solos, o en una combinación opcional de dos o más tipos de los mismos en una relación opcional.

En la presente invención, un monofluorofosfato o un difluorofosfato incluye el producido en una solución de electrolito o en una batería.

[1-2. Electrolito]

No existe ninguna restricción particular sobre el electrolito que se debe usar en una solución de electrolito no acuoso, y se puede usar cualquiera conocido públicamente, en la medida en que sea usable en una batería secundaria de electrolito no acuoso como electrolito. Cuando se usa una solución de electrolito no acuoso para una batería secundaria de litio, usualmente se usa una sal de litio como electrolito.

Los ejemplos específicos de electrolito incluyen una sal inorgánica de litio, tales como LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiSO_3F , y $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$; una sal orgánica de litio que contiene flúor, tales como LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, hexafluoropropano-1,3-disulfonilimida cíclica de litio, hexafluoropropano-1,2-disulfonilimida cíclica de litio, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, y $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$. La sal de litio se compone de las siguientes sales de litio y una sal de litio de un complejo que contiene ácido dicarboxílico, tal como bis(oxalato)borato de litio, difluorooxalato de litio, tris(oxalato)fosfato de litio, difluorobis(oxalato)fosfato de litio, y tetrafluoro(oxalato)fosfato de litio.

Entre ellos, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSO_3F , $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, bis(oxalato)borato de litio, difluoro(oxalato)borato de litio, tris(oxalato)fosfato de litio, difluorobis(oxalato)fosfato de litio, y tetrafluoro(oxalato)fosfato de litio son preferibles desde los puntos de vista de solubilidad y grado de disociación en un disolvente no acuoso, conductividad eléctrica y características de una batería obtenida; y LiPF_6 y LiBF_4 son particularmente preferibles.

En la presente invención, LiBF_4 , LiSO_3F , difluoro(oxalato)borato de litio, difluorobis(oxalato)fosfato de litio o tetrafluoro(oxalato)fosfato de litio incluyen el producido en una solución de electrolito o en una batería.

Los electrolitos se pueden usar solos, o en una combinación opcional de dos o más tipos de los mismos en una relación opcional. En particular, es preferible usar dos tipos de sales de litio inorgánicas específicas en combinación, o usar una sal de litio inorgánica y una sal de litio orgánica que contiene flúor en combinación, porque se suprime la generación de gas en el momento de la carga de goteo, o se suprime el deterioro durante el almacenamiento a alta temperatura. En particular, es preferible usar LiPF_6 y LiBF_4 en combinación, o una sal inorgánica de litio, tales como LiPF_6 , LiBF_4 , y una sal orgánica de litio que contiene flúor, tales como LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, o $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ en combinación.

Además, cuando se usan LiPF_6 y LiBF_4 en combinación, el contenido de LiBF_4 con respecto a todo el electrolito es preferiblemente 0,01 % en masa o mayor, y 50 % en masa o menor. El contenido es más preferiblemente mayor o igual a 0,05 % en masa, y particularmente preferiblemente mayor o igual a 0,1 % en masa. Sin embargo, el límite superior es preferiblemente 20 % en masa o menor, más preferiblemente 10 % en masa o menor, particularmente preferiblemente 5 % en masa o menor, y lo más preferiblemente 3 % en masa o menor. Cuando la relación se encuentra en el rango anterior, se puede obtener fácilmente el efecto deseado y, debido al bajo grado de disociación del LiBF_4 , se puede suprimir el aumento de la resistencia de una solución de electrolito.

Sin embargo, cuando una sal inorgánica de litio, tales como LiPF_6 y LiBF_4 ; y una sal inorgánica de litio, tales como LiSO_3F , $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$; o una sal orgánica de litio que contiene flúor, tales como LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$,

- hexafluoropropano-1,3-disulfonilimida cíclica de litio, hexafluoropropano-1,2-disulfonilimida cíclica de litio, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, y $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, o una sal de litio de un complejo que contiene ácido dicarboxílico, tales como bis(oxalato)borato de litio, tris(oxalato)fosfato de litio, difluorooxalatoborato de litio, tris(oxalato)fosfato de litio, difluorobis(oxalato)fosfato de litio y tetrafluoro(oxalato)fosfato de litio; se usan en combinación, el porcentaje de las sales inorgánicas de litio en todo el electrolito es usualmente 70 % en masa o mayor, preferiblemente 80 % en masa o mayor, y lo más preferiblemente 85 % en masa o mayor. Sin embargo, es usualmente 99 % en masa o menor, y preferiblemente 95 % en masa o menor.
- La concentración de un electrolito en una solución de electrolito no acuoso se puede seleccionar opcionalmente en la medida en que no se perjudique el efecto de la presente invención, y es usualmente 0,5 mol/L o mayor, preferiblemente 0,6 mol/L o mayor, y más preferiblemente 0,8 mol/L o mayor. Sin embargo, usualmente está en un rango de 3 mol/L o menor, preferiblemente 2 mol/L o menor, más preferiblemente 1,8 mol/L o menor, y lo más preferiblemente 1,6 mol/L o menor. Cuando la concentración de electrolito se encuentra en el rango anterior, la conductividad eléctrica de una solución de electrolito no acuoso es suficiente, y se puede suprimir la disminución de la conductividad eléctrica, es decir, el deterioro del rendimiento de una batería secundaria de electrolito no acuoso, debido al aumento de la viscosidad.
- [1-3. Disolvente no acuoso]
- Como disolvente no acuoso contenido en una solución de electrolito no acuoso, se puede seleccionar adecuadamente cualquiera de los disolventes de una solución de electrolito no acuoso conocidos hasta ahora.
- Los ejemplos de disolventes no acuosos usualmente usados incluyen un carbonato cíclico, un carbonato de cadena abierta, un éster de ácido carboxílico de cadena abierta o cíclico, un éter de cadena abierta, y un disolvente orgánico que contiene fósforo, un disolvente orgánico que contiene azufre, y un disolvente aromático que contiene flúor.
- Los ejemplos de carbonato cíclico son carbonato de etileno, carbonato de propileno, y carbonato de butileno. El número de carbonos del carbonato cíclico usualmente es de 3 a 6. Entre los anteriores, el carbonato de etileno y carbonato de propileno son preferibles porque el electrolito se disuelve fácilmente debido a su elevada constante dieléctrica, de modo tal que las características del ciclo de una batería secundaria de electrolito no acuoso que se vaya a construir pueden ser favorables.
- Los ejemplos de carbonato de cadena abierta son carbonato de dimetilo, metilcarbonato de etilo, carbonato de dietilo, *n*-propilcarbonato de metilo, *n*-propilcarbonato de etilo, y carbonato de di-*n*-propilo. El número de carbonos de un grupo alquilo constituyente del carbonato de cadena abierta es preferiblemente de 1 a 5, y particularmente preferiblemente de 1 a 4. Entre otros, el carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, y metilcarbonato de etilo son preferibles desde el punto de vista de la mejora de las características de la batería.
- También se puede incluir un carbonato de cadena abierta en el que parte de los hidrógenos del grupo alquilo esté sustituido por flúor. Los ejemplos de carbonato de cadena abierta sustituido con flúor se incluyen carbonato de bis(fluorometilo), carbonato de bis(difluorometilo), carbonato de bis(trifluorometilo), carbonato de bis(2-fluoroetilo), carbonato de bis(2,2-difluoroetilo), carbonato de bis(2,2,2-trifluoroetilo), metilcarbonato de 2-fluoroetilo, metilcarbonato de 2,2-difluoroetilo, y metilcarbonato de 2,2,2-trifluoroetilo.
- Los ejemplos del éster carboxílico de cadena abierta incluyen acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, acetato de sec-butilo, acetato de isobutilo, acetato de *t*-butilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo, propionato de isopropilo, butirato de metilo, butirato de etilo, butirato de propilo, isobutirato de metilo, isobutirato de etilo, valerato de metilo, valerato de etilo, pivalato de metilo, y pivalato de etilo, así como un éster carboxílico de cadena abierta que se obtiene al sustituir una parte de los hidrógenos de cualquiera de los compuestos anteriormente enlistados por flúor. Los ejemplos de tal éster carboxílico de cadena abierta sustituido con flúor incluyen trifluoroacetato de metilo, trifluoroacetato de etilo, trifluoroacetato de propilo, trifluoroacetato de butilo, y trifluoroacetato de 2,2,2-trifluoroetilo.
- Entre ellos, el acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo, butirato de metilo, butirato de etilo, valerato de metilo, isobutirato de metilo, isobutirato de etilo, y pivalato de metilo son preferibles desde el punto de vista de la mejora de las características de la batería.
- Los ejemplos del éster de ácido carboxílico cíclico se incluyen la γ -butirolactona, γ -valerolactona y un éster de ácido carboxílico cíclico, que se obtiene al sustituir una parte de los hidrógenos de cualquiera de los compuestos anteriores por flúor.
- Entre ellas, es preferible la γ -butirolactona.
- Los ejemplos del éter de cadena abierta incluyen dimetoximetano, 1,1-dimetoxietano, 1,2-dimetoxietano, dietoximetano, 1,1-dietoxietano, 1,2-dietoxietano, etoximetoximetano, 1,1-etoximetoxietano, 1,2-etoximetoxietano, y un éter de cadena abierta, que se obtiene al sustituir una parte de los hidrógenos del compuesto anteriormente enlistado con flúor.

Los ejemplos de tal éter de cadena abierta sustituido con flúor incluyen bis(trifluoroetoxi)etano, etoxitrifluoroetoxietano, metoxitrifluoroetoxietano, 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoro-3-metoxi-4-trifluorometilpentano, 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoro-3-etoxi-4-trifluorometilpentano, 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoro-3-propoxi-4-trifluorometilpentano, éter de 1,1,2,2-tetrafluoroetil-2,2,3,3-tetrafluoropropilo, y éter de 2,2-difluoroetil-2,2,3,3-tetrafluoropropilo.

Entre ellos, son preferibles el 1,2-dimetoxietano y 1,2-dietoxietano.

Los ejemplos del disolvente orgánico que contiene fósforo incluyen fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, etilfosfato de dimetilo, dietilfosfato de metilo, metilfosfato de etileno, etilfosfato de etileno, fosfato de trifenilo, fosfito de trimetilo, fosfito de trietilo, fosfito de trifenilo, óxido de trimetilfosfina, óxido de trietilfosfina y óxido de trifenilfosfina, así como un disolvente orgánico que contiene fósforo, que se obtiene al sustituir una parte de los hidrógenos de cualquiera de los compuestos anteriormente enlistados por flúor. Los ejemplos de tal disolvente orgánico que contiene fósforo sustituido con flúor incluyen fosfato de tris(2,2,2-trifluoroetilo) y fosfato de tris(2,2,3,3,3-pentafluoropropilo).

Los ejemplos del disolvente orgánico que contiene azufre incluyen sulfolano, 2-metilsulfolano, 3-metilsulfolano, sulfona de dimetilo, sulfona de dietilo, metilsulfona de etilo, propilsulfona de metilo, sulfóxido de dimetilo, metanosulfonato de metilo, metanosulfonato de etilo, etanosulfonato de metilo, etanosulfonato de etilo, sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo y sulfato de dibutilo, así como un disolvente orgánico que contiene azufre, que se obtiene al sustituir una parte de los hidrógenos de cualquiera de los compuestos anteriormente enlistados por flúor.

Los ejemplos de disolventes aromáticos que contienen flúor son el fluorobenceno, difluorobenceno, trifluorobenceno, tetrafluorobenceno, pentafluorobenceno, hexafluorobenceno, y benzotrifluoruro.

Entre los disolventes no acuosos anteriores, es preferible usar carbonato de etileno y/o carbonato de propileno, que es un carbonato cíclico, y también usar cualquiera de los anteriores junto con un carbonato de cadena abierta desde el punto de vista de conseguir tanto una alta conductividad como una baja viscosidad de la solución de electrolito.

Los disolventes no acuosos se pueden usar solos, o en una combinación opcional de dos o más tipos de los mismos en una relación opcional. En un caso en el que se usan dos o más tipos en combinación, por ejemplo, cuando se usan en combinación un carbonato cíclico y un carbonato de cadena abierta, un contenido preferiblemente del carbonato de cadena abierta en un disolvente no acuoso puede ser usualmente 20 % en volumen o mayor, y preferiblemente 40 % en volumen o mayor, sin embargo, usualmente puede ser 95 % en volumen o menor, y preferiblemente 90 % en volumen o menor. Sin embargo, un contenido preferido del carbonato cíclico en un disolvente no acuoso puede ser usualmente 5 % en volumen o mayor, y preferiblemente 10 % en volumen o mayor, sin embargo, puede ser usualmente 80 % en volumen o menor, y preferiblemente 60 % en volumen o menor. Cuando el contenido del carbonato de cadena abierta se encuentra en el rango anterior, se puede suprimir el aumento de la viscosidad de una solución de electrolito no acuoso, y se puede suprimir la disminución de la conductividad eléctrica de una solución de electrolito no acuoso debida a la disminución del grado de disociación de una sal de litio que sirve como electrolito. Aunque el volumen de un disolvente no acuoso se mide en la presente a 25 °C, cuando el disolvente es sólido a 25 °C, como en el caso del carbonato de etileno, el volumen se mide en el punto de fusión.

[1-4. Otros aditivos]

Se pueden incluir varios aditivos en la medida en que el efecto de la presente invención no se vea afectado significativamente. Como aditivos, se pueden usar arbitrariamente los hasta ahora conocidos públicamente. A este respecto, los aditivos se pueden usar por separado o en una combinación opcional de dos o más tipos de los mismos en una relación opcional.

Los ejemplos de un aditivo hasta ahora conocido públicamente que se puede añadir a una solución de electrolito no acuoso incluyen un carbonato cíclico que tiene una unión carbono-carbono insaturada, un carbonato cíclico que contiene flúor, un compuesto que tiene un grupo isocianato, un compuesto orgánico que contiene azufre, un compuesto orgánico que contiene fósforo, un compuesto orgánico que tiene un grupo ciano, un compuesto que contiene silicio, un compuesto aromático, un éster de ácido carboxílico libre de flúor, un compuesto cíclico que tiene una pluralidad de uniones éter, un compuesto que tiene la cadena principal del ácido isocianúrico, un borato, un oxalato, y un fluorosulfonato.

A continuación se describirá cada aditivo, aunque algunos de ellos ya se han mencionado anteriormente.

[1-4-1. Carbonato cíclico con una unión insaturada carbono-carbono]

No hay ninguna restricción particular sobre el carbonato cíclico que tiene una unión carbono-carbono insaturado (en adelante referido a veces como "carbonato cíclico insaturado"), en la medida en que se trata de un carbonato cíclico que tiene una doble unión carbono-carbono, o una triple unión carbono-carbono, y se puede usar cualquier carbonato insaturado. A este respecto, se considera incluido en el carbonato cíclico insaturado un carbonato cíclico que tiene un anillo aromático.

Los ejemplos de carbonato cíclico insaturado incluyen carbonato de vinileno, carbonato de etileno sustituido con un

sustituyente que tiene un anillo aromático, una doble unión carbono-carbono o una triple unión carbono-carbono, carbonato de fenilo, carbonato de vinilo, carbonato de alilo, y un carbonato de catecol.

Entre otros, los ejemplos de un carbonato cíclico insaturado que es particularmente favorable para su uso en combinación incluyen carbonato de vinileno, carbonato de metilvinileno, carbonato de 4,5-dimetilvinileno, carbonato de vinilvinileno, carbonato de 4,5-vinilvinileno, carbonato de alilvinileno, carbonato de 4,5-dialilvinileno, carbonato de viniletileno, carbonato de 4,5-diviniletileno, carbonato de 4-metil-5-viniletileno, carbonato de aliletileno, carbonato de 4,5-dialiletileno, carbonato de 4-metil-5-aliletileno, carbonato de 4-alil-5-viniletileno, carbonato de etiletileno, carbonato de 4,5-dietiniletileno, carbonato de 4-metil-5-etiniletileno y carbonato de 4-vinil-5-etiniletileno. El carbonato de vinileno, carbonato de viniletileno, y carbonato de etiletileno son preferibles, porque forman una película protectora de interfase más estable, el carbonato de vinileno y carbonato de viniletileno son más preferibles, y el carbonato de vinileno es aún más preferible.

No hay ninguna restricción particular sobre el peso molecular del carbonato cíclico insaturado, y se puede seleccionar arbitrariamente en la medida en que el efecto de la presente invención no se vea significativamente perjudicado. El peso molecular es preferiblemente 80 o mayor, y más preferiblemente 85 o mayor, sin embargo, es preferiblemente 250 o menor, y más preferiblemente 150 o menor. Dentro del rango, es fácil asegurar la solubilidad del carbonato cíclico insaturado en una solución de electrolito no acuoso, y obtener suficientemente el efecto de la presente invención.

No hay ninguna restricción particular sobre el método para producir un carbonato cíclico insaturado, y los carbonatos cíclicos insaturados se pueden producir por un método opcional públicamente conocido.

Los carbonatos cíclicos insaturados se pueden usar solos, o en una combinación opcional de dos o más tipos de los mismos en una relación opcional. Además, no hay ninguna restricción particular sobre la cantidad de mezcla de un carbonato cíclico insaturado, y es arbitraria en la medida en que el efecto de la presente invención no se vea significativamente perjudicado. La cantidad de mezcla de un carbonato cíclico insaturado puede ser 0,001 % en masa o mayor en una solución de electrolito no acuoso como 100 % en masa, preferiblemente 0,01 % en masa o mayor, más preferiblemente 0,1 % en masa o mayor, y lo más preferiblemente 0,5 % en masa o mayor, sin embargo, puede ser 10 % en masa o menor, preferiblemente 5 % en masa o menor, más preferiblemente 4 % en masa o menor, aún más preferiblemente 3 % en masa o menor, y particularmente preferiblemente 2 % en masa o menor %. Dentro de este rango, es probable que se obtiene un efecto de mejora adecuado en las características del ciclo de una batería secundaria de electrolito no acuoso y, además, las características de almacenamiento a alta temperatura pueden ser superiores, la cantidad de generación de gas puede ser pequeña, y la tasa de retención de la capacidad de descarga puede ser superior.

[1-4-2. Carbonato cíclico que contiene flúor]

Los ejemplos del carbonato cíclico que contiene flúor se incluye un producto fluorado de un carbonato cíclico que tiene un grupo alquileo que usualmente tiene un número de carbono de 2 a 6, y un derivado del mismo, tal como un producto fluorado de carbonato de etileno (en adelante referido usualmente como "carbonato de etileno fluorado"), y un derivado del mismo. Los ejemplos de un derivado de un producto fluorado de carbonato de etileno se incluye un producto fluorado de carbonato de etileno sustituido con un grupo alquilo con un número de carbonos de 1 a 4. Entre otros, son preferibles un carbonato de etileno fluorado con un número de flúor de 1 a 8 y un derivado del mismo.

Al añadir un carbonato cíclico que contiene flúor a una solución de electrolito, se pueden mejorar las características de almacenamiento a alta temperatura y las características de ciclo de una batería que usa la solución de electrolito.

Los ejemplos de carbonato de etileno fluorado con un número de flúor de 1 a 8 y un derivado del mismo incluyen carbonato de monofluoroetileno, carbonato de 4,4-difluoroetileno, carbonato de 4,5-difluoroetileno, etilencarbonato de 4-fluoro-4-metilo, etilencarbonato de 4,5-difluoro-4-metilo, etilencarbonato de 4-fluoro-5-metilo, etilencarbonato de 4,4-difluoro-5-metilo, etilencarbonato de 4-(fluorometilo), etilencarbonato de 4-(difluorometilo), etilencarbonato de 4-(trifluorometilo), 4-fluoroetilencarbonato de 4-(fluorometilo), 5-fluoroetilencarbonato de 4-(fluorometilo), etilencarbonato de 4-fluoro-4,5-dimetilo, etilencarbonato de 4,5-difluoro-4,5-dimetilo, y etilencarbonato de 4,4-difluoro-5,5-dimetilo.

Entre ellos, son preferibles el carbonato de monofluoroetileno, carbonato de 4,4-difluoroetileno, y carbonato de 4,5-difluoroetileno, porque proporcionan una alta conductividad electrolítica a una solución electrolítica y pueden formar fácilmente una película protectora de interfase estable.

Los carbonatos cíclicos fluorados se pueden usar solos, o en una combinación opcional de dos o más tipos de los mismos en una relación opcional. La cantidad de un carbonato cíclico fluorado (cantidad total en el caso de 2 o más tipos) en una solución de electrolito como 100 % en masa puede ser preferiblemente 0,001 % en masa o mayor, más preferiblemente 0,01 % en masa o mayor, más preferiblemente 0,1 % en masa o mayor, aún más preferiblemente 0,5 % en masa o mayor, particularmente preferiblemente 1 % en masa o mayor, y más preferiblemente 1,2 % en masa o mayor, sin embargo, puede ser preferiblemente 10 % en masa o menor, más preferiblemente 7 % en masa, más preferiblemente 5 % en masa o menor, particularmente preferiblemente 3 % en masa o menor, y lo más preferiblemente 2 % en masa o menor. Además, cuando el carbonato cíclico fluorado se usa como disolvente no acuoso, la cantidad de mezcla en un disolvente no acuoso como 100 % en volumen puede ser preferiblemente 1 % en volumen o mayor, más preferiblemente 5 % en volumen o mayor, y más preferiblemente 10 % en volumen o mayor, sin embargo, puede ser preferiblemente 50 % en volumen o

menor, más preferiblemente 35 % en volumen o menor, y lo más preferiblemente 25 % en volumen o menor.

Usando el carbonato en el contenido descrito, es posible obtener suficientes efectos de mejora en las características de almacenamiento a alta temperatura y en las características del ciclo, así como suprimir la generación innecesaria de gas.

[1-4-3. Compuesto que tiene un grupo isocianato]

Una solución de electrolito no acuoso puede contener un compuesto con un grupo isocianato. En adelante, se puede referir a veces como "compuesto de isocianato".

No hay ninguna restricción particular sobre el compuesto de isocianato, en la medida en que se trata de un compuesto orgánico que tiene al menos un grupo de isocianato en la molécula, sin embargo, el número de grupos de isocianato es preferiblemente de 1 a 4 en la molécula, más preferiblemente de 1 a 3, y más preferiblemente 1 o 2.

El compuesto de isocianato es preferiblemente un compuesto en el que un grupo isocianato está unido con: un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada, un grupo cicloalquileo, una estructura en la que un grupo cicloalquileo y un grupo alquileo están enlazados entre sí, un grupo hidrocarburo aromático, una estructura en la que un grupo hidrocarburo aromático y un grupo alquileo están enlazados entre sí, una estructura éter (-O-), una estructura en la que una estructura de éter (-O-) y un grupo alquileo están enlazados entre sí, un grupo carbonilo (-C(=O)-), una estructura en la que un grupo carbonilo y un grupo alquileo están enlazados entre sí, un grupo sulfonilo (-S(=O)-), una estructura en la que un grupo sulfonilo y un grupo alquileo están enlazados entre sí, o un compuesto que tiene, por ejemplo, una estructura en la que uno de los anteriores está halogenado; más preferiblemente un compuesto en el que un grupo isocianato esté unido a un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada, un grupo cicloalquileo, una estructura en la que un grupo cicloalquileo y un grupo alquileo están unidos entre sí, o un grupo hidrocarburo aromático o una estructura en la que un grupo hidrocarburo aromático y un grupo alquileo están unidos entre sí; y más preferiblemente un compuesto en el que un grupo isocianato está unido con una estructura en la que un grupo cicloalquileo y un grupo alquileo están unidos entre sí. No existe ninguna restricción particular sobre el peso molecular del compuesto de isocianato. El peso molecular es preferiblemente 80 o mayor, más preferiblemente 115 o mayor, y más preferiblemente 170 o mayor, sin embargo, es 300 o menor, y más preferiblemente 230 o menor. Dentro del rango, es fácil asegurar la solubilidad del compuesto de isocianato en una solución de electrolito no acuoso, de modo tal que el efecto de la presente invención se obtiene fácilmente. No existe ninguna restricción particular sobre el método de producción del compuesto de isocianato, y se puede producir al seleccionar arbitrariamente un método conocido públicamente. También se puede usar un producto comercial.

Los ejemplos del compuesto de isocianato incluyen: como compuesto que tiene un grupo isocianato, un isocianato de alquilo, tales como isocianato de metilo, isocianato de etilo, isocianato de propilo, isocianato de isopropilo, isocianato de butilo, e isocianato de *tert*-butilo; un isocianato de cicloalquilo, tal como isocianato de ciclohexilo, y un isocianato insaturado, tales como isocianato de alilo e isocianato de propargilo; y un isocianato aromático, tales como isocianato de fenilo, isocianato de trifluorometilfenilo, e isocianato de *p*-toluenosulfonilo;

Como compuesto que tiene dos grupos isocianato, un compuesto, tales como diisocianato de monometileno, diisocianato de dimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de decametileno, 1,4-diisocianato-2-buteno, diisocianato de tolueno, diisocianato de xileno, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,4-diisocianatociclohexano, dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato, biciclo[2.2.1]heptano-2,5-diilbis(metilisocianato), biciclo[2.2.1]heptano-2,6-diilbis(metilisocianato), diisocianato de isofozona, diisocianato de carbonilo, 1,4-diisocianatobutano-1,4-diona, y diisocianato de trimetilhexametileno;

Como compuesto que tiene tres grupos isocianato, un compuesto, tales como 1,6,11-trisocianatoundecano, diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octametileno, 1,3,5-trisocianato de metilbenceno, 1,3,5-tris(6-isocianatohexan-1-il)-1,3,5-triazina-2,4,6(1H,3H,5H)-triona, y un compuesto de trímero derivado de un compuesto que tiene al menos dos grupos isocianato en la molécula (por ejemplo, biuret, un isocianurato, un aducto y un poliisocianato modificado de tipo bifuncional).

Entre estos, compuestos, tales como isocianato de *t*-butilo, isocianato de ciclohexilo, isocianato de *p*-toluenosulfonilo, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de decametileno, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato, biciclo[2.2.1]heptano-2,5-diilbis(metilisocianato), biciclo[2.2.1]heptano-2,6-diilbis(metilisocianato), diisocianato de isofozona, y diisocianato de trimetilhexametileno son preferibles desde el punto de vista de la mejora de las características de almacenamiento; isocianato de ciclohexilo, isocianato de *p*-toluenosulfonilo, diisocianato de hexametileno, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato, biciclo[2.2.1]heptano-2,5-diilbis(metilisocianato), biciclo[2.2.1]heptano-2,6-diilbis(metilisocianato), diisocianato de isofozona, y diisocianato de trimetilhexametileno son más preferibles; e isocianato de ciclohexilo, isocianato de *p*-toluenosulfonilo, diisocianato de hexametileno, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato, biciclo[2.2.1]heptano-2,5-diilbis(metilisocianato), y biciclo[2.2.1]heptano-2,6-diilbis(metilisocianato).

Los compuestos de isocianato se pueden usar solos, o se pueden incluir en una combinación opcional de dos o más tipos de los mismos a una relación opcional.

La cantidad del compuesto de isocianato (cantidad total en el caso de dos o más tipos) en una solución de electrolito como 100 % en masa puede ser 0,001 % en masa o mayor, y preferiblemente 0,1 % en masa o mayor, y más preferiblemente 0,3 % en masa o mayor, y puede ser de 10 % en masa o menor, y preferiblemente 5 % en masa o menor, y lo más preferiblemente 3 % en masa o menor. Si la cantidad está dentro del rango anterior, las características de salida, las características de carga, las características de baja temperatura, las características de ciclo, las características de almacenamiento a alta temperatura y otras características se pueden controlar fácilmente.

[1-4-4. Compuesto orgánico que contiene azufre]

Aunque no hay ninguna restricción particular sobre el compuesto orgánico que contiene azufre en la medida en que es un compuesto orgánico que tiene al menos un átomo de azufre en la molécula, es preferiblemente un compuesto orgánico que tiene un grupo S=O en la molécula. Los ejemplos de los mismos son un sulfonato de cadena abierta, un sulfonato cíclico, un sulfato de cadena abierta, un sulfato cíclico, un sulfito de cadena abierta y un sulfito cíclico. Sin embargo, el correspondiente a un fluorosulfonato no se considera como un compuesto orgánico que contiene azufre descrito más adelante, sino que se incluye en el fluorosulfonato que sirve como electrolito descrito más adelante.

Entre ellos, son preferibles un sulfonato de cadena abierta, un sulfonato cíclico, un sulfato de cadena abierta, un sulfato cíclico, un sulfito de cadena abierta y un sulfito cíclico, y es más preferible un compuesto que tiene un grupo S(=O)₂.

Más preferiblemente son un sulfonato de cadena abierta y un sulfonato cíclico, y es preferible además un sulfonato cíclico. Los ejemplos específicos de compuestos de un sulfonato de cadena abierta, un sulfonato cíclico, un sulfato de cadena abierta, un sulfato cíclico, un sulfito de cadena abierta y un sulfito cíclico incluyen los siguientes.

<Sulfonato de cadena abierta>

Un fluorosulfonato, tales como fluorosulfonato de metilo y fluorosulfonato de etilo.

Un metanosulfonato, tales como metanosulfonato de metilo, metanosulfonato de etilo, busulfano, 2-(metanosulfonilo)propionato de metilo, 2-(metanosulfonilo)propionato de etilo, y metanosulfoniloacetato de etilo.

Un sulfonato de alqueno, tales como vinilsulfonato de metilo, vinilsulfonato de etilo, vinilsulfonato de alilo, vinilsulfonato de propargilo, alilsulfonato de metilo, alilsulfonato de etilo, alilsulfonato de alilo, alilsulfonato de propargilo, y 1,2-bis(vinilsulfonilo)etano.

Un disulfonato de alquilo, tales como metanodisulfonato de metoxycarbonilmetilo, metanodisulfonato de etoxycarbonilmetilo, 1,2-etanodisulfonato de metoxycarbonilmetilo, 1,2-etanodisulfonato de etoxycarbonilmetilo, 1,3-propanedisulfonato de metoxycarbonilmetilo, 1,3-propanedisulfonato de etoxycarbonilmetilo, y 1,3-propanedisulfonato de 1-metoxycarboniletilo.

<Sulfonato cíclico>

Un compuesto de sultona, tales como sultona de 1,3-propano, sultona de 1-fluoro-1,3-propano, sultona de 2-fluoro-1,3-propano, sultona de 3-fluoro-1,3-propano, sultona de 1-metil-1,3-propano, sultona de 2-metil-1,3-propano, sultona de 3-metil-1,3-propano, 1-propeno-1,3-sultona, 2-propeno-1,3-sultona, 2-metil-1-propeno-1,3-sultona, sultona de 1,4-butano, y sultona de 1,5-pentano.

Un compuesto de disulfonato, tal como el metanedisulfonato de metileno y metanedisulfonato de etileno.

Un compuesto que contiene nitrógeno, tal como 1,2,3-oxatiazolidin-2,2-dióxido.

Un compuesto que contiene fósforo, tal como 1,2,3-oxatiafosran-2,2-dióxido.

<Sulfato de cadena abierta>

Un compuesto de sulfato de dialquilo, tales como sulfato de dimetilo, metilsulfato de etilo, y sulfato de dietilo.

<Sulfato cíclico>

Un compuesto de sulfato de alqueno, tales como sulfato de 1,2-etileno, sulfato de 1,2-propileno, sulfato de 1,3-propileno, sulfato de 1,2-butileno, sulfato de 1,3-butileno, sulfato de 1,4-butileno, sulfato de 1,2-pentileno, sulfato de 1,3-pentileno, sulfato de 1,4-pentileno, y sulfato de 1,5-pentileno.

<Sulfito de cadena abierta>

Un compuesto sulfito de dialquilo, tales como sulfito de dimetilo, metilsulfito de etilo, y sulfito de dietilo.

<Sulfito cíclico>

Un compuesto sulfito de alquileo, tales como sulfito de 1,2-etileno, sulfito de 1,2-propileno, sulfito de 1,3-propileno, sulfito de 1,2-butileno, sulfito de 1,3-butileno, sulfito de 1,4-butileno, sulfito de 1,2-pentileno, sulfito de 1,3-pentileno, sulfito de 1,4-pentileno, y sulfito de 1,5-pentileno.

Entre ellos, 2-(metanosulfonilo)propionato de metilo, 2-(metanosulfonilo)propionato de etilo, 2-(metanosulfonilo)propionato de propilo, propanodisulfonato de 1-metoxycarboniletilo, propanodisulfonato de 1-etoxycarboniletilo, butanodisulfonato de 1-metoxycarboniletilo, butanodisulfonato de 1-etoxycarboniletilo, sultona de 1,3-propano, 1-propeno-1,3-sultona, sultona de 1,4-butano, sulfato de 1,2-etileno, sulfito de 1,2-etileno, metanosulfonato de metilo, y metanosulfonato de etilo son preferibles desde el punto de vista de la mejora de la eficiencia inicial; son más preferibles el propanodisulfonato de 1-metoxycarboniletilo, propanodisulfonato de 1-etoxycarboniletilo, butanodisulfonato de 1-metoxycarboniletilo, butanodisulfonato de 1-etoxycarboniletilo, sultona de 1,3-propano, 1-propeno-1,3-sultona, sulfato de 1,2-etileno y sulfito de 1,2-etileno; y sultona de 1,3-propano, y 11-propeno-1,3-sultona son más preferibles.

Los compuestos orgánicos que contienen azufre se pueden usar solos, o en una combinación opcional de dos o más tipos de los mismos a una relación opcional.

El contenido del compuesto orgánico que contiene azufre (cantidad total en el caso de 2 o más tipos) en una solución de electrolito como 100 % en masa puede ser 0,001 % en masa o mayor, preferiblemente 0,01 % en masa o mayor, más preferiblemente 0,1 % en masa o mayor, particularmente preferiblemente 0,3 % en masa o mayor, y más preferiblemente 0,6 % en masa o mayor, y puede ser 10 % en masa o menor, preferiblemente 5 % en masa o menor, más preferiblemente 3 % en masa o menor, más preferiblemente 2 % en masa o menor, particularmente preferiblemente 1,5 % en masa o menor, y más preferiblemente 1,0 % en masa o menor. Si la cantidad está dentro del rango anterior, las características de salida de la batería, las características de carga, las características de baja temperatura, las características de ciclo, las características de almacenamiento a alta temperatura, y otras características se pueden controlar fácilmente.

[1-4-5. Compuesto orgánico que contiene fósforo]

No existe ninguna restricción particular sobre el compuesto orgánico que contiene fósforo, en la medida en que se trata de un compuesto orgánico que tiene al menos un átomo de fósforo en la molécula. Una batería que usa una solución de electrolito no acuoso que contiene un compuesto orgánico que contiene fósforo puede mejorar su durabilidad.

Como compuesto orgánico que contiene fósforo, son preferibles un fosfato, un fosfonato, un fosfinato y un fosfito; son más preferibles un fosfato y un fosfonato; y es más preferible un fosfonato. Estos ésteres pueden tener un sustituyente.

Los ejemplos específicos del compuesto orgánico que contiene fósforo incluyen vinilfosfato de dietilo, dietilfosfato de alilo, dietilfosfato de propargilo, fosfato de trivinilo, fosfato de trialilo, fosfato de tripropargilo, fosfato de dialiletilo, fosfato de dipropargilo, fosfato de 2-acriloxietilo, fosfato de tris(2-acriloxietilo), fosfonoformato de trimetilo, dietilfosfonoformato de metilo, dipropilfosfonoformato de metilo, dibutilfosfonoformato de metilo, fosfonoformato de trietilo, dimetilfosfonoformato de etilo, dipropilfosfonoformato de etilo, dibutilfosfonoformato de etilo, fosfonoformato de tripropilo, dimetilfosfonoformato de propilo, dietilfosfonoformato de propilo, dibutilfosfonoformato de propilo, fosfonoformato de tributilo, dimetilfosfonoformato de butilo, dietilfosfonoformato de butilo, dipropilfosfonoformato de butilo, bis(2,2,2-trifluoroetil)fosfonoformato de metilo, bis(2,2,2-trifluoroetil)fosfonoformato de etilo, bis(2,2,2-trifluoroetil) fosfonoformato de propilo, bis(2,2,2-trifluoroetil)fosfonoformato de butilo, fosfonoacetato de trimetilo, dietilfosfonoacetato de metilo, dipropilfosfonoacetato de metilo, dibutilfosfonoacetato de metilo, fosfonoacetato de trietilo, dimetilfosfonoacetato de etilo, dipropilfosfonoacetato de etilo, dibutilfosfonoacetato de etilo, fosfonoacetato de tripropilo, dimetilfosfonoacetato de propilo, dietilfosfonoacetato de propilo, dibutilfosfonoacetato de propilo, fosfonoacetato de tributilo, dimetilfosfonoacetato de butilo, dietilfosfonoacetato de butilo, dipropilfosfonoacetato de butilo, bis(2,2,2-trifluoroetil)fosfonoacetato de metilo, bis(2,2,2-trifluoroetil)fosfonoacetato de etilo, bis(2,2,2-trifluoroetil)fosfonoacetato de propilo, bis(2,2,2-trifluoroetil)fosfonoacetato de butilo, dimetilfosfonoacetato de alilo, dietilfosfonoacetato de alilo, dimetilfosfonoacetato de 2-propinilo, dietilfosfonoacetato de 2-propinilo, 3-fosfonopropionato de trimetilo, 3-(dietilfosfono)propionato de metilo, 3-(dipropilfosfono)propionato de metilo, 3-(dibutilfosfono)propionato de metilo, 3-fosfonopropionato de trietilo, 3-(dimetilfosfono)propionato de etilo, 3-(dipropilfosfono)propionato de etilo, 3-(dibutilfosfono)propionato de etilo, 3-fosfonopropionato de tripropilo, 3-(dimetilfosfono)propionato de propilo, 3-(dietilfosfono)propionato de propilo, 3-(dibutilfosfono)propionato de propilo, 3-fosfonopropionato de tributilo, 3-(dimetilfosfono)propionato de butilo, 3-(dietilfosfono)propionato de butilo, 3-(dipropilfosfono)propionato de butilo, 3-(bis(2,2,2-trifluoroetil)fosfono)propionato de metilo, 3-(bis(2,2,2-trifluoroetil)fosfono)propionato de etilo, 3-(bis(2,2,2-trifluoroetil)fosfono)propionato de propilo, 3-(bis(2,2,2-trifluoroetil)fosfono)propionato de butilo, 4-fosfonobutirato de trimetilo, 4-(dietilfosfono)butirato de metilo, 4-(dipropilfosfono)butirato de metilo, 4-(dibutilfosfono)butirato de metilo, 4-fosfonobutirato de trietilo, 4-(dimetilfosfono)butirato de etilo, 4-(dipropilfosfono)butirato de etilo, 4-(dibutilfosfono)butirato de etilo, 4-fosfonobutirato de tripropilo, 4-(dimetilfosfono)butirato de propilo, 4-(dietilfosfono)butirato de propilo, 4-(dibutilfosfono)butirato de propilo, 4-fosfonobutirato de tributilo, 4-(dimetilfosfono)butirato de butilo, 4-(dietilfosfono)butirato de butilo, y 4-(dipropilfosfono)butirato de butilo.

Los compuestos orgánicos que contienen fósforo se pueden usar solos, o en una combinación opcional de dos o más

tipos de los mismos a una relación opcional.

El contenido del compuesto orgánico que contiene fósforo (cantidad total en el caso de 2 o más tipos) en una solución de electrolito como 100 % en masa puede ser 0,001 % en masa o mayor, preferiblemente 0,01 % en masa o mayor, más preferiblemente 0,1 % en masa o mayor, más preferiblemente 0,4 % en masa o mayor, particularmente preferiblemente 0,6 % en masa o mayor, y puede ser 10 % en masa o menor, preferiblemente 5 % en masa o menor, más preferiblemente 3 % en masa o menor, más preferiblemente 2 % en masa o menor, particularmente preferiblemente 1,2 % en masa o menor, y lo más preferible 0,9 % en masa o menor. Si la cantidad está dentro del rango anterior, las características de salida, las características de carga, las características de baja temperatura, las características de ciclo, las características de almacenamiento a alta temperatura y otras características se pueden controlar fácilmente.

[1-4-6. Compuesto orgánico con grupo ciano]

Los ejemplos de un compuesto orgánico que tiene un grupo ciano incluyen pentanenitrilo, octanenitrilo, decanenitrilo, dodecanenitrilo, crotonitrilo, succinonitrilo, glutaronitrilo, adiponitrilo, pimelonitrilo, suberonitrilo, glutaronitrilo, y 3,9-bis(2-cianoetil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano, 1,2,3-tricianopropano, 1,3,5-tricianoopentano, 1,4,7-tricianoheptano, 1,2,4-tricianobutano, 1,2,5-tricianoopentano, 1,2,6-tricianohexano, 1,3,6-tricianohexano, y 1,2,7-tricianoheptano.

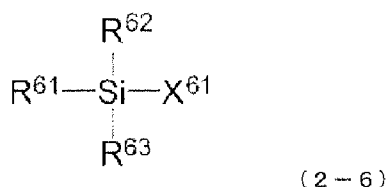
La concentración del compuesto orgánico que tiene un grupo ciano en una solución de electrolito como 100 % en masa puede ser 0,001 % en masa o mayor, preferiblemente 0,01 % en masa o mayor, más preferiblemente 0,1 % en masa o mayor, y particularmente preferiblemente 0,3 % en masa o mayor; sin embargo, puede ser 10 % en masa o menor, preferiblemente del 5 % en masa o menor, más preferiblemente 3 % en masa o menor, y particularmente preferiblemente 2 % en masa o menor. Si la cantidad está dentro del rango anterior, las características de salida, las características de carga, las características de baja temperatura, las características de ciclo, las características de almacenamiento a alta temperatura y otras características se pueden controlar fácilmente.

Los compuestos orgánicos que tienen un grupo ciano se pueden usar solos, o en una combinación opcional de dos o más tipos de los mismos en una relación opcional.

[1-4-7. Compuesto que contiene silicio]

No existe ninguna restricción particular sobre el compuesto que contiene silicio, en la medida en que se trata de un compuesto que tiene al menos un átomo de silicio en la molécula. Al usar una solución de electrolito que contiene el compuesto que contiene silicio, se puede mejorar la durabilidad de una batería secundaria de electrolito no acuoso.

Como compuesto que contiene silicio, es preferible un compuesto representado por la fórmula (2-6).



En la fórmula (2-6), R^{61} , R^{62} y R^{63} son independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo hidrocarbonado con un número de carbonos de 1 a 10,

X^{61} es un grupo orgánico que incluye al menos un átomo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, y un átomo de silicio.

R^{61} , R^{62} y R^{63} son preferiblemente un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *n*-propilo, un grupo isopropilo, un grupo *n*-butilo, un grupo *sec*-butilo, un grupo isobutilo, un grupo *terc*-butilo, y un grupo fenilo, y más preferiblemente un grupo metilo.

X^{61} es un grupo orgánico que consiste en al menos un átomo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, y un átomo de silicio, y preferiblemente es un grupo orgánico que consiste en al menos un átomo de oxígeno o un átomo de silicio. A este respecto, por grupo orgánico se entiende un grupo compuesto por uno o más átomos seleccionados del grupo que consiste en un átomo de carbono, un átomo de hidrógeno, un átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno, un átomo de silicio, un átomo de azufre, un átomo de fósforo, y un átomo de halógeno. Los ejemplos del grupo orgánico incluyen un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo arilo, un grupo alcoxilo, un grupo CN, un grupo isocianato, un grupo fluoro, un grupo ácido alquilsulfónico, y un grupo trialkilsililo. Parte de los grupos orgánicos monovalentes se pueden sustituir con un átomo de flúor. El número de carbonos del grupo orgánico puede ser 1 o mayor, preferiblemente 3 o mayor, y más preferiblemente 5 o mayor; y 15 o menor, preferiblemente 12 o menor, y lo más preferiblemente 8 o menor.

Entre ellos, son preferibles un grupo ácido alquilsulfónico, un grupo trialquilsililo, un grupo ácido bórico, un grupo ácido fosfórico, y un grupo ácido fosforoso.

Los ejemplos de un compuesto que contiene silicio incluyen:

- 5 un compuesto de ácido bórico, tales como borato de tris(trimetilsililo), borato de tris(trimetoxisililo), borato de tris(trietilsililo), borato de tris(trietoxisililo), borato de tris(dimetilvinilsililo), y borato de tris(dietilvinilsililo);
- 10 un compuesto de ácido fosfórico, tales como fosfato de tris(trimetilsililo), fosfato de tris(trietilsililo), fosfato de tris(triisopropilsililo), fosfato de tris(trifenilsililo), fosfato de tris(trimetoxisililo), fosfato de tris(trietoxisililo), fosfato de tris(trifenoxisililo), fosfato de tris(dimetilvinilsililo), y fosfato de tris(dietilvinilsililo);
- 15 un compuesto de ácido fosforoso, tales como fosfito de tris(trimetilsililo), fosfito de tris(trietilsililo), fosfito de tris(triisopropilsililo), fosfito de tris(trifenilsililo), fosfito de tris(trimetoxisililo), fosfito de tris(trietoxisililo), fosfito de tris(trifenoxisililo), fosfito de tris(dimetilvinilsililo), y fosfito de tris(dietilvinilsililo);
- un compuesto de ácido sulfónico, tales como metanosulfonato de trimetilsililo y tetrafluorometanosulfonato de trimetilsililo; y
- 20 un compuesto disilano, tales como hexametildisilano, hexaetildisilano, 1,1,2,2-tetrametildisilano, 1,1,2,2-tetraetildisilano, 1,2-difeniltetrametildisilano, y 1,1,2,2-tetrafenildisilano.

Entre ellos, son preferibles el borato de tris(trimetilsililo), fosfato de tris(trimetilsililo), fosfito de tris(trimetilsililo), metanosulfonato de trimetilsililo, tetrafluorometanosulfonato de trimetilsililo, hexametildisilano, hexaetildisilano, 1,2-difeniltetrametildisilano, y 1,1,2,2-tetrafenildisilano; y son más preferibles el borato de tris(trimetilsililo), fosfato de tris(trimetilsililo), fosfito de tris(trimetilsililo), y hexametildisilano.

Los compuestos que contienen silicio se pueden usar solos, o en una combinación opcional de dos o más tipos de los mismos a una relación opcional.

30 La cantidad del compuesto que contiene silicio (cantidad total en el caso de 2 o más tipos) en una solución de electrolito como 100 % en masa puede ser 0,001 % en masa o mayor, es preferiblemente 0,1 % en masa o mayor, y más preferiblemente 0,3 % en masa o mayor; sin embargo, puede ser 10 % en masa o menor, preferiblemente 5 % en masa o menor, y más preferiblemente 3 % en masa o menor. Si la cantidad está dentro del rango, las características de salida, las características de carga, las características de baja temperatura, las características de ciclo, las características de almacenamiento a alta temperatura, y otras características se pueden controlar fácilmente.

[1-4-8. Compuesto aromático]

40 No hay ninguna restricción particular sobre el compuesto aromático, en la medida en que se trata de un compuesto orgánico que tiene al menos un anillo aromático en la molécula.

Los ejemplos del compuesto aromático se incluyen los siguientes: fluorobenceno, difluorobenceno, trifluorobenceno, tetrafluorobenceno, pentafluorobenceno, hexafluorobenceno, benzotrifluoruro, ciclohexilbenceno, *terc*-butilbenceno, *terc*-amilbenceno, carbonato de difenilo, carbonato de metilfenilo, acetato de 2-feniletilo, acetato de 3-fenilpropilo, fenilacetato de metilo, fenilacetato de etilo, fenilacetato de 2-feniletilo, fenilacetato de 3-fenilpropilo, 3-fenilpropionato de metilo, 3-fenilpropionato de etilo, 3-fenilpropionato de 2-feniletilo, 3-fenilpropionato de 3-fenilpropilo, metilfenilsulfonato, 2-*terc*-butilfenilmetilsulfonato, 4-*terc*-butilfenilmetilsulfonato, ciclohexilfenilmetilsulfonato, trimetilfenilsilano, fosfato de tris(2-*terc*-butilfenilo), fosfato de tris(4-*terc*-butilfenilo), fosfato de tris(2-ciclohexilfenilo), fosfato de tris(4-ciclohexilfenilo), dietilfenilfosfonato, dietilbencilfosfonato, fosfonato de dietil-(4-fluorobencilo), acetato de 2-fluorofenilo, acetato de 4-fluorofenilo, 2,4-difluoroanisol, 2-fluorotolueno, 3-fluorotolueno, y 4-fluorotolueno.

Entre ellos, fluorobenceno, benzotrifluoruro, ciclohexilbenceno, *terc*-butilbenceno, *terc*-amilbenceno, carbonato de difenilo, carbonato de metilfenilo, acetato de 2-feniletilfenilo, 4-*terc*-butilfenilmetilsulfonato, ciclohexilfenilmetilsulfonato, fosfato de tris(2-*terc*-butilfenilo), fosfato de tris(4-*terc*-butilfenilo), fosfato de tris(4-ciclohexilfenilo), 2,4-difluoroanisol, y 2-fluorotolueno.

Los ejemplos son, además de los ya enlistados:

- 60 1-fenil-1,3,3-trimetilindano, 2,3-dihidro-1,3-dimetil-1-(2-metil-2-fenilpropil)-3-fenil-1H-indano, 1-fenil-1,3,3-trimetilindano, 2,3-dihidro-1,3-dimetil-1-(2-metil-2-fenilpropil)-3-fenil-1H-indano, 2,2-difenilbutano, 3,3-difenilpentano, 3,3-difenilhexano, 4,4-difenilheptano, 5,5-difeniloctano, 6,6-difenilnonano, 1,1-difenil-1,1-di-*terc*-butilmetano, 1,1-difenilciclohexano, 1,1-difenilciclopentano, 1,1-difenil-4-metilciclohexano;
- 65 1,3-bis(1-metil-1-feniletil)benceno, 1,4-bis(1-metil-1-feniletil)benceno, 1-fenil-1,3,3-trimetilindano, 2,2-difenilbutano, 3,3-difenilpentano, 1,1-difenil-1,1-di-*terc*-butilmetano, 1,1-difenilciclohexano, 1,1-difenilciclopentano, 1,1-difenil-4-

metilciclohexano, 1,3-bis(1-metil-1-feniletil)benceno, 1,4-bis(1-metil-1-feniletil)benceno, 1-fenil-1,3,3-trimetilindano, 2,2-difenilbutano, 1,1-difenilciclohexano, 1,1-difenil-4-metilciclohexano, 1,3-bis(1-metil-1-feniletil)benceno, 1,4-bis(1-metil-1-feniletil)benceno, 1-fenil-1,3,3-trimetilindano, 1,1-difenilciclohexano, 1,1-difenil-4-metilciclohexano, 1,3-bis(1-metil-1-feniletil)benceno, 1,4-bis(1-metil-1-feniletil)benceno, 1-fenil-1,3,3-trimetilindano, 1,1-difenilciclohexano, 1,3-bis(1-metil-1-feniletil)benceno, 1,4-bis(1-metil-1-feniletil)benceno, 1-fenil-1,3,3-trimetilindano, y 1-fenil-1,3,3-trimetilindano.

Los compuestos aromáticos se pueden usar solos o en combinación de dos o más tipos de los mismos. La cantidad del compuesto aromático (cantidad total en el caso de 2 o más tipos) puede ser 0,001 % en masa o mayor en una solución de electrolito no acuoso completa como 100 % en masa, preferiblemente 0,01 % en masa o mayor, más preferiblemente 0,05 % en masa o mayor, aún más preferiblemente 0,1 % en masa o mayor; sin embargo, puede ser 10 % en masa o menor, preferiblemente 8 % en masa o menor, más preferiblemente 5 % en masa o menor, aún más preferiblemente 3 % en masa o mayor, y particularmente preferiblemente 2,5 % en masa o menor. Dentro del rango anterior, el efecto de la presente invención se puede expresar fácilmente, y se puede prevenir el aumento de la resistencia de la batería.

[1-4-9. Ester de ácido carboxílico libre de flúor]

El éster de ácido carboxílico libre de flúor también se puede usar como disolvente como se ha descrito anteriormente. No existe ninguna restricción particular para el éster de ácido carboxílico libre de flúor, en la medida en que se trata de un éster de ácido carboxílico que no tiene ningún átomo de flúor en la molécula.

Los ejemplos de ésteres de ácidos carboxílicos de cadena abierta libres de flúor son los siguientes:

acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de *n*-propilo, acetato de *n*-butilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de *n*-propilo, propionato de *n*-butilo, butirato de metilo, butirato de etilo, butirato de *n*-propilo, butirato de *n*-butilo, valerato de metilo, valerato de etilo, valerato de *n*-propilo, valerato de *n*-butilo, pivalato de metilo, pivalato de etilo, pivalato de *n*-propilo, y pivalato de *n*-butilo.

Entre ellos, el acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de *n*-propilo, acetato de *n*-butilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de *n*-propilo y propionato de *n*-butilo son más preferibles desde el punto de vista de la mejora de la conductividad iónica debido a la reducción de la viscosidad de una solución de electrolito, el propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de *n*-propilo, y propionato de *n*-butilo son más preferibles, y el propionato de etilo y propionato de *n*-propilo son particularmente preferibles.

Los ésteres de ácidos carboxílicos libres de flúor se pueden usar solos o en una combinación opcional de dos o más tipos de los mismos en una relación opcional.

La cantidad del éster de ácido carboxílico libre de flúor (cantidad total en el caso de 2 o más tipos) en una solución de electrolito como 100 % en masa puede ser 0,001 % en masa o mayor, preferiblemente 0,01 % en masa o mayor, más preferiblemente 0,1 % en masa o mayor, más preferiblemente 0,3 % en masa o mayor, y particularmente preferiblemente 0,6 % en masa o mayor, y puede ser 10 % en masa o menor, preferiblemente 5 % en masa o menor, más preferiblemente 3 % en masa o menor, más preferiblemente 2 % en masa o menor, y particularmente preferiblemente 1 % en masa o menor. Además, cuando el éster de ácido carboxílico libre de flúor se usa como disolvente no acuoso, la cantidad de mezcla es preferiblemente 1 % en volumen o mayor en un disolvente no acuoso como 100 % en volumen, más preferiblemente 5 % en volumen o mayor, más preferiblemente 10 % en volumen o mayor, y aún más preferiblemente 20 % en volumen o mayor, y puede ser 50 % en volumen o menor, es más preferiblemente 45 % en volumen o menor, y más preferiblemente 40 % en volumen o menor. Dentro de este rango, se suprime el aumento de la resistencia del electrodo negativo y se pueden controlar fácilmente las características de salida, las características de carga, las características a baja temperatura, las características de ciclo, y las características de almacenamiento a alta temperatura.

[1-4-10. Compuesto cíclico con una pluralidad de uniones éter]

No existe ninguna restricción particular para que el compuesto cíclico tiene una pluralidad de uniones éter, en la medida en que se trate de un compuesto cíclico que tiene una pluralidad de uniones éter en la molécula. Los compuestos cíclicos que tienen una pluralidad de uniones de éter contribuyen a mejorar las características de almacenamiento a alta temperatura de una batería, y es capaz de mejorar la durabilidad de una batería secundaria de electrolito no acuoso.

Los ejemplos del compuesto cíclico que tiene una pluralidad de uniones éter incluyen tetrahidrofurano, metiltetrahidrofurano, tetrahidropirano, y metiltetrahidropirano.

Los compuestos cíclicos que tienen una pluralidad de uniones éter se pueden usar individualmente, o en una combinación opcional de dos o más tipos de los mismos a una relación opcional. La cantidad del compuesto cíclico que tiene una pluralidad de uniones éter (cantidad total en el caso de 2 o más tipos) en una solución de electrolito como 100 % en masa puede ser 0,001 % en masa o mayor, preferiblemente 0,01 % en masa o mayor, más preferiblemente 0,1 % en masa o mayor, y particularmente preferiblemente 0,3 % en masa o mayor, y puede ser 10 % en masa o menor, preferiblemente 5 % en masa o menor, más preferiblemente 3 % en masa o menor, y más preferiblemente 2 % en masa o menor. Cuando la cantidad satisface el rango anterior, las características de salida, las características de carga, las características de

baja temperatura, las características de ciclo, las características de almacenamiento a alta temperatura, y otras características se pueden controlar fácilmente.

[1-4-11. Aditivo que es electrolito]

5

Entre los aditivos, los ejemplos de un aditivo que desempeña un papel de electrolito son los siguientes (borato, oxalato y fluorosulfonato). Estas sales se presentan particularmente preferiblemente en forma de sal de litio.

10

El contenido total de un borato, un oxalato y un fluorosulfonato en una solución de electrolito no acuoso es preferiblemente 0,01 % en masa o mayor, y particularmente preferiblemente 0,1 % en masa o mayor. Sin embargo, es preferiblemente 20 % en masa o menor, y particularmente preferiblemente 10 % en masa o menor.

[1-4-11-1. Borato]

15

No hay ninguna restricción particular sobre el borato, en la medida en que se trata de una sal que tiene al menos un átomo de boro en la molécula. Sin embargo, el que corresponde a un oxalato no se considera un borato, sino uno de los oxalatos descritos más adelante. El borato es capaz de mejorar la durabilidad de una batería de acuerdo con la presente invención.

20

Los ejemplos del contracción del borato incluyen litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, rubidio, cesio y bario, entre los cuales es preferible el litio.

25

Como borato, es preferible una sal de litio, y también se puede usar adecuadamente una sal de litio que contiene ácido bórico. Los ejemplos de los mismos son LiBF_4 , LiBF_3CF_3 , $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{LiBF}_3\text{C}_3\text{F}_7$, $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, y $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$. Entre ellos, el LiBF_4 es más preferible desde el punto de vista de la mejora de la efectividad de la carga y descarga iniciales y de las características del ciclo de alta temperatura.

Los boratos se pueden usar solos o en una combinación opcional de dos o más tipos de boratos en una relación opcional.

30

La cantidad de borato (cantidad total en el caso de 2 o más tipos) puede ser mayor o igual a 0,05 % en masa, preferiblemente mayor o igual a 0,1 % en masa, más preferiblemente mayor o igual a 0,2 % en masa, aún más preferiblemente mayor o igual a 0,3 % en masa, y particularmente preferiblemente mayor o igual a 0,4 % en masa; y puede ser menor o igual a 10,0 % en masa, preferiblemente menor o igual a 5,0 % en masa, más preferiblemente menor o igual a 3,0 % en masa, aún más preferiblemente menor o igual a 2,0 % en masa, y particularmente preferiblemente menor o igual a 1,0 % en masa. Dentro del rango, se inhibe una reacción lateral del electrodo negativo de la batería, de modo tal que se suprime el aumento de la resistencia.

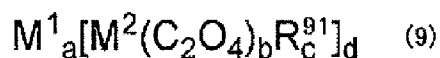
35

[1-4-11-2. Oxalato]

40

No hay ninguna restricción particular sobre el oxalato, en la medida en que se trata de un compuesto que tiene al menos una estructura de ácido oxálico en la molécula. Puede mejorar la durabilidad de una batería de la presente invención.

Como oxalato, es preferible una sal metálica representada por la Fórmula (9). Esta sal es una sal que tiene un complejo oxalato como anión.



45

En la Fórmula (9), M^1 es un elemento seleccionado del conjunto que consiste en Grupo 1, y Grupo 2 de la tabla periódica, y aluminio (Al), y M^2 es un elemento seleccionado del conjunto que consiste en metales de transición, Grupo 13, Grupo 14, y Grupo 15 de la tabla periódica. R^{91} es un grupo seleccionado del conjunto que consiste en un halógeno, un grupo alquilo con un número de carbonos de 1 a 11, y un grupo alquilo sustituido por halógeno con un número de carbonos de 1 a 11; a y b son un número entero positivo; c es 0 o un número entero positivo; y d es un número entero de 1 a 3.

50

M^1 es preferiblemente litio, sodio, potasio, magnesio o calcio desde el punto de vista de las características de la batería cuando se usa una solución de electrolito que contiene un oxalato para una batería secundaria de litio, y particularmente preferiblemente litio.

55

Como M^2 , el boro o el fósforo son particularmente preferibles desde el punto de vista de la estabilidad electroquímica cuando se usan en una batería secundaria de litio.

60

Los ejemplos de R^{91} incluyen flúor, cloro, un grupo metilo, un grupo trifluorometilo, un grupo etilo, un grupo pentafluoroetilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, un grupo butilo, un grupo sec-butilo y un grupo *terc*-butilo, y son preferibles el flúor y un grupo fluorometilo.

Los ejemplos de la sal metálica representada por la fórmula (9) se incluyen los siguientes:

un (oxalato)borato de litio, tal como difluoro(oxalato)borato de litio, y bis(oxalato)borato de litio;

un (oxalato)fosfato de litio, tal como el tetrafluoro(oxalato)fosfato de litio, el difluorobis(oxalato)fosfato de litio y el tris(oxalato)fosfato de litio.

Entre ellos, son preferibles el bis(oxalato)borato de litio y el difluorobis(oxalato)fosfato de litio, siendo más preferible el bis(oxalato)borato de litio.

Los oxalatos se pueden usar solos, o en una combinación opcional de dos o más tipos de los mismos en una relación opcional.

La cantidad de oxalato (cantidad total en el caso de dos o más) puede ser mayor o igual a 0,001 % en masa, preferiblemente mayor o igual a 0,01 % en masa, más preferiblemente mayor o igual a 0,1 % en masa, y particularmente preferiblemente mayor o igual a 0,3 % en masa; y puede ser menor o igual a 10 % en masa, preferiblemente menor o igual a 5 % en masa, más preferiblemente menor o igual a 3 % en masa, más preferiblemente menor o igual a 2 % en masa, y particularmente preferiblemente menor o igual a 1 % en masa. Dentro de este rango, las características de salida, las características de carga, las características a baja temperatura, las características de ciclo, las características de almacenamiento a alta temperatura, y otras características de una batería secundaria se pueden controlar fácilmente.

[1-4-11-3. Fluorosulfonato]

No hay ninguna restricción particular sobre el fluorosulfonato, en la medida en que sea una sal que tiene al menos una estructura de ácido fluorosulfónico en la molécula. El fluorosulfonato es capaz de mejorar la durabilidad de una batería de la presente invención.

No hay ninguna restricción particular sobre un contracción para el fluorosulfonato, y ejemplos del mismo incluyen litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, bario, y un amonio representado por $\text{NR}^{131}\text{R}^{132}\text{R}^{133}\text{R}^{134}$ (en donde R^{131} a R^{134} independientemente son un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico que tiene un número de carbono de 1 a 12). Como contracción, son preferibles el litio, el sodio y el potasio, y entre ellos es preferible el litio.

Los ejemplos del fluorosulfonato incluyen fluorosulfonato de litio, fluorosulfonato de sodio, fluorosulfonato de potasio, fluorosulfonato de rubidio, y fluorosulfonato de cesio; y es preferible el fluorosulfonato de litio. También se puede usar como fluorosulfonato una sal de imida que tiene una estructura de ácido fluorosulfónico, tal como la bis(fluorosulfonil)imida de litio.

Los fluorosulfonatos se pueden usar solos, o en una combinación opcional de dos o más tipos de los mismos en una relación opcional.

El contenido del fluorosulfonato (cantidad total en el caso de dos o más) puede ser mayor o igual a 0,05 % en masa, preferiblemente mayor o igual a 0,1 % en masa, más preferiblemente mayor o igual a 0,2 % en masa, aún más preferiblemente mayor o igual a 0,3 % en masa, y particularmente preferiblemente mayor o igual a 0,4 % en masa; y puede ser menor o igual a 10 % en masa, preferiblemente menor o igual a 8 % en masa, más preferiblemente menor o igual a 5 % en masa, aún más preferiblemente menor o igual a 2 % en masa, y particularmente preferiblemente menor o igual a 1 % en masa. Dentro de este rango, se produce poca reacción lateral en una batería y se suprime el aumento de la resistencia.

[2. Batería secundaria de electrolito no acuoso]

Una batería secundaria de electrolito no acuoso de una realización de la presente invención es una batería secundaria de electrolito no acuoso proporcionada con un electrodo positivo con un material activo de electrodo positivo capaz de absorber y liberar un ion metálico, y un electrodo negativo con un material activo de electrodo negativo capaz de absorber y liberar un ion metálico; e incluye una solución de electrolito no acuoso;

[2-1. Solución de electrolito no acuoso]

La solución de electrolito no acuoso antes descrita se usa como solución de electrolito no acuoso. También es posible que la solución de electrolito no acuoso anterior se mezcle con otra solución de electrolito no acuoso sin apartarse de la esencia de la presente invención.

[2-2. Electrodo negativo]

A continuación se describirá el material activo que se usará en el electrodo negativo. No existe ninguna restricción particular sobre el material activo del electrodo negativo, en la medida en que sea capaz de absorber y liberar electroquímicamente un ion metálico tal como un ion de litio. Los ejemplos específicos son un material carbonoso, un material aleado y un material compuesto de óxido metálico que contiene litio. Se pueden usar individualmente o en una combinación opcional de dos o más tipos de los mismos.

<Material activo del electrodo negativo>

Los ejemplos del material activo del electrodo negativo incluyen un material carbonoso, un material basado en una aleación y un material de óxido compuesto de metal que contiene litio.

Los ejemplos de material carbonoso son (1) grafito natural, (2) grafito artificial, (3) carbono amorfo, (4) grafito recubierto de carbono, (5) grafito recubierto de grafito, y (6) grafito recubierto de resina.

(1) Los ejemplos de grafito natural el grafito en escamas, el grafito en copos, el grafito terroso y/o las partículas de grafito obtenidas por un tratamiento, tal como la esferonización, o la densificación, sobre el grafito anteriormente descrito como material de partida. Entre ellos, el grafito esférico o elipsoidal sometido a un tratamiento de esferonización es particularmente preferiblemente desde el punto de vista de la propiedad de empaquetamiento y de las características de velocidad de carga y descarga de las partículas.

(2) Los ejemplos de grafito artificial son los preparados por grafitización de un compuesto orgánico, tales como brea de alquitrán de hulla, aceite pesado derivado del carbón, aceite de residuos atmosféricos, aceite pesado de petróleo, un hidrocarburo aromático, un compuesto cíclico que contiene nitrógeno, un compuesto cíclico que contiene azufre, polifenileno, poli(cloruro de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli(acrilonitrilo), poli(butiral vinílico), un polímero natural, poli(sulfuro de fenileno), poli(óxido de fenileno), una resina de alcohol furfurílico, una resina de fenol-formaldehído y una resina de imida, a temperaturas en un rango de 2500 °C a 3200 °C usualmente y, si es necesario, pulverizando y/o clasificando. En este momento, se puede usar un compuesto que contiene silicio, un compuesto que contiene boro, o similares como catalizador de grafitización. También se puede incluir el grafito artificial obtenido por grafitización de microesferas de mesocarbono separadas en un proceso de tratamiento térmico de la brea. Además, también se incluye el grafito artificial de partículas granuladas compuesto de partículas primarias. Por ejemplo, las partículas de grafito artificial se preparan al preparar partículas planas al mezclar un polvo de material carbonoso capaz de grafitizarse, tales como micropérlas de mesocarbono y coque, con un aglutinante capaz de grafitizarse, tales como alquitrán y brea, así como un catalizador de grafitización, y al grafitizar la mezcla, seguida, si es necesario, de pulverización, y al agregar o aglutinar una pluralidad de partículas planas tal que los planos de orientación se vuelvan no paralelos.

(3) Los ejemplos de carbono amorfo se incluyen partículas de carbono amorfo obtenidas usando un precursor de carbono fácilmente grafitizable, tales como alquitrán y brea, para la materia prima, y al someterlas al mismo a tratamiento térmico al menos una vez en un rango de temperaturas en el que no se produce grafitización (rango de 400 a 2200 °C), y partículas de carbono amorfo obtenidas usando un precursor de carbono no grafitizable, tal como resina, para la materia prima, y al someterlas al mismo a tratamiento térmico.

(4) Los ejemplos de grafito recubierto de carbono se incluye un compuesto de grafito de carbono en el que el carbono amorfo ha recubierto un núcleo de grafito que es grafito natural y/o grafito artificial preparado al mezclar grafito natural y/o grafito artificial con un precursor de carbono que es un compuesto orgánico tales como alquitrán, brea y resina, y al tratar térmicamente la mezcla al menos una vez en un rango de 400 a 2300 °C. El compuesto puede adoptar una forma en la que toda la superficie o una parte de la misma está recubierta, o una forma en la que una pluralidad de partículas primarias se combinan usando carbono procedente del precursor de carbono antes descrito como aglutinante. También se puede obtener un compuesto de grafito de carbono al hacer reaccionar grafito natural y/o grafito artificial con un gas hidrocarburo tales como benceno, tolueno, metano, propano y volátiles aromáticos a alta temperatura para depositar carbono en una superficie de grafito (CVD, por sus siglas en inglés).

(5) Los ejemplos de grafito recubierto de grafito se incluye el grafito recubierto de grafito en el que un producto grafitizado ha recubierto toda o parte de la superficie del núcleo de grafito que es grafito natural y/o grafito artificial preparado al mezclar grafito natural y/o grafito artificial con un precursor de carbono que es un compuesto orgánico fácilmente grafitizable tales como alquitrán, brea y resina, y al tratar térmicamente la mezcla al menos una vez en un rango de aproximadamente 2400 a 3200 °C.

(6) Los ejemplos de grafito recubierto de resina se incluye el grafito recubierto de resina en el que una resina, o similar, ha recubierto un núcleo de grafito que es grafito natural y/o grafito artificial preparado mezclando grafito natural y/o grafito artificial con una resina o similar, y secando la mezcla a una temperatura menor a 400 °C.

Los materiales carbonosos anteriores (1) a (6) se pueden usar individualmente, o en una combinación opcional de dos o más tipos de los mismos en una relación opcional.

No hay ninguna restricción particular sobre un material basado en una aleación que se vaya a usar como material activo de electrodo negativo, en la medida en que pueda ocluir y liberar litio, y puede ser litio elemental, un metal elemental que comprenda una aleación de litio, o una aleación; o cualquier compuesto entre un óxido, un carburo, un nitruro, un siliciuro, un sulfuro o un fosfuro de los anteriores. Como metal elemental que compone una aleación de litio, o una aleación, es preferible un material que contiene un elemento metálico o metaloide del grupo 13 o del grupo 14 (es decir, se excluye el carbono), y es más preferible un metal elemental de aluminio, silicio o estaño, y una aleación o un compuesto que contiene estos átomos. Se pueden usar por separado o en una combinación opcional de dos o más tipos en una relación opcional.

<Propiedades físicas del material carbonoso>

Cuando se usa un material carbonoso como material activo del electrodo negativo, preferiblemente debe tener las siguientes propiedades físicas.

(Parámetros de rayos X)

El valor d (distancia entre capas) del plano reticular (002) de un material carbonoso determinado por difracción de rayos X de acuerdo con el método de la Sociedad Japonesa para la Promoción de la Ciencia es usualmente de 0,335 nm o mayor; y es usualmente de 0,360 nm o menor, preferiblemente de 0,350 nm o menor, y más preferiblemente de 0,345 nm o menor. El tamaño del cristalito (L_c , por sus siglas en inglés) del material carbonoso determinado por difracción de rayos X de acuerdo con el método de la Sociedad Japonesa para la Promoción de la Ciencia es preferiblemente de 1,0 nm o mayor, y particularmente preferiblemente de 1,5 nm o mayor.

(Tamaño promedio de las partículas basado en el volumen)

El tamaño promedio de partícula basado en el volumen de un material carbonoso es un tamaño promedio de partícula (diámetro mediano) basado en el volumen obtenido por un método de difracción/dispersión láser, y es usualmente 1 μm o mayor, preferiblemente 3 μm o mayor, más preferiblemente 5 μm o mayor, y particularmente preferiblemente 7 μm o mayor. Sin embargo, usualmente es 100 μm o menor, preferiblemente 50 μm o menor, más preferiblemente 40 μm o menor, más preferiblemente 30 μm o menor, y particularmente preferiblemente 25 μm o menor.

Cuando el tamaño promedio de las partículas basado en el volumen está por debajo del rango anterior, la capacidad irreversible puede aumentar hasta incurrir en algún momento en una pérdida de la capacidad inicial de la batería. Sin embargo, cuando el mismo excede el rango anterior, se tiende a formar una superficie recubierta no uniforme en el momento de la preparación de un electrodo por recubrimiento, lo que puede ser indeseable en el proceso de fabricación de la batería.

(Superficie específica BET)

La superficie específica BET (por sus siglas en inglés) de un material carbonoso es un valor de superficie específica medido por el método BET, y es usualmente de 0,1 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ o mayor, preferiblemente de 0,7 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ o mayor, más preferiblemente de 1,0 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ o mayor, y particularmente preferiblemente de 1,5 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ o mayor. Sin embargo, usualmente es 100 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ o menor, preferiblemente 25 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ o menor, más preferiblemente 15 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ o menor, y particularmente preferiblemente 10 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ o menor.

Si el valor de la superficie específica BET está por debajo del rango, es probable que se deteriore la aceptabilidad del litio en el momento de la carga cuando se usa como material de electrodo negativo, y el litio se tiende a precipitar en la superficie de un electrodo para reducir la estabilidad. Por otro lado, si excede el rango, cuando se usa como material de electrodo negativo, aumenta la reactividad con una solución de electrolito no acuoso, lo que tiende a aumentar la generación de gas y dificulta la obtención de una batería preferiblemente.

<Constitución y método de producción de electrodo negativo>

Un electrodo se puede producir por cualquier método conocido públicamente en la medida en que el efecto de la presente invención no se vea perjudicado significativamente. Por ejemplo, al material activo del electrodo negativo se le añaden un aglutinante, un disolvente y, si es necesario, también un espesante, un material conductor, un disolvente de relleno y otros componentes para formar una lechada, que se recubre sobre un colector, se seca y, posteriormente, se prensa para formar un electrodo.

Cuando se usa un material a base de aleaciones, también se puede aplicar un método para formar una capa de película fina que contiene el material activo de electrodo negativo (capa de material activo de electrodo negativo) por una técnica, tales como deposición de vapor, pulverización catódica o chapado.

(Densidad del electrodo)

Aunque no hay ninguna restricción particular sobre la estructura de un electrodo cuando el material activo de electrodo negativo se forma a un electrodo, la densidad del material activo de electrodo negativo presente en un colector es preferiblemente 1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o mayor, más preferiblemente 1,2 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o mayor, y particularmente preferiblemente 1,3 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o mayor. Sin embargo, es preferiblemente 2,2 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o menor, más preferiblemente 2,1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o menor, más preferiblemente 2,0 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o menor, y particularmente preferiblemente 1,9 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ o menor.

Cuando la densidad del material activo de electrodo negativo presente en el colector excede el rango anterior, las partículas de material activo de electrodo negativo se pueden destruir para provocar un aumento de la capacidad irreversible inicial, o un deterioro de las características de carga y descarga a una densidad de corriente elevada debido a la disminución de la permeabilidad de una solución de electrolito no acuoso en las proximidades de la interfase entre el

colector y el material activo de electrodo negativo. Sin embargo, cuando la densidad cae por debajo del rango, la conductividad dentro del material activo del electrodo negativo disminuye para aumentar la resistencia de la batería, lo que puede reducir la capacidad por unidad de volumen.

5 [2-3. Electrodo positivo]

<Material activo del electrodo positivo>

10 En una realización de la presente invención, un material activo de electrodo positivo usado para un electrodo positivo contiene un compuesto de metal de transición de litio, y el material activo de electrodo positivo contiene al menos Ni, Mn y Co, en donde una relación molar de Mn/(Ni+Mn+Co) es mayor a 0 y no mayor a 0,32, y una relación molar de Ni/(Ni+Mn+Co) es de 0,55 o mayor. El compuesto de metal de transición de litio se describirá a continuación.

15 <Compuesto de metales de transición de litio>

El compuesto de metal de transición de litio es un compuesto que tiene una estructura capaz de desorber y absorber iones Li y, por ejemplo, el compuesto de metal de transición de litio representado por la siguiente Fórmula (I) se puede usar en la presente invención. Además, es preferible que pertenezca a una estructura en capas que permita la difusión bidimensional de los iones de litio.



A continuación se describe con más detalle la estructura de capas. En cuanto a un sistema cristalino típico que tiene una estructura estratificada, están el LiCoO₂ y el LiNiO₂, que pertenecen al tipo α-NaFeO₂, que es un sistema hexagonal que pertenece al siguiente grupo espacial en términos de simetría: (en adelante referido a veces como "estructura estratificada R(-3)m").

25 Sin embargo, el LiMeO₂ estratificado no se limita a la estructura R(-3)m estratificada. Además, el LiMnO₂, denominado Mn estratificado, es un compuesto estratificado que pertenece a un sistema ortorrómbico con el grupo espacial Pm2m, y el Li₂MnO₃, denominado fase 213, que también se puede denominar Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O₂, y que pertenece a un sistema monoclinico con la estructura del grupo espacial C2/m, también es un compuesto estratificado en el que se apilan una capa de Li, una capa de Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}] y una capa de oxígeno.

El compuesto de metal de transición de litio contiene preferiblemente un compuesto de metal de transición de litio representado por la siguiente fórmula de composición (I), y más preferiblemente es un compuesto de metal de transición de litio representado por la siguiente fórmula de composición (I).



En la Fórmula (I), x es usualmente de -0,20 a 0,50. Particularmente, el valor límite inferior de x es preferiblemente -0,05 o mayor, más preferiblemente -0,03 o mayor, especialmente preferiblemente -0,02 o mayor, y más preferiblemente -0,01 o mayor. Sin embargo, el límite superior de x puede ser 0,1 o menor, es preferiblemente 0,06 o menor, más preferiblemente 0,028 o menor, más preferiblemente 0,020 o menor, especialmente preferiblemente 0,010 o menor, y más preferiblemente 0,005 o menor. Es preferible que x esté dentro del rango anterior, porque el efecto de supresión en la generación de gas se puede exhibir lo suficiente para desarrollar una capacidad de carga/descarga adecuada por la combinación de un monofluorofosfato y/o un difluorofosfato contenidos en una solución de electrolito.

45 Asimismo, en la Fórmula (I), M se compone de al menos Ni, Mn y Co, y la relación molar de Mn/(Ni+Mn+Co) es mayor a 0 y no mayor a 0,32.

El límite inferior de la relación molar de Mn/(Ni+Mn+Co) es preferiblemente 0,05 o mayor, más preferiblemente 0,08 o mayor, más preferiblemente 0,10 o mayor, particularmente preferiblemente 0,12 o mayor, y más preferiblemente 0,14 o mayor. El límite superior de la relación molar de Mn/(Ni+Mn+Co) es preferiblemente 0,28 o menor, más preferiblemente 0,26 o menor, más preferiblemente 0,25 o menor, particularmente preferiblemente 0,24 o menor, y más preferiblemente 0,23 o menor.

55 Cuando la relación molar de Mn/(Ni+Mn+Co) se encuentra dentro del rango anterior, la porción de Mn que no participa en la carga y descarga es suficientemente pequeña, y la batería puede tener una alta capacidad, lo cual es preferible.

Asimismo, el límite inferior de la relación molar Ni/(Ni+Mn+Co) es de 0,55 o mayor. El límite superior de la relación molar Ni/(Ni+Mn+Co) es usualmente 0,95 o menor, puede ser 0,85 o menor, es preferiblemente 0,80 o menor, más preferiblemente 0,75 o menor, más preferiblemente 0,70 o menor, particularmente preferiblemente 0,68 o menor, y más preferiblemente 0,64 o menor.

60 Cuando la relación molar Ni/(Ni+Mn+Co) se encuentra dentro del rango anterior, la porción de Ni que interviene en la carga y descarga es suficientemente alta, y la batería puede tener una capacidad elevada, lo cual es preferible.

Asimismo, aunque no hay ninguna restricción particular sobre el límite inferior de la relación molar de $\text{Co}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})$, es preferiblemente de 0,05 o mayor, más preferiblemente de 0,08 o mayor, más preferiblemente de 0,10 o mayor, y particularmente preferiblemente de 0,15 o mayor. El límite superior de la relación molar de $\text{Co}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})$ tampoco es particularmente limitante, pero es preferiblemente 0,33 o menor, más preferiblemente 0,30 o menor, más preferiblemente 0,28 o menor, particularmente preferiblemente 0,26 o menor, y más preferiblemente 0,24 o menor.

Es preferible que la relación molar de $\text{Co}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})$ se encuentre en el rango anterior porque la capacidad de carga/descarga se hace grande.

En la fórmula de composición (I), aunque la relación atómica de la cantidad de oxígeno se describe como 2 por conveniencia, puede haber alguna no estequiometría. Sin embargo, x en la Fórmula (I) anterior es la composición de un suministro en la etapa de fabricación de un compuesto de metal de transición de litio. Usualmente, las baterías que se encuentran en el mercado han sido envejecidas después de ser ensambladas en baterías. Por lo tanto, debido a la carga y descarga, la cantidad de Li en el electrodo positivo puede ser deficiente.

También se puede introducir un heteroelemento en un compuesto de metal de transición de litio. El heteroelemento es uno o más tipos seleccionados de B, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Nb, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sb, Te, Ba, Ta, Mo, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Bi, N, F, S, Cl, Br, I, As, Ge, P, Pb, Sb, Si, y Sn. Entre ellos, es preferible al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Fe, Cu, W, Mo, Nb, V, Ta, Mg, Al, Ti, Zr, Zn, Ca, Be, B, Bi, Li, Na, y K.

El heteroelemento se puede introducir en la estructura cristalina de un compuesto de metal de transición de litio, o no introducir en la estructura cristalina de un compuesto de metal de transición de litio, sino localizarse en la superficie de la partícula o en el límite del grano cristalino como una sustancia simple o un compuesto.

(Propiedades físicas del material activo del electrodo positivo que contiene compuesto de metal de transición de litio, o compuesto de metal de transición de litio)
(1) Sal de sulfato

Un material activo de electrodo positivo puede contener una sal de sulfato. Aunque no hay ninguna restricción particular en el contenido de una sal de sulfato para ser contenido en un electrodo positivo material activo, es preferiblemente 15 $\mu\text{mol/g}$ o mayor del punto de vista de exhibición del efecto de supresión en la generación de gas por un monofluorofosfato y/o un difluorofosfato.

Además, es más preferiblemente 20 $\mu\text{mol/g}$ o mayor, más preferiblemente 25 $\mu\text{mol/g}$ o mayor, particularmente preferiblemente 32 $\mu\text{mol/g}$ o mayor, y más preferiblemente 35 $\mu\text{mol/g}$ o mayor. Además, el límite superior es preferiblemente 100 $\mu\text{mol/g}$ o menor, más preferiblemente 80 $\mu\text{mol/g}$ o menor, más preferiblemente 60 $\mu\text{mol/g}$ o menor, particularmente preferiblemente 50 $\mu\text{mol/g}$ o menor, y más preferiblemente 30 $\mu\text{mol/g}$ o menor, porque la generación de gas aumenta debido a una reacción lateral.

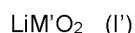
El contenido de sales de sulfato en un material activo de electrodo positivo se puede medir, por ejemplo, por cromatografía iónica de extracción de agua.

(2) Valencia promedio del Ni

Aunque no hay ninguna restricción particular sobre la valencia promedio del Ni del compuesto de metal de transición de litio contenido en un material activo de electrodo positivo en estado sin carga, es preferiblemente 2,1 o mayor porque la porción de Ni se puede aumentar para que la batería pueda tener una capacidad elevada. Además, es más preferiblemente 2,3 o mayor, más preferiblemente 2,5 o mayor, particularmente preferiblemente 2,55 o mayor, y más preferiblemente 2,6 o mayor. Sin embargo, el límite superior es preferiblemente 3 o menor, más preferiblemente 2,9 o menor, particularmente preferiblemente 2,8 o menor, y más preferiblemente 2,7 o menor, de lo contrario se reduce la estabilidad estructural del material activo.

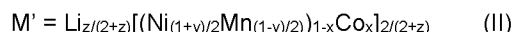
Aquí, se describirá en detalle la valencia del Ni en la presente invención.

En primer lugar, cuando la fórmula composicional del compuesto de metal de transición de litio se reescribe a la siguiente fórmula composicional (I'), M' se compone de Li, Ni y Mn, o Li, Ni, Mn y Co.



Aunque la relación atómica con respecto a la cantidad de oxígeno se describe en la Fórmula (I') anterior como 2 por conveniencia, pero puede haber alguna no estequiometría. Cuando hay no estequiometría, la relación atómica del oxígeno está usualmente en un rango de $2 \pm 0,2$, preferiblemente en un rango de $2 \pm 0,15$, más preferiblemente en un rango de $2 \pm 0,12$, más preferiblemente en un rango de $2 \pm 0,10$, y particularmente preferiblemente en un rango de $2 \pm 0,05$.

Asimismo, es particularmente preferiblemente que un compuesto de metal de transición de litio tiene una composición atómica representada por la siguiente Fórmula (II) en el lugar de M' en la Fórmula (I').



5 Aquí, el significado químico de la composición de Li (z y x) en un óxido compuesto de litio níquel manganeso cobalto, que es una composición preferida de un compuesto de metal de transición de litio, se describirá con más detalle a continuación.

10 Como se ha descrito anteriormente, la estructura estratificada no se limita necesariamente a la estructura R(-3)m, pero es preferible desde el punto de vista del rendimiento electroquímico que la estructura estratificada sea atribuible a la estructura R(-3)m.

15 Para hallar x, y, y z en la fórmula composicional de un compuesto de metal de transición de litio, x, y, y z se obtienen por un cálculo basado en la relación Li/Ni/Mn/Co del compuesto de metal de transición de litio que se determinará analizando cada metal de transición y Li mediante un espectrofotómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES, por sus siglas en inglés), y analizando Li en las impurezas superficiales mediante cromatografía iónica de extracción con agua.

20 Desde un punto de vista estructural, se considera que el Li relacionado con z se introduce en el mismo sitio del metal de transición por sustitución. En este caso, por Li relacionado con z, la valencia promedio del Ni se hace mayor a 2 (se forma Ni trivalente) por el principio de neutralidad de carga.

Dado que z aumenta la valencia promedio del Ni, puede ser un índice de valencia del Ni (la proporción de Ni (III)).

25 A partir de la fórmula de composición anterior, al calcular la valencia de Ni (m) junto con los cambios en z y z' suponiendo que la valencia de Co es 3 y la de Mn es 4, se llega a:

$$m = 2 \left[2 - \frac{1 - x - z}{(1 - x)(1 + y)} \right]$$

30 Este resultado de cálculo significa que la valencia de Ni no está determinada sólo por z, sino que es función de x e y. Si z = 0 e y = 0, la valencia de Ni sigue siendo 2 independientemente del valor de x. Si z es negativo, significa que la cantidad de Li contenida en el material activo es menor a la cantidad estequiométrica, y en el caso de un valor negativo muy grande, existe la posibilidad de que no se pueda obtener el efecto de la presente invención. Sin embargo, incluso si el valor z es el mismo, la valencia del Ni se vuelve alta en el caso de una composición rica en Ni (valor y grande), y/o rica en Co (valor x grande), y cuando se usa en una batería, las características de velocidad y las características de salida aumentan, pero por otro lado, la capacidad tiende a disminuir. A partir de aquí, se puede decir que es más preferible definir el límite superior y el límite inferior del valor z en función de x e y.

40 Además, cuando el valor x es $0 \leq x \leq 0,1$, y la cantidad de Co está en un rango pequeño, se reduce el coste, y adicionalmente se mejoran la capacidad de carga/descarga, las características del ciclo y la seguridad, cuando se usa en una batería secundaria de litio que está diseñada tal que la carga se lleva a cabo a un alto potencial de carga.

(3) pH

45 Aunque no hay ninguna restricción particular sobre el pH de una solución acuosa de un compuesto de metal de transición de litio, es preferiblemente 11 o mayor sobre la base de la temperatura líquida de 25 °C, porque el efecto de suprimir la generación de gas por la combinación de un monofluorofosfato y/o un difluorofosfato contenido en una solución de electrolito tiende a ser suficientemente exhibido. Además, el pH es más preferiblemente 11,2 o mayor sobre la base de la temperatura del líquido de 25 °C, más preferiblemente 11,4 o mayor, particularmente preferiblemente 11,6 o mayor, y más preferiblemente 11,8 o mayor. Además, el límite superior es preferiblemente 13 o menor sobre la base de la temperatura del líquido de 25 °C, más preferiblemente 12,7 o menor, particularmente preferiblemente 12,4 o menor, y más preferiblemente 12 o menor, porque se reduce la generación de gas debida a una reacción lateral.

50 Como método para medir el pH del compuesto de metal de transición de litio mencionado anteriormente, se pesan 50 g de agua desmineralizada en un vaso de precipitados y se añaden 5 g de una muestra con agitación, mientras se controlan la temperatura del líquido y el valor del pH, y se usan los valores del pH y la temperatura del líquido medidos después de 10 min de la adición.

(4) Sal carbonatada

60 Un material activo de electrodo positivo puede contener una sal de carbonato. Aunque no hay ninguna restricción particular sobre el contenido de una sal de carbonato que puede contener un material activo de electrodo positivo, es preferiblemente 10 µmol/g o mayor, porque el efecto de supresión de la generación de gas por la combinación de un monofluorofosfato y/o un difluorofosfato contenidos en una solución de electrolito se tiende a exhibir lo suficiente. El contenido es más

preferiblemente mayor o igual a 20 $\mu\text{mol/g}$, más preferiblemente mayor o igual a 40 $\mu\text{mol/g}$, particularmente preferiblemente mayor o igual a 60 $\mu\text{mol/g}$, y más preferiblemente mayor o igual a 80 $\mu\text{mol/g}$. Además, el límite superior es preferiblemente 100 $\mu\text{mol/g}$ o menor, más preferiblemente 98 $\mu\text{mol/g}$ o menor, particularmente preferiblemente 96 $\mu\text{mol/g}$ o menor, y más preferiblemente 94 $\mu\text{mol/g}$ o menor, porque se reduce la generación de gas debida a una reacción lateral.

La cantidad de una sal de carbonato contenida en el compuesto de metal de transición de litio se puede medir, por ejemplo, por cromatografía iónica de extracción con agua.

(5) Densidad compactada

Un compuesto de metal de transición de litio que compone un material activo de electrodo positivo es usualmente un polvo, y su densidad compactada no está particularmente restringida, sin embargo, es preferiblemente 1,8 g/cm^3 o mayor porque, cuando se coloca en una batería, la capacidad de carga/descarga se vuelve alta. Es más preferiblemente de 2 g/cm^3 o mayor, más preferiblemente de 2,1 g/cm^3 o mayor, particularmente preferiblemente de 2,2 g/cm^3 o mayor, y más preferiblemente de 2,3 g/cm^3 o mayor. Sin embargo, el límite superior es preferiblemente 4,0 g/cm^3 o menor, más preferiblemente 3,8 g/cm^3 o menor, particularmente preferiblemente 3,6 g/cm^3 o menor, y más preferiblemente 3,4 g/cm^3 o menor, porque las características de salida pueden ser suficientes.

Cuando se usa un compuesto de metal de transición de litio que tiene una alta densidad de derivación, se puede formar un electrodo positivo con una alta densidad. Cuando la densidad compactada de un compuesto metálico de transición de litio se encuentra dentro del rango anterior, la cantidad de un medio de dispersión necesario para formar un electrodo positivo se vuelve razonable, y por lo tanto las cantidades de un material conductor y un aglutinante también se vuelven razonables, de modo tal que la tasa de llenado del electrodo positivo con un compuesto metálico de transición de litio no se restringe, y la influencia sobre la capacidad de la batería también se reduce.

Para medir la densidad de golpeo de un compuesto metálico de transición de litio, se hace pasar una muestra por un tamiz con una abertura de malla de 300 μm y se deja caer en una cubeta de golpeo de 20 cm^3 hasta llenar su volumen, y se golpea 200 veces con una longitud de carrera de 10 mm usando un analizador de densidad de polvo (por ejemplo, Tap Denser fabricado por Seishin Enterprise Co., Ltd.), y la densidad se puede calcular a partir del volumen y la masa de la muestra.

Alternativamente, para simplificar, la muestra se deja caer en una probeta graduada de 10 mL hasta llenar su volumen, seguido de un golpeteo 200 veces, y la densidad se puede calcular a partir del volumen posteriormente y la masa de la muestra.

(6) Recubrimiento de superficies

También se puede usar el compuesto de metal de transición de litio anterior, en cuya superficie se adhiere una sustancia que tiene una composición diferente de la de la sustancia que compone principalmente el compuesto de metal de transición de litio (en adelante, "sustancia adherente a la superficie"). Los ejemplos de la sustancia adherente superficial 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; sales de sulfato, tales como sulfato de litio, sulfato de sodio, sulfato de potasio, sulfato de magnesio, sulfato de calcio y sulfato de aluminio; sales de carbonato, tales como carbonato de litio, carbonato de calcio y carbonato de magnesio; y carbono.

Estas sustancias adherentes superficiales se pueden adherir a la superficie de un compuesto metálico de transición de litio, por ejemplo, por un método en el que se disuelven o suspenden en un disolvente, y un compuesto metálico de transición de litio se impregna con el mismo y posteriormente se seca; un método en el que un precursor de una sustancia adherente a la superficie se disuelve o suspende en un disolvente, y un compuesto de metal de transición de litio se impregna con el mismo seguido de reacción por calentamiento u otros medios; o un método en el que la misma se añade a un precursor de un compuesto de metal de transición de litio, y ambos se calientan al mismo tiempo. Cuando se adhiere carbón, también se puede aplicar un método en el que se adhiere mecánicamente una sustancia carbonosa, por ejemplo, en forma de carbón activado *a posteriori*.

La masa de una sustancia adherente superficial adherida a la superficie de un compuesto de metal de transición de litio es preferiblemente de 0,1 ppm o mayor con respecto a la masa del compuesto de metal de transición de litio, más preferiblemente de 1 ppm o mayor, y aún más preferiblemente de 10 ppm o mayor. Sin embargo, es preferiblemente 20 % o menor, más preferiblemente 10 % o menor, y aún más preferiblemente 5 % o menor.

Una reacción de oxidación de una solución de electrolito no acuoso en la superficie de un compuesto metálico de transición de litio se puede suprimir por la sustancia adherente a la superficie, de modo tal que se puede prolongar la vida útil de la batería. Además, cuando la cantidad adherida está dentro del rango anterior, el efecto puede ser suficientemente exhibido, y la entrada y salida de iones de litio no se ven obstaculizadas, y la resistencia se suprime de aumentar.

(7) Forma

En cuanto a la forma de un compuesto de metal de transición de litio, se puede usar una forma convencional, tal como masiva, poliédrica, esférica, elipsoidal, tabular, acicular o columnar. Además, las partículas primarias se pueden agregar para formar partículas secundarias, cuya forma puede ser esférica o elipsoidal.

5 (8) Diámetro mediano d50

El diámetro mediano d50 (del tamaño de partícula secundaria, cuando las partículas primarias se agregan para formar partículas secundarias) de un compuesto de metal de transición de litio se puede medir usando un analizador de distribución del tamaño de partícula por difracción/dispersión láser.

10

El diámetro mediano d50 es preferiblemente de 0,1 μm o mayor, más preferiblemente de 0,5 μm o mayor, más preferiblemente de 1 μm o mayor, y particularmente preferiblemente de 3 μm o mayor, sin embargo, es preferiblemente de 30 μm o menor, más preferiblemente de 20 μm o menor, más preferiblemente de 16 μm o menor, y particularmente preferiblemente de 15 μm o menor. Cuando el diámetro mediano d50 se encuentra dentro del rango anterior, es fácil obtener un producto de alta densidad aparente y, además, el litio no se tarda en difundir en una partícula, por lo que las características de la batería no se deterioran fácilmente. Además, en el momento de la producción del electrodo positivo de una batería, es decir, cuando un material activo junto con un material conductor, un aglutinante, o similar, se disuelve usando un disolvente y se aplica en una película fina, es menos probable que se produzcan estrías.

15

20

A este respecto, al mezclar dos o más tipos de compuestos de metales de transición de litio que tienen diferentes diámetros medianos d50 en una relación opcional, también se puede mejorar la propiedad de empaquetamiento en el momento de preparar un electrodo positivo.

25

La medición del diámetro mediano d50 de un compuesto de metal de transición de litio se lleva a cabo usando una solución acuosa de hexametafosfato de sodio al 0,1 % en masa como medio de dispersión con un medidor de distribución de tamaño de partículas (por ejemplo, LA-920, fabricado por Horiba, Ltd. Co., Ltd.) después de la dispersión ultrasónica de la dispersión del compuesto de metal de transición de litio por 5 min y fijando un índice de refracción de medición en 1,24.

(9) Tamaño promedio de las partículas primarias

30

Cuando las partículas primarias se agregan para formar partículas secundarias, el tamaño promedio de las partículas primarias de un compuesto de metal de transición de litio es preferiblemente mayor o igual a 0,01 μm , más preferiblemente mayor o igual a 0,05 μm , más preferiblemente mayor o igual a 0,08 μm , y particularmente preferiblemente mayor o igual a 0,1 μm , sin embargo, puede ser preferiblemente menor o igual a 3 μm , más preferiblemente menor o igual a 2 μm , más preferiblemente menor o igual a 1 μm , y particularmente preferiblemente menor o igual a 0,6 μm . Dentro del rango anterior, es fácil formar partículas secundarias esféricas, de modo tal que la propiedad de empaquetamiento del polvo se hace adecuada, al tiempo que se asegura suficientemente una superficie específica y, por lo tanto, se puede suprimir el deterioro del rendimiento de la batería, tal como las características de salida.

35

40

El tamaño promedio de las partículas primarias de un compuesto metálico de transición de litio se mide mediante observación usando un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Específicamente, se puede obtener al medir la mayor longitud de segmento de una línea lateral definida por líneas límite opuestas de una partícula primaria con respecto a 50 partículas primarias opcionales en una fotografía con un aumento de 10000x, y tomando el valor promedio.

45

(10) Superficie específica BET

En cuanto a la superficie específica BET de un compuesto de metal de transición de litio, la superficie específica medida por un método BET es preferiblemente de 0,2 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ o mayor, más preferiblemente de 0,3 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ o mayor, y además preferiblemente de 0,4 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ o mayor, sin embargo, es preferiblemente de 4,0 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ o menor, más preferiblemente de 2,5 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ o menor, y además preferiblemente de 1,5 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ o menor. Cuando el valor de la superficie específica BET se encuentra dentro del rango anterior, es fácil prevenir la disminución del rendimiento de la batería. Asimismo, se puede asegurar una densidad compactada suficiente, de modo tal que se mejora la propiedad de recubrimiento en el momento de formar un electrodo positivo.

55

La superficie específica BET de un compuesto metálico de transición de litio se mide usando un medidor de superficie (por ejemplo, el instrumento de medición de superficie totalmente automático fabricado por Ohkura Riken Co. Ltd.). Específicamente, después de un secado preliminar en el que una muestra se seca en una corriente de nitrógeno a 150 °C por 30 min, el área superficial específica se mide por un método de adsorción de nitrógeno BET de un punto de acuerdo con un método de gas fluyente usando un gas mezclado de nitrógeno y helio regulado con precisión a una presión relativa de nitrógeno de 0,3 con respecto a la presión atmosférica. La superficie específica obtenida por esta medición se define como la superficie específica BET de un compuesto de metal de transición de litio de la presente invención.

60

(Método de producción de material activo de electrodo positivo que contiene un compuesto metálico de transición de litio)

65

No hay ninguna restricción particular sobre el método para producir un material activo de electrodo positivo que contiene

un compuesto de metal de transición de litio, en la medida en que no exceda el objeto de la presente invención, y se puede usar un método común como método de producción de un compuesto inorgánico entre muchos métodos.

Aunque son concebibles varios métodos para preparar un material activo de electrodo positivo que tiene una forma esférica o elipsoidal existe, por ejemplo, un método en el que un material fuente de metal de transición, tal como una sal de nitrato, o una sal de sulfato de un metal de transición, y si es necesario un material fuente con otro elemento se disuelven, o se disuelven y dispersan en un disolvente tal como agua, y el pH del mismo se ajusta con agitación para producir y recolectar un precursor esférico. Este producto se seca como sea necesario y se calienta a alta temperatura después de añadir una fuente de Li, tales como LiOH, Li_2CO_3 y LiNO_3 para obtener un material activo de electrodo positivo.

Los ejemplos de otro método se incluye un método en el que un material fuente de metal de transición, tales como una sal de nitrato, una sal de sulfato, un hidróxido y un óxido de un metal de transición y, si es necesario, un material fuente con otro elemento, se disuelven, o se desintegran y se dispersan en un disolvente tal como el agua, y se secan y se les da forma mediante un secador por aspersión, o similar, en un precursor esférico o elipsoidal, y se añade dentro del mismo una fuente de Li, tales como LiOH, Li_2CO_3 y LiNO_3 , y la mezcla se calienta a alta temperatura para producir un material activo de electrodo positivo.

Los ejemplos de otros métodos se incluye un método en el que se disuelven un material fuente de metales de transición, tales como una sal de nitrato, una sal de sulfato, un hidróxido y un óxido de un metal de transición, una fuente de Li, tales como LiOH, Li_2CO_3 y LiNO_3 , y, si es necesario, un material fuente con otro elemento, o disueltos y dispersos en un disolvente tal como el agua, y secados y conformados por un secador por aspersión, o similar, en un precursor esférico o elipsoidal, que posteriormente se calienta a alta temperatura para producir un material activo de electrodo positivo.

Sin embargo, el contenido de sal de sulfato o el contenido de sal de carbonato en el material activo del electrodo positivo anteriormente descrito se puede regular a un valor deseado ajustando las cantidades de una sal de sulfato y una sal de carbonato usadas en la selección de un material fuente de metal de transición, o la temperatura de calentado, o realizando o no un lavado.

Un compuesto de metal de transición de litio usado como material activo para electrodos positivos se puede usar solo o mezclado con dos o más tipos. Además, se puede mezclar con un sulfuro, o un compuesto de fosfato, otro óxido compuesto de metal de transición de litio, o similares. Los ejemplos de sulfuro se incluyen compuestos que tienen una estructura en capas bidimensional, tales como TiS_2 y MoS_2 , y compuestos representados por la fórmula general $\text{Me}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ (Me son varios metales de transición, tales como Pb, Ag y Cu). Los ejemplos de un compuesto fosfatado se incluyen los que pertenecen a la estructura olivínica, y están generalmente representados por LiMePO_4 (Me es al menos un metal de transición), y entre sus ejemplos específicos se incluyen LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , y LiMnPO_4 . Los ejemplos de óxido compuesto de metal de transición de litio se incluyen los que pertenecen a una estructura de espinela que permite la difusión tridimensional y a una estructura de capas que permite la difusión bidimensional de iones de litio. Los que tienen estructura de espinela se expresan generalmente como LiMe_2O_4 (Me es al menos un metal de transición), y entre sus ejemplos específicos se incluyen iMn_2O_4 , LiCoMnO_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, y LiCoVO_4 . Los ejemplos específicos de los que tienen una estructura en capas son LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$, y LiMnO_2 .

<Constitución y método de producción de electrodo positivo para la batería secundaria de litio>

El electrodo positivo de una batería secundaria de litio está construido de tal manera que sobre un colector se forma una capa de un material activo de electrodo positivo que contiene un aglutinante y un material activo de electrodo positivo que contiene el compuesto de metal de transición de litio anteriormente descrito.

Se produce una capa de material activo de electrodo positivo al mezclar un material activo de electrodo positivo que contiene un compuesto metálico de transición de litio, con un aglutinante, si es necesario junto con un material conductor, un espesante o similar, en estado seco y formado en forma de lámina, y al unirlo a presión a un colector de electrodo positivo; o al disolver o dispersar estos materiales básicos en un medio líquido para formar una lechada, y recubrirlo a un colector de electrodo positivo, y a continuación secando.

Como material para un colector de electrodo positivo, usualmente se usa un material metálico, tales como aluminio, acero inoxidable, niquelado, titanio y tantalio, o un material de carbono, tales como tela de carbono y papel de carbono. Los ejemplos de su forma incluyen, en el caso del material metálico, una lámina metálica, un cilindro metálico, una bobina metálica, una lámina metálica, una película fina metálica, un metal expandido, un metal perforado y una espuma metálica; y en el caso del material de carbono, una lámina de carbono, una película fina de carbono y un cilindro de carbono.

A este respecto, una película fina se puede formar adecuadamente en forma de malla.

Aunque no hay ninguna restricción particular sobre un aglutinante a usar en la producción de una capa de un material activo de electrodo positivo en la medida en que sea un material estable con respecto a un medio líquido a usar en el momento de la producción de un electrodo en el caso de un método de recubrimiento, los ejemplos específicos del mismo incluyen un polímero de tipo resina, tales como polietileno, polipropileno, poli(tereftalato de etileno), poli(metacrilato de

metilo), una poliamida aromática, celulosa y nitrocelulosa; un polímero de tipo caucho, tales como SBR (caucho de estireno/butadieno, por sus siglas en inglés), NBR (caucho de acrilonitrilo/butadieno, por sus siglas en inglés), caucho de fluorocarbono, caucho de isopreno, caucho de butadieno y caucho de etileno/propileno; un polímero elastómero termoplástico, tal como un copolímero en bloque de estireno/butadieno/estireno y su producto hidrogenado, EPDM (polímero terpolímero de etileno/propileno/dieno, por sus siglas en inglés), un copolímero de estireno/etileno/butadieno/etileno, y un copolímero en bloque de estireno/isopreno/estireno y su producto hidrogenado; un polímero de tipo resina blanda, tales como 1,2-polibutadieno sindiotáctico, poli(acetato de vinilo), un copolímero de etileno/acetato de vinilo y un copolímero de propileno/α-olefina; una resina de fluorocarbono, tal como poli(fluoruro de vinilideno), politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno) fluorado, un copolímero de tetrafluoroetileno/etileno; y una composición polimérica que tiene la conductividad iónica de iones de metales alcalinos (especialmente iones de litio).

Estas sustancias se pueden usar por separado o en una combinación opcional de dos o más tipos de las mismas en una relación opcional.

El contenido de un aglutinante en una capa de material activo de electrodo positivo es usualmente 0,1 % en masa o mayor, y 80 % en masa o menor. Cuando el contenido del aglutinante es demasiado bajo, un compuesto de metal de transición de litio no se puede retener lo suficiente, y la resistencia mecánica de un electrodo positivo se vuelve insuficiente, y el rendimiento de la batería, tal como las características del ciclo, se puede deteriorar. En cambio, si es demasiado alta, la capacidad y la conductividad de la batería se pueden ver reducidas.

Usualmente se añade un material conductor a la capa de material activo del electrodo positivo para potenciar la conductividad.

Aunque no existe ninguna restricción particular sobre su tipo, los ejemplos específicos incluyen un material metálico, tales como el cobre y el níquel; y un material carbonoso, tal como el grafito, incluido el grafito natural, y el grafito artificial, el negro de humo, incluido el negro de acetileno, y el carbono amorfo, incluido el coque de aguja.

Estas sustancias se pueden usar por separado o en una combinación opcional de dos o más tipos de las mismas en una relación opcional.

El contenido del material conductor en un material activo de electrodo positivo es usualmente 0,01 % en masa o mayor, y 50 % en masa o menor. Cuando el contenido del material conductor es demasiado bajo, la conductividad puede resultar insuficiente; por el contrario, cuando es demasiado alto, la capacidad de la batería puede disminuir en ocasiones.

No hay ninguna restricción particular sobre el tipo de medio líquido para formar una lechada, en la medida en que sea un disolvente capaz de disolver o dispersar un material activo de electrodo positivo que contiene un compuesto de metal de transición de litio que sea un material de electrodo positivo, un aglutinante y un material conductor y un espesante que se usará como sea necesario, se puede usar tanto un disolvente acuoso como un disolvente orgánico. Los ejemplos de disolvente acuoso son el agua y el alcohol. Los ejemplos del disolvente orgánico incluyen N-metilpirrolidona (NMP, por sus siglas en inglés), dimetilformamida, dimetilacetamida, metiletilcetona, ciclohexanona, acetato de metilo, acrilato de metilo, dietiltriamina, N,N-dimetilaminopropilamina, óxido de etileno, tetrahidrofurano (THF, por sus siglas en inglés), tolueno, acetona, dimetiléter, dimetilacetamida, hexametilfosfalimida, dimetilsulfóxido, benceno, xileno, quinoleína, piridina, metilnaftaleno y hexano. En particular, cuando se usa el disolvente acuoso, se lechada al añadir un agente dispersante junto con un espesante, y usando un látex tal como el SBR.

Sin embargo, estos disolventes se pueden usar solos, o en una combinación opcional de dos o más tipos de los mismos en una relación opcional.

El contenido de un compuesto de metal de transición de litio como material de electrodo positivo en una capa de material activo de electrodo positivo es usualmente 10 % en masa o mayor, y 99,9 % en masa o menor. Cuando la proporción de un compuesto metálico de transición de litio en una capa de material activo de electrodo positivo es demasiado alta, la resistencia de un electrodo positivo tiende a ser insuficiente, y cuando la proporción es demasiado baja, la capacidad puede resultar a veces insuficiente.

El grosor de la capa de material activo de un electrodo positivo usualmente es de aproximadamente 10 a 200 μm.

Aquí, la densidad de placa de un electrodo positivo según la presente invención es de 3,0 g/cm³ o mayor. Además, es preferiblemente de 3,2 g/cm³ o mayor, más preferiblemente de 3,3 g/cm³ o mayor, más preferiblemente de 3,4 g/cm³ o mayor, y particularmente preferiblemente de 3,6 g/cm³ o mayor. El límite superior es preferiblemente 4,2 g/cm³ o menor porque el deterioro de las características de entrada/salida no se produce fácilmente, más preferiblemente 4,1 g/cm³ o menor, particularmente preferiblemente 4,0 g/cm³ o menor, y más preferiblemente 3,9 g/cm³ o menor.

El aumento de la densidad de placa de un electrodo positivo hasta el rango anterior se puede lograr a través de la compactación por prensado con rodillo de una capa de material activo de electrodo positivo después de el recubrimiento y el secado. Se puede obtener una densidad de placa deseada al regular adecuadamente la presión de la prensa de rodillos.

[2-4. Separador]

Usualmente se interpone un separador entre el electrodo positivo y el negativo para prevenir un cortocircuito. En este caso, usualmente se usa la solución de electrolito no acuoso para impregnar el separador.

No existe ninguna restricción particular en cuanto al material y la forma de un separador, y se puede adoptar arbitrariamente cualquiera de los conocidos públicamente en la medida en que no se perjudique significativamente el efecto de la presente invención. Entre otros, es preferible usar un separador en forma de lámina porosa o de tela no tejida que sea superior en retención de líquidos y esté hecho de un material estable con respecto a la solución de electrolito no acuoso, por ejemplo, resina, fibra de vidrio, material inorgánico.

Como material para un separador hecho de una resina o una fibra de vidrio, se puede usar, por ejemplo, poliolefina tales como polietileno o polipropileno, una poliamida aromática, politetrafluoroetileno, polietersulfona, vidrio sinterizado o similares. Entre ellos, son preferibles el vidrio sinterizado y la poliolefina, siendo más preferible la poliolefina. Estos materiales se pueden usar individualmente o en una combinación opcional de dos o más tipos de los mismos en una relación opcional.

Aunque el grosor de un separador es arbitrario, usualmente es de 1 μm o mayor, preferiblemente de 5 μm o mayor, y más preferiblemente de 10 μm o mayor. Sin embargo, usualmente es de 50 μm o menor, preferiblemente de 40 μm o menor, y más preferiblemente de 30 μm o menor.

Cuando el separador es más fino que el rango anterior, el aislamiento y la resistencia mecánica pueden disminuir en ocasiones. Además, cuando es más grosor que el rango anterior, no solamente se puede deteriorar el rendimiento de la batería tal como las características de velocidad, sino que también puede disminuir la densidad de energía de una batería secundaria de electrolito no acuoso en su conjunto.

Asimismo, cuando se usa como separador un material poroso tal como una lámina porosa o una tela no tejida, la porosidad del separador es arbitraria, pero usualmente es 20 % o mayor, preferiblemente 35 % o mayor, y más preferiblemente 45 % o mayor. Sin embargo, usualmente es 90 % o menor, preferiblemente 85 % o menor, y más preferiblemente 75 % o menor.

Cuando la porosidad es menor que el rango anterior, la resistencia de la película tiende a aumentar, y las características de velocidad se tienden a deteriorar. Sin embargo, cuando es mayor a el rango anterior, la resistencia mecánica de un separador disminuye y la propiedad de aislamiento tiende a disminuir.

El diámetro promedio de los poros de un separador también es arbitrario, pero usualmente es de 0,5 μm o menor, y preferiblemente de 0,2 μm o menor. Sin embargo, usualmente es de 0,05 μm o mayor. Cuando el diámetro promedio de los poros supera el rango anterior, se tiende a producir un cortocircuito. Cuando el valor está por debajo del rango anterior, la resistencia de la película aumenta y las características de la velocidad pueden disminuir en ocasiones.

Sin embargo, como un material inorgánico, por ejemplo, un óxido, tales como alúmina y dióxido de silicio, un nitrato, tales como nitrato de aluminio, y nitrato de silicio, y una sal de sulfato, tales como sulfato de bario y sulfato de calcio, son usados, y particularmente aquellos en una forma particulada, o una forma fibrosa son usados.

En cuanto a la forma del separador, tal como una tela no tejida, una tela tejida o una película microporosa, se usa una película fina. Como forma de película fina, se usa favorablemente la que tiene un tamaño de poro de 0,01 a 1 μm y un grosor de 5 a 50 μm . Además de la forma de película fina independiente antes descrita, se puede usar un separador preparado por la formación de capas porosas compuestas que contienen las partículas inorgánicas antes descritas en las superficies exteriores del electrodo positivo y/o del electrodo negativo usando un aglutinante de resina. Por ejemplo, se puede formar una capa porosa a cada lado del electrodo positivo con partículas de alúmina con un tamaño de partícula de 90 % menor a 1 μm usando una resina de fluorocarbono como aglutinante.

Una característica de un separador en una batería secundaria no de electrolito se puede captar por el valor de Gurley. El valor de Gurley indica la dificultad de permeabilidad al aire en la dirección del grosor de una película, y se expresa por el número de segundos necesarios para que 100 mL de aire atraviesen la película. Por lo tanto, un valor menor significa una permeación más fácil, y un valor mayor, una permeación más difícil. En otras palabras, un valor menor significa que la comunicación en la dirección del grosor de la película es mejor, y un valor mayor significa que la comunicación en la dirección del grosor de la película es peor. Por comunicación se entiende el grado de interconexión entre poros en la dirección del grosor de la película. Cuando el valor de Gurley de un separador de la presente invención es bajo, se puede usar en varias aplicaciones. Por ejemplo, en un caso en el que el separador se usa como separador para una batería secundaria de litio no acuoso, cuando el valor de Gurley es bajo, el movimiento de los iones de litio es fácil, y el rendimiento de la batería puede ser excelente, lo cual es preferible. Aunque el valor de Gurley del separador puede ser arbitrario, es preferiblemente de 10 a 1000 s/100 mL, más preferiblemente de 15 a 800 s/100 mL, y aún más preferiblemente de 20 a 500 s/100 mL. Cuando el valor de Gurley es de 1000 s/100 mL o menor, la resistencia eléctrica es sustancialmente baja, lo que es preferible para un separador.

[2-5. Diseño de la batería]

<Grupo de electrodos>

- 5 El grupo de electrodos puede ser uno de los que tienen una estructura en capas de la placa de electrodos positivos y la placa de electrodos negativos antes descritas que interponen el separador antes descrito, y uno de los que tiene una estructura que enrolla en espiral la placa de electrodos positivos y la placa de electrodos negativos antes descritas que interponen el separador antes descrito.
- 10 La relación entre el volumen del grupo de electrodos y el volumen interno de la batería (en adelante, "ocupación del grupo de electrodos") es usualmente 40 % o mayor, y preferiblemente 50 % o mayor. Sin embargo, usualmente es 90 % o menor, y preferiblemente 80 % o menor.

- 15 Cuando la ocupación del grupo de electrodos cae por debajo del rango anterior, la capacidad de la batería disminuye. Sin embargo, cuando sobrepasa el rango anterior, el espacio libre se hace pequeño, y si la temperatura de la batería aumenta, los componentes se expanden, o la presión de vapor del componente líquido del electrolito aumenta para elevar la presión interna, lo que puede deteriorar varias características de la batería tales como la repetibilidad de carga y descarga y la propiedad de almacenamiento a alta temperatura, o activar una válvula de liberación de gas para liberar la presión interna hacia el exterior.

- 20 <Dispositivo de protección>

- 25 Como dispositivo de protección, se puede usar un elemento PTC (coeficiente de temperatura positivo, por sus siglas en inglés), cuya resistencia aumenta cuando se produce una generación anormal de calor, o fluye una sobrecorriente, un fusible térmico, un termistor, una válvula (válvula de corte de corriente) que corta la corriente que fluye en un circuito activado por el aumento repentino de la presión interna o de la temperatura interna de la batería con ocasión de una generación anormal de calor, o similares. Es preferible seleccionar un dispositivo de protección de los mencionados anteriormente que no se active bajo la condición de uso normal de alta corriente, y es más preferible un diseño que no permita la ocurrencia de generación anormal de calor o embalamiento térmico incluso sin un dispositivo de protección.

- 30 <Empaque exterior>

- 35 Una batería secundaria de electrolito no acuoso de la presente invención se construye usualmente de manera que la solución de electrolito no acuoso, el electrodo negativo, el electrodo positivo, el separador y otros componentes están contenidos en un empaque exterior (caja exterior). No existe ninguna restricción particular sobre el empaque exterior, y se puede adoptar arbitrariamente cualquiera conocido públicamente en la medida en que no se perjudique significativamente el efecto de la presente invención. Específicamente, aunque el material del empaque exterior es arbitrario, usualmente, por ejemplo, se usa favorablemente una lámina de acero niquelado, acero inoxidable, aluminio o una aleación del mismo, una aleación de magnesio, un metal tal como níquel o titanio, o una película laminada de una resina y una lámina de aluminio (película laminada).

- 40 Los ejemplos de caja exterior que usan el metal se incluyen las que tienen una estructura herméticamente sellada formada por la soldadura de los miembros metálicos mediante soldadura láser, soldadura por resistencia o soldadura ultrasónica, y las que tienen una estructura engarzada con los miembros metálicos interponiendo una junta de resina.

- 45 Los ejemplos de caja exterior que usan la película laminada se incluyen los que tienen una estructura herméticamente sellada formada por el termosellado de los miembros de resina. Para mejorar la capacidad de termosellado, se puede interponer entre las capas de resina una resina distinta de la usada para la película laminada.

- 50 Especialmente, cuando las capas de resina están termoselladas interponiendo un terminal colector para formar una estructura herméticamente sellada, ya que se va a formar una unión de metal a resina, se puede usar favorablemente como resina interpuesta una resina que tiene grupos polares, o una resina modificada que haya introducido grupos polares.

- 55 La forma del empaque exterior también es arbitraria, y puede ser cualquiera de una forma cilíndrica, una forma cuadrada, una forma laminada, una forma de moneda, de gran tamaño, por ejemplo.

<Voltaje de la batería>

- 60 Una batería secundaria de electrolito no acuoso de la presente invención se usa usualmente a un voltaje de batería de 4,0 V o mayor. El voltaje de la batería es preferiblemente de 4,1 V o mayor, más preferiblemente de 4,15 V o mayor, y más preferiblemente de 4,2 V o mayor. Esto se debe a que, al aumentar el voltaje de la batería, se puede incrementar su densidad energética.

- 65 Por otro lado, cuando se eleva el voltaje de la batería, el potencial del electrodo positivo sube, y surge el problema de que aumenta una reacción lateral en la superficie del electrodo positivo. Cuando se usa una batería de la presente invención,

el problema anterior se puede resolver, sin embargo, si el voltaje es demasiado alto, la cantidad de reacción lateral en la superficie del electrodo positivo será demasiado grande, y las características de la batería se deteriorarán. Por lo tanto, el límite superior del voltaje de la batería es preferiblemente de 5 V o menor, más preferiblemente de 4,8 V o menor, y más preferiblemente de 4,6 V o menor.

<Razón de la exhibición del efecto de la presente invención>

La razón de la exhibición del efecto de la presente invención aún no está muy clara, pero se presume lo siguiente.

Para aumentar la capacidad de una batería para un automóvil, se ha probado a usar un compuesto de metal de transición de litio de gran capacidad como material activo del electrodo positivo. Tal compuesto de metal de transición de litio con una alta capacidad se puede obtener, por ejemplo, al disminuir la cantidad de Mn y al aumentar la de Ni.

Sin embargo, se ha descubierto con respecto a tal electrodo positivo que, cuando se monta una batería secundaria de electrolito no acuoso, surge un problema, a saber, la tasa de retención de la capacidad después del almacenamiento a alta temperatura es baja, la cantidad de gas después del almacenamiento y la cantidad de disolución del metal después del almacenamiento a alta temperatura aumentan, la resistencia después del almacenamiento a alta temperatura es alta, y la cantidad de generación de calor a alta temperatura es grande.

Los inventores investigaron este problema y encontraron el siguiente mecanismo presumible.

Es decir, cuando disminuye la cantidad de Mn y aumenta la de Ni, aumenta la capacidad y, como resultado, disminuye la cantidad de Li en un cristal del compuesto de metal de transición de litio en el momento de la carga. En este caso, el átomo de oxígeno se vuelve inestable y se activa en el cristal del compuesto de metal de transición de litio. Por esta razón, es concebible que el poder de oxidación del electrodo positivo aumente, y la estructura cristalina de la superficie se colapse y cambie a una estructura de sal rocosa. Se ha supuesto que el compuesto de metal de transición de litio con mayor poder oxidante descompone una solución de electrolito no acuoso en la batería para provocar la generación de gas y la disolución del metal, y para aumentar la cantidad de generación de calor a alta temperatura. También se ha supuesto que el colapso de la estructura cristalina en la superficie del compuesto de metal de transición de litio provoca la disminución de la capacidad y el aumento de la resistencia después del almacenamiento a alta temperatura.

A este respecto, los inventores han descubierto que al aumentar la densidad de placa del electrodo positivo hasta un cierto nivel o mayor, y al añadir un compuesto de fósforo específico a la solución de electrolito no acuoso, se puede suprimir la desestabilización de los átomos de oxígeno en el cristal del compuesto de metal de transición de litio, se puede reducir la tasa de retención de la capacidad después del almacenamiento a alta temperatura, o se puede reducir la cantidad de gas generado por la descomposición de un disolvente no acuoso de la solución de electrolito no acuoso y la cantidad de disolución del metal, se puede reducir la resistencia después del almacenamiento a alta temperatura, y se puede reducir la cantidad de generación de calor a alta temperatura.

Aunque la razón de ello tampoco está todavía muy clara, se supone que el compuesto de fósforo específico de la presente invención se convierte finalmente en LiF, cuando se descompone, y cuando este LiF aparece en la superficie del compuesto de metal de transición de litio, reacciona con la superficie del compuesto de metal de transición de litio habiendo aumentado el poder oxidante, y se puede suprimir la desestabilización de los átomos de oxígeno en el cristal, disminuir la tasa de retención de la capacidad después del almacenamiento a alta temperatura, suprimir la generación de gas por descomposición de la solución de electrolito no acuoso y la disolución del metal, disminuir la resistencia después del almacenamiento a alta temperatura, y disminuir la cantidad de generación de calor a alta temperatura.

Ejemplos

A continuación, se describirán con más detalle realizaciones específicas de la presente invención por medio de Ejemplos, siempre que la presente invención no se limite a los ejemplos.

A continuación se muestra una abreviatura del compuesto usado en los ejemplos. Compuesto 1: Difluorofosfato de litio

[Evaluación de una batería secundaria de electrolito no acuoso]

• Carga y descarga iniciales

En una cámara de temperatura constante a 25 °C, se cargó a 0,05 C una batería secundaria de electrolito no acuoso formada en láminas a (se define como 1 C el valor de corriente al que se descarga en 1 hora la capacidad nominal basada en la capacidad de descarga a velocidad de 1 hora) por 4 horas, y posteriormente se cargó a una corriente constante de 0,2 C a 2,5 V. A continuación, se repitieron 2 ciclos de carga y descarga consistentes en una carga a corriente constante y voltaje constante a 0,2 C hasta un voltaje predeterminado, y una descarga a corriente constante a 0,2 C hasta 2,5 V.

Asimismo, después de una carga a corriente constante y voltaje constante a 0,2 C hasta 4,0 V, la batería se estabilizó, almacenándola a 45 °C por 42 horas. Posteriormente, la batería se cargó a corriente constante a 25 °C hasta 2,5 V, y

posteriormente se realizó una carga a corriente constante y voltaje constante a 0,2 C hasta un voltaje predeterminado. Posteriormente, se realizó una descarga de corriente constante a 0,2 C hasta 2,5 V, y la capacidad de descarga posterior se definió como la capacidad (A) antes del almacenamiento. A continuación, se realizó una carga a corriente constante y voltaje constante a 0,2 C hasta un voltaje predeterminado. El voltaje predeterminado es usualmente 4,2 V, y puede ser 4,3 V o 4,4 V

- Prueba de almacenamiento

Después de la carga y descarga iniciales, la celda se almacenó a alta temperatura en condiciones de 85 °C y 24 horas. Después de que la batería se enfriara lo suficiente, se sumergió en un baño de etanol y se midió su volumen. La cantidad de gas generado se determinó a partir del cambio de volumen antes y después de la prueba de almacenamiento, y esta cantidad se definió como la cantidad de gas generado durante el almacenamiento. La tasa de reducción de la cantidad de gas generado durante el almacenamiento por un aditivo se definió como "tasa de supresión de gas generado durante el almacenamiento" (por ejemplo, Tasa de supresión de gas generado durante el almacenamiento (%) del Ejemplo 1 = [(Cantidad de gas generado durante el almacenamiento del Ejemplo comparativo 1 - Cantidad de gas generado durante el almacenamiento del Ejemplo 1) / Cantidad de gas generado durante el almacenamiento del Ejemplo comparativo 1] x 100). La capacidad de descarga cuando esta celda se sometió a una descarga de corriente constante de 0,2 C a 2,5 V en una cámara de temperatura constante a 25 °C se definió como la capacidad post-almacenamiento (B). La relación entre la capacidad después del almacenamiento (B) y la capacidad antes del almacenamiento (A) se definió como "tasa de retención de la capacidad después del almacenamiento".

A este respecto, es preferible que la tasa de retención de capacidad después del almacenamiento sea lo más alta posible, y que la cantidad de gas generado durante el almacenamiento sea lo más baja posible, ya que el hinchamiento de la batería puede ser insignificante.

- Prueba de resistencia después del almacenamiento

Después de la prueba de almacenamiento, la batería se cargó a corriente constante y voltaje constante a 0,2 C hasta 4,2 V, y posteriormente se midió la resistencia aplicando un voltaje de CA (0,1 Hz) a 10 mV. Esto se definió como "resistencia post-almacenamiento", y la tasa de reducción de la resistencia por un aditivo se definió como "tasa de supresión de la resistencia".

- Cantidad de disolución del metal después de la prueba de almacenamiento

La cantidad de metal disuelto se determinó al analizar cuantitativamente la cantidad de metal depositado en el electrodo negativo. La cantidad de metal depositado en el electrodo negativo se analizó mediante espectroscopia de emisión ICP (plasma de acoplamiento inductivo de alta frecuencia) después de la descomposición ácida del electrodo negativo para determinar la cantidad total de disolución metálica de Ni, Mn y Co, y la cantidad de reducción de disolución metálica por un aditivo se definió como "cantidad de supresión de disolución metálica".

- Método para medir la cantidad de calor generado

Después de la carga y descarga iniciales, se cargó una celda a corriente constante y voltaje constante a 0,2 C hasta 4,5 V, de la que se extrajo el electrodo positivo y se colocó en una celda de medición junto con una solución de electrolito, y se sometió a una medición con un calorímetro Calvet. La medición se llevó a cabo al elevar la temperatura a 300 °C a 1 K/min, y la relación entre la cantidad total de generación de calor de 100 °C y 300 °C y la capacidad de carga hasta 4,5 V se definió como "cantidad de generación de calor por unidad de capacidad". Además, la tasa de reducción de la cantidad de generación de calor por un aditivo se definió como "tasa de supresión de la generación de calor".

- Método para medir la densidad compactada

Para medir la densidad compactada de un compuesto metálico de transición de litio, se dejó caer una muestra en una probeta graduada de 10 mL hasta llenar su volumen, se golpeó 200 veces y se calculó la densidad a partir del volumen y la masa de la muestra obtenidos posteriormente.

- Método para medir la sal de sulfato y la sal de carbonato

Una sal de sulfato y una sal de carbonato contenidas en un material activo de electrodo positivo se midieron por cromatografía iónica por extracción de agua.

- Método para medir el pH

Para el pH, se pesaron 50 g de agua desalada en un vaso de precipitados, al que se añadieron 5 g de una muestra con agitación y se continuó la agitación a 25 °C por 30 min. A continuación, se midió el pH manteniendo la temperatura del líquido a 25 °C.

- Método para medir la valencia del Ni

La valencia se calculó a partir del análisis de la relación entre el Li y cada metal de transición por cromatografía iónica por extracción con agua y por espectrofotometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES).

[Ejemplo]

[Producción de una batería secundaria de electrolito no acuoso]

<Preparación de una solución de electrolito no acuoso>

Se disolvió LiPF_6 completamente seco en una mezcla de carbonato de etileno y metilcarbonato de etilo (relación de volumen 3:7) a 1 mol/L (como concentración en la solución de electrolito no acuoso) en una atmósfera seca de argón, en la que se disolvió carbonato de vinileno completamente seco al 2 % en masa para preparar una solución de electrolito no acuoso de referencia. Posteriormente, en un caso el Compuesto 1 se disolvió en el mismo al 1 % en masa (como la concentración en la solución de electrolito no acuoso), y en el otro caso no se añadió el Compuesto 1, de modo tal que se prepararon en total dos tipos de soluciones de electrolitos no acuosos.

Se fabricó una batería secundaria de electrolito no acuoso por el siguiente método, usando cualquiera de las soluciones de electrolitos no acuosos, y se realizaron las siguientes evaluaciones.

<Producción del electrodo positivo>

Como óxido compuesto de litio, níquel, manganeso y cobalto como material activo del electrodo positivo, se usó uno de los 3 tipos siguientes:

NMC622 ($\text{Li}_{1,00}\text{Ni}_{0,61}\text{Mn}_{0,19}\text{Co}_{0,20}\text{O}_2$: relación molar de $\text{Mn}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co}) = 0,19$, relación molar de $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co}) = 0,61$, concentración de sal de sulfato = 38 $\mu\text{mol/g}$, concentración de sal de carbonato = 91 $\mu\text{mol/g}$, valencia promedio del Ni = 2,63, pH de la solución acuosa = 11,88, densidad compactada = 2,39 g/cm^3),

NMC532 ($\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{0,52}\text{Mn}_{0,29}\text{Co}_{0,20}\text{O}_2$: relación molar de $\text{Mn}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co}) = 0,29$, relación molar de $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co}) = 0,52$, concentración de sal de sulfato = 30 $\mu\text{mol/g}$, concentración de sal de carbonato = 16 $\mu\text{mol/g}$, valencia promedio del Ni = 2,51, pH de la solución acuosa = 11,75, densidad compactada = 2,39 g/cm^3), o

NMC111 ($\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{0,34}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$: relación molar de $\text{Mn}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co}) = 0,33$, relación molar de $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co}) = 0,34$, concentración de sal de sulfato = 14 $\mu\text{mol/g}$, concentración de sal de carbonato = 12 $\mu\text{mol/g}$, valencia promedio del Ni = 2,15, pH de la solución acuosa = 11,12, densidad compactada = 1,55 g/cm^3).

En N-metil-2-pirrolidona, se mezclaron y agitaron 94 partes en masa de cada material activo del electrodo positivo, 3 partes en masa de negro de acetileno como material conductor, 3 partes en masa de poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF, por sus siglas en inglés) como aglutinante y 0,07 partes en masa de polivinilpirrolidona como agente dispersante. Esta lechada se aplicó uniformemente a una lámina de aluminio de 15 μm de grosor, se secó y se prensó para obtener un electrodo positivo (en adelante, este electrodo positivo se denominará electrodo positivo 1). La densidad de la placa del electrodo positivo se reguló cambiando la presión de la prensa de rodillo entre 0 y 13 kN/cm para preparar 5 tipos de electrodos positivos con las respectivas densidades de electrodo positivo de 2,4, 2,8, 3,0, 3,2 y 3,3 g/cm^3 .

<Producción del electrodo negativo>

A 49 partes en masa de polvo de grafito, se añadieron 50 partes en masa de una dispersión acuosa de carboximetilcelulosa (1 % de concentración en masa de carboximetilcelulosa sódica) como espesante, y 1 parte en masa de una dispersión acuosa de caucho de estireno-butadieno (49 % de concentración en masa de caucho de estireno-butadieno) como aglutinante, y la mezcla se mezcló con un dispersor para formar una lechada. La lechada obtenida se aplicó uniformemente a una lámina de cobre de 10 μm de grosor, se secó y se prensó con rodillo para obtener un electrodo negativo.

<Producción de una batería secundaria de electrolito no acuoso>

El electrodo positivo, el electrodo negativo y el separador de poliolefina antes descritos se superpusieron en el orden de electrodo negativo, separador y electrodo positivo. El elemento de batería así obtenido se envolvió con una película laminada de aluminio, se rellenó con la solución de electrolito no acuoso antes descrita y posteriormente se selló al vacío para formar una batería secundaria de electrolito no acuoso en forma de lámina. De acuerdo con las combinaciones de 3 tipos de materiales activos de electrodo positivo, 5 tipos de densidades de placa de electrodo positivo y 2 tipos de soluciones de electrolitos no acuosos con o sin el compuesto 1, como se expone en la Tabla 1, se produjeron las baterías secundarias de electrolito no acuoso de los Ejemplos 1 a 4, y los Ejemplos comparativos 1 a 15.

Tabla 1

	Material activo del electrodo positivo	Densidad de la placa del electrodo positivo (g/cm ³)	Aditivo para la solución de electrolito
Ejemplo 1	NMC622	3,3	Compuesto 1
Ejemplo 2*	NMC532	3,3	Compuesto 1
Ejemplo 3	NMC622	3,2	Compuesto 1
Ejemplo 4	NMC622	3,0	Compuesto 1
Ejemplo comparativo 1	NMC622	3,3	-
Ejemplo comparativo 2	NMC532	3,3	-
Ejemplo comparativo 3	NMC622	3,2	-
Ejemplo comparativo 4	NMC622	3,0	-
Ejemplo comparativo 5	NMC622	2,8	Compuesto 1
Ejemplo comparativo 6	NMC622	2,4	Compuesto 1
Ejemplo comparativo 7	NMC622	2,8	-
Ejemplo comparativo 8	NMC622	2,4	-
Ejemplo comparativo 9	NMC111	3,3	Compuesto 1
Ejemplo comparativo 10	NMC111	3,2	Compuesto 1
Ejemplo comparativo 11	NMC111	3,0	Compuesto 1
Ejemplo comparativo 12	NMC111	2,8	Compuesto 1
Ejemplo comparativo 13	NMC111	3,3	-
Ejemplo comparativo 14	NMC111	3,2	-
Ejemplo comparativo 15	NMC111	3,0	-
* = no conforme a la invención			

La Tabla 2 muestra el índice de retención de la capacidad después del almacenamiento y el índice de supresión del gas generado durante el almacenamiento. Como es obvio a partir de la Tabla 2, la tasa de retención de la capacidad después del almacenamiento se mejora y la cantidad de gas después del almacenamiento se suprime, cuando el compuesto 1 se añade a una solución de electrolito no acuoso de una batería secundaria de electrolito no acuoso proporcionada con un electrodo positivo que contiene un material activo de electrodo positivo con una composición específica, y que tiene una densidad de placa específica. En otras palabras, se obtiene una batería secundaria de electrolito no acuoso excelente en cuanto a vida útil a alta temperatura. En los Ejemplos comparativos 6 y 8, la tasa de retención de capacidad fue tan extremadamente baja como 0,0 % con 2 cifras significativas.

Tabla 2

	Material activo del electrodo positivo	Densidad de la placa del electrodo positivo (g/cm ³)	Aditivo para la solución de electrolito	Capacidad de prealmacenamiento (mAh/g)	Tasa de retención de la capacidad después del almacenamiento (%)	Tasa de supresión del gas generado durante el almacenamiento (%)
Ejemplo 1	NMC622	3,3	Compuesto 1	173,9	95,7	69
Ejemplo 2*	NMC532			168,6	95,8	51
Ejemplo comparativo 1	NMC622		-	173,1	95,2	-
Ejemplo comparativo 2	NMC532			167,6	95,1	
Ejemplo comparativo 6	NMC622	2,4	Compuesto 1	162,4	0,0	55
Ejemplo comparativo 8	NMC622		-	161,7	0,0	-
Ejemplo comparativo 9	NMC111	3,3	Compuesto 1	156,4	93,3	35

Ejemplo comparativo 13	NMC111		-	155,9	94,0	-
* = no conforme a la invención						

La Tabla 3 muestra la resistencia después del almacenamiento y la tasa de supresión de la resistencia después del almacenamiento. Como es obvio a partir de la Tabla 3, la resistencia post-almacenamiento se suprime a baja, cuando el Compuesto 1 se añade a una solución de electrolito no acuoso de una batería secundaria de electrolito no acuoso proporcionada con un electrodo positivo que contiene un material activo de electrodo positivo con una composición específica, y que tiene una densidad de placa específica. Dado que la resistencia en el interior de la batería se correlaciona con la cantidad de generación de calor en la batería en el momento de la carga, se obtiene una batería secundaria de electrolito no acuoso, cuya cantidad de generación de calor en el momento de la carga es pequeña incluso después de un almacenamiento a alta temperatura, y que es por lo tanto superior en seguridad.

Tabla 3

	Material activo del electrodo positivo	Densidad de la placa del electrodo positivo (g/cm ³)	Aditivo para la solución de electrolito	Resistencia posterior al almacenamiento (Ω)	Tasa de supresión de la resistencia (%)
Ejemplo 3	NMC622	3,2	Compuesto 1	3,7	47
Ejemplo 4		3,0		4,2	46
Ejemplo comparativo 5		2,8		6,0	47
Ejemplo comparativo 6		2,4		20,2	93
Ejemplo comparativo 3		3,2	-	6,9	-
Ejemplo comparativo 4		3,0		7,8	
Ejemplo comparativo 7		2,8		11,3	
Ejemplo comparativo 8		2,4		283,9	
Ejemplo comparativo 10	NMC111	3,2	Compuesto 1	4,0	2
Ejemplo comparativo 11		3,0		6,9	-6
Ejemplo comparativo 14		3,2	-	4,1	-
Ejemplo comparativo 15		3,0		6,5	

La Tabla 4 muestra la cantidad de generación de calor por unidad de capacidad y la tasa de supresión de la generación de calor. Como es obvio a partir de la Tabla 4, la cantidad de generación de calor por unidad de capacidad se puede suprimir a baja, cuando el Compuesto 1 se añade a una solución de electrolito no acuoso de una batería secundaria de electrolito no acuoso proporcionada con un electrodo positivo que contiene un material activo de electrodo positivo con una composición específica, y que tiene una densidad de placa específica. En otras palabras, se ha obtenido una batería secundaria de electrolito no acuoso que tiene una gran capacidad, genera solamente una pequeña cantidad de calor y, por lo tanto, es segura.

Tabla 4

	Material activo del electrodo positivo	Densidad de la placa del electrodo positivo (g/cm ³)	Aditivo para la solución de electrolito	Cantidad de generación de calor por unidad de capacidad (J/mAh)	Tasa de supresión de la generación de calor (%)
Ejemplo 1	NMC622	3,3	Compuesto 1	9,8	11
Ejemplo comparativo 5	NMC622	2,8		9,9	2
Ejemplo comparativo 9	NMC111	3,3		13,2	-11
Ejemplo comparativo 1	NMC622	3,3	-	11,1	-
Ejemplo comparativo 7	NMC622	2,8		10,1	

Ejemplo comparativo 13	NMC111	3,3		11,9	
------------------------	--------	-----	--	------	--

La Tabla 5 muestra la cantidad de supresión de disolución de metal. Como es obvio a partir de la Tabla 5, el efecto de supresión de la disolución del metal se refuerza cuando el Compuesto 1 se añade a una solución de electrolito no acuoso de una batería secundaria de electrolito no acuoso proporcionada con un electrodo positivo que contiene un material activo de electrodo positivo con una composición específica y que tiene una densidad de placa específica. En otras palabras, se ha obtenido una batería secundaria de electrolito no acuoso, en la que la disolución de metal del electrodo positivo es insignificante, y que por lo tanto es segura y tiene una gran capacidad.

Tabla 5

	Material activo del electrodo positivo	Densidad de la placa del electrodo positivo (g/cm ³)	Aditivo para la solución de electrolito	Cantidad de supresión de disolución del metal (μmol)
Ejemplo 1	NMC622	3,3	Compuesto 1	0,36
Ejemplo comparativo 5	NMC622	2,8		0,34
Ejemplo comparativo 9	NMC111	3,3		0,17
Ejemplo comparativo 12	NMC111	2,8		0,04

[Ejemplo 5]

[Producción de una batería secundaria de electrolito no acuoso]

<Preparación de una solución de electrolito no acuoso>

Se disolvió LiPF₆ completamente seco en una mezcla de carbonato de etileno y metilcarbonato de etilo (relación de volumen 3:7) a 1 mol/L (como concentración en la solución de electrolito no acuoso) en una atmósfera seca de argón, en la que se disolvieron además 2 % en masa de carbonato de vinileno completamente seco y 1 % en masa del compuesto 1 (como concentración en la solución de electrolito no acuoso) para preparar una solución de electrolito no acuoso.

Se fabricó una batería secundaria de electrolito no acuoso por el siguiente método usando la solución de electrolito no acuoso, y se realizaron las siguientes evaluaciones.

<Producción del electrodo positivo>

Como material activo del electrodo positivo, 90 partes en masa de un óxido compuesto de litio, níquel, manganeso y cobalto (Li_{1,00}Ni_{0,61}Mn_{0,19}Co_{0,20}O₂: relación molar de Mn/(Ni+Mn+Co) = 0,19, relación molar de Ni/(Ni+Mn+Co) = 0,61, concentración de sal de sulfato = 38 μmol/g, concentración de sal de carbonato 91 μmol/g, valencia promedio del Ni = 2,63, pH de la solución acuosa = 11,88, densidad compactada = 2,39 g/cm³), como material conductor 7 partes en masa de negro de acetileno, como aglutinante 3 partes en masa de poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF), y como agente dispersante 0,07 partes en masa de polivinilpirrolidona se mezclaron en N-metil-2-pirrolidona, y se lecharon. Esta lechada se aplicó uniformemente a una lámina de aluminio de 15 μm de grosor, se secó y se prensó para obtener un electrodo positivo (en adelante, este electrodo positivo se denominará electrodo positivo 6). La densidad de la placa del electrodo positivo 6 era de 3,3 g/cm³.

<Producción del electrodo negativo>

Los electrodos negativos respectivos de los Ejemplos 5 y 6, y del Ejemplo comparativo 16 se fabricaron de la misma manera que en los Ejemplos 1 a 4, y en los Ejemplos comparativos 1 a 15.

<Producción de una batería secundaria de electrolito no acuoso>

Las respectivas baterías secundarias de electrolito no acuoso en forma de lámina de los Ejemplos 5 y 6, y del Ejemplo comparativo 16 se fabricaron de la misma manera que en los Ejemplos 1 a 4, y los Ejemplos comparativos 1 a 15.

[Ejemplo comparativo 16]

Se fabricó una batería secundaria de electrolito no acuoso de la misma manera que en el Ejemplo 5, salvo que no se añadió el Compuesto 1 en la solución de electrolito no acuoso.

La tasa de retención de capacidad después del almacenamiento, la cantidad de gas después del almacenamiento y la

cantidad de disolución de metal después de la prueba de almacenamiento del Ejemplo 6 y del Ejemplo comparativo 16 se muestran en la Tabla 6.

[Ejemplo 6]

Se fabricó un electrodo positivo (en adelante, este electrodo positivo se denominará a veces electrodo positivo 7) de la misma manera que en el Ejemplo 5, excepto que el óxido compuesto de litio, níquel, manganeso y cobalto ($\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{0,52}\text{Mn}_{0,29}\text{Co}_{0,20}\text{O}_2$: relación molar de $\text{Mn}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co}) = 0,29$, relación molar de $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co}) = 0,52$, concentración de sal de sulfato = $30 \mu\text{mol/g}$, concentración de sal de carbonato = $16 \mu\text{mol/g}$, valencia promedio del Ni = 2,51, pH de la solución acuosa = 11,75, densidad compactada = $2,39 \text{ g/cm}^3$) se usó como material activo del electrodo positivo, y se produjo una batería secundaria de electrolito no acuoso de la misma manera que en el Ejemplo 5, excepto que se usó el electrodo positivo anterior. A este respecto, la densidad de placa del electrodo positivo 7 era de $3,3 \text{ g/cm}^3$.

[Ejemplo comparativo 17]

Se fabricó una batería secundaria de electrolito no acuoso de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 16, excepto que se usó el electrodo positivo 7 usado en el Ejemplo 6 anterior.

La tasa de retención de la capacidad después del almacenamiento, la tasa de supresión del gas después del almacenamiento y la cantidad de disolución del metal después de la prueba de almacenamiento del Ejemplo 6 y del Ejemplo comparativo 17 se muestran en la Tabla 7.

Tabla 6

	Solución de electrolito	Aditivo	Voltaje (V)	Capacidad de prealmacenamiento (mAh/g)	Tasa de retención de la capacidad después del almacenamiento (%)	Tasa de supresión del gas generado durante el almacenamiento (%)	Cantidad de disolución del metal después del almacenamiento (μmol)
Ejemplo 5	1 mol/L LiPF ₆ EC/EMC=3/7 + 2 % de VC	Compuesto 1	4,2	173,9	95,7	69	-
			4,3	187,1	94,7	55	-
			4,4	197,3	92,7	21	2,3
Ejemplo comparativo 16		-	4,2	173,1	95,2	-	-
			4,3	186,3	94,1	-	-
			4,4	197,3	92,2	-	4,8

Tabla 7

	Solución electrolítica	Aditivo	Voltaje (V)	Capacidad de prealmacenamiento (mAh/g)	Tasa de retención de la capacidad después del almacenamiento (%)	Tasa de supresión del gas generado durante el almacenamiento (%)	Cantidad de disolución del metal después del almacenamiento (μmol)
Ejemplo 6	1 mol/L LiPF ₆ EC/EMC=3/7 + 2 % de VC	Compuesto 1	4,2	168,6	95,8	51	-
			4,3	180,5	95,0	29	-
			4,4	191,2	93,3	3	2,0
Ejemplo comparativo 17		-	4,2	167,6	95,1	-	-
			4,3	180,1	94,1	-	-
			4,4	190,4	91,9	-	5,5

Como es obvio a partir de la Tabla 6, la tasa de retención de capacidad después del almacenamiento se potencia, la cantidad de gas generado durante el almacenamiento se suprime y la cantidad de disolución de metal se reduce, cuando el Compuesto 1 se añade a una solución de electrolito no acuoso de una batería secundaria de electrolito no acuoso proporcionada con un electrodo positivo que tiene una densidad de placa específica y contiene un material activo de electrodo positivo que tiene una composición específica, y contiene una cantidad específica de una sal de sulfato. En otras palabras, se ha obtenido una batería secundaria de electrolito no acuoso, que es excelente en la vida a alta temperatura, y en la que la cantidad de generación de calor a alta temperatura es pequeña.

Como es obvio a partir de la Tabla 7, cuando el Compuesto 1 se añade a una solución de electrolito no acuoso de una batería secundaria de electrolito no acuoso proporcionada con un electrodo positivo que contiene una sal de sulfato, se potencia la tasa de retención de capacidad después del almacenamiento, se suprime la cantidad de gas generado durante el almacenamiento y se reduce la cantidad de disolución de metal. En otras palabras, se ha obtenido una batería secundaria de electrolito no acuoso, que es excelente en la vida a alta temperatura, y en la que la cantidad de generación de calor a alta temperatura es pequeña.

REIVINDICACIONES

1. Una batería secundaria de electrolito no acuoso que comprende un electrodo positivo con un material activo de electrodo positivo capaz de absorber y liberar un ion metálico; un electrodo negativo con un material activo de electrodo negativo capaz de absorber y liberar un ion metálico; y una solución de electrolito no acuoso; en donde el material activo de electrodo positivo comprende un compuesto de metal de transición de litio, y el material activo de electrodo positivo comprende al menos Ni, Mn y Co, en donde la relación molar de $Mn/(Ni+Mn+Co)$ es mayor a 0 y no mayor a 0,32, la relación molar $Ni/(Ni+Mn+Co)$ es de 0,55 o mayor, la densidad de placa del electrodo positivo es de 3,0 g/cm³ o mayor; y la solución de electrolito no acuoso comprende un monofluorofosfato y/o un difluorofosfato, en donde el contenido total de monofluorofosfato y difluorofosfato es de 0,01 % a 8 % en masa.
2. La batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material activo del electrodo positivo comprende un compuesto de metal de transición de litio representado por la siguiente Fórmula (I):

$$Li_{1+x}MO_2 \quad (I)$$
 (en la Fórmula (I) anterior, x es de -0,05 a 0,06, y M comprende al menos Ni, Mn y Co.)
3. La batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde x es menor o igual a 0,028.
4. La batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la relación molar de $Mn/(Ni+Mn+Co)$ es 0,28 o menor.
5. La batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la densidad de placa del electrodo positivo es de 3,2 g/cm³ o mayor.
6. La batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el material activo del electrodo positivo contiene además una sal de sulfato, en donde preferiblemente la cantidad de sal de sulfato contenida en el material activo del electrodo positivo es de 15 µmol/g o mayor.
7. La batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la relación molar de $Co/(Ni+Mn+Co)$ es 0,24 o menor.
8. La batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde una valencia promedio del Ni del compuesto de metal de transición de litio es de 2,1 o mayor en estado descargado, determinando la valencia promedio del Ni de acuerdo con la sección "(2) Valencia promedio del Ni" de esta memoria descriptiva.
9. La batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el pH de una solución acuosa del compuesto de metal de transición de litio es 11 o mayor basado en una temperatura líquida de 25 °C, determinando el pH de acuerdo con la sección "(3) pH" de esta memoria descriptiva.
10. La batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el material activo del electrodo positivo contiene una sal de carbonato a 10 µmol/g o mayor.
11. La batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde una densidad de derivación del compuesto metálico de transición de litio es de 1,8 g/cm³ o mayor, determinando la densidad de derivación de acuerdo con la sección "(5) Densidad de derivación" de esta memoria descriptiva.
12. La batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende un separador de poliolefina.
13. La batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con la reivindicación 12, en donde el separador tiene un grosor en el rango de 10 µm o mayor y 30 µm o menor.
14. La batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde la solución de electrolito no acuoso contiene LiPF₆.
15. La batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde la concentración de electrolito, preferiblemente LiPF₆, en la solución de electrolito no acuoso es mayor o igual a 0,8 mol/L e menor o igual a 1,6 mol/L.
16. La batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde el electrolito no acuoso contiene LiPF₆ y LiBF₄, y el contenido de LiBF₄ con respecto a la solución de electrolito no acuoso es de 3 % en masa o menor.

17. La batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en donde el monofluorofosfato y/o un difluorofosfato es difluorofosfato.
- 5 18. La batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en donde la solución de electrolito no acuoso contiene carbonato de etileno y un carbonato de cadena abierta, en donde preferiblemente el contenido del carbonato de cadena abierta en el disolvente no acuoso es de 40 % en volumen o mayor, y el contenido del carbonato cíclico en el disolvente no acuoso es de 60 % en volumen o menor.
- 10 19. Uso de la batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 en un automóvil.