

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 021 532**

51 Int. Cl.:

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.05.2019** **PCT/EP2019/061221**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.11.2019** **WO19211366**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2019** **E 19722077 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2025** **EP 3788667**

54 Título: **Batería secundaria de óxido de litio y cobalto que comprende un electrolito fluorado y un material de electrodo positivo para aplicaciones de alto voltaje**

30 Prioridad:

04.05.2018 EP 18170763

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

27.05.2025

73 Titular/es:

UMICORE (100.00%)

Rue du Marais 31

1000 Brussels, BE

72 Inventor/es:

KIM, JEONG-RAE;

LEE, JONG-JU;

BRIDEL, JEAN-SÉBASTIEN;

WON, JI-HYE;

CHOI, MOON-HYUNG;

OH, MI-SOON;

LEE, HYUNCHEOL;

HOUGH, LAWRENCE ALAN y

KIM, HAE-YOUNG

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 3 021 532 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 óxido de litio y cobalto que comprende un electrolito fluorado y un material de electrodo positivo para aplicaciones de alto voltaje

Campo técnico y antecedentes

La presente invención se refiere a una celda de batería secundaria de óxido de litio y cobalto (LiCoO_2 o LCO) con electrolito líquido para dispositivos electrónicos portátiles (por ejemplo: los teléfonos móviles, los ordenadores portátiles y las cámaras) con rendimientos electroquímicos mejorados a altos voltajes de funcionamiento (en comparación con los voltajes de funcionamiento convencionales).

En el marco de la presente invención, un alto voltaje de funcionamiento puede definirse como un voltaje de al menos 4,4 V (y preferiblemente no más de 4,5 V), mientras que un voltaje de funcionamiento convencional es inferior a 4,4 V.

La creciente demanda actual de baterías más pequeñas y ligeras; que sean adecuadas para dispositivos electrónicos portátiles y que muestren enormes densidades de energía; condujo a desarrollos intensivos que intentan lograr baterías con mayores capacidades y que sean capaces de funcionar a altos voltajes de funcionamiento.

Es un hecho que la capacidad de una batería para dispositivos electrónicos portátiles ha alcanzado ahora una meseta.

Además, el voltaje de funcionamiento de las baterías comerciales adecuadas para dispositivos electrónicos portátiles varía actualmente de 4,2 V a un máximo de 4,4 V. Para dispositivos electrónicos portátiles de gama muy alta, tales como teléfonos móviles de última generación, se solicitan baterías que apliquen voltajes de funcionamiento de al menos 4,4 V (y preferiblemente no más de 4,5 V).

Por lo tanto, actualmente existe la necesidad de lograr baterías que tengan capacidades excelentes y una buena vida útil a altos voltajes de funcionamiento.

Sin embargo, explorar espacios de voltaje de funcionamiento por encima de 4,4 V es actualmente un desafío para las baterías basadas en LCO debido a dos problemas críticos principales que son:

i) En primer lugar, la degradación del material de electrodo positivo basado en LCO que tiene lugar a un voltaje de funcionamiento por encima de 4,4 V. De hecho, durante la carga de una batería secundaria basada en LCO, los iones de litio (Li) se mueven de un electrodo positivo a un electrodo de ánodo, el estado de carga aumenta, lo que induce un aumento de voltaje, y queda menos Li en la estructura de LiCoO_2 estratificada del material de LCO. La estructura estratificada finalmente colapsa y el cobalto (Co) se disuelve en el electrolito. Este fenómeno también se denomina “disolución de Co” (o “disolución metálica”). La disolución de Co es crítica para la propiedad electroquímica porque está directamente relacionada con la pérdida de una fracción del material de electrodo positivo activo; y

ii) En segundo lugar, el electrolito puede descomponerse a voltajes de funcionamiento superiores a 4,4 V, lo que da como resultado subproductos no deseados que deterioran las propiedades electroquímicas de la batería y, por lo tanto, su estabilidad. Particularmente, la descomposición del electrolito es inducida por su oxidación que genera gases. La generación de gas induce una hinchazón de la batería (también llamada “abultamiento”), lo que es un problema porque conduce a una dislocación de los componentes (por ejemplo, ánodo + separador + cátodo) de la batería. Por ejemplo, el contacto entre un electrodo negativo y una lámina separadora; o el contacto entre un electrodo positivo y una lámina separadora se puede romper. En un caso extremo, la batería puede estallar, lo que da lugar a un problema de seguridad.

Se describe una celda de batería basada en LCO y que tiene un voltaje de funcionamiento superior a 4,4 V y con una composición electrolítica convencional en “Jingchao Cao y col., Journal of Alloys and Compounds, vol. 607 (2014), págs. 800-806”.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una batería estable, segura y de alta densidad energética que sea ventajosa porque la batería exhibe una buena vida útil (que puede ser, por ejemplo, suficiente para una vida útil alta) a un intervalo de voltaje más alto en comparación con los voltajes de corte o de funcionamiento convencionales (es decir, a un voltaje inferior a 4,4 V).

Este objetivo se logra proporcionando una batería secundaria de litio con electrolito líquido según la reivindicación 1, que muestra propiedades electroquímicas mejoradas a un voltaje de al menos 4,4 V (preferiblemente no superior a 4,5 V).

Resumen de la invención

La presente invención se refiere a las siguientes realizaciones:

Realización 1

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una celda de batería secundaria de litio con electrolito líquido como se define en la reivindicación 1.

El material activo positivo en polvo puede tener una estructura cristalina estratificada (estructura hexagonal de tipo α -NaFeO₂ o estructura R-3m) donde las capas de iones de litio se ubican entre placas de octaedro de CoOs.

En esta 1ª realización, el material activo positivo en polvo puede comprender partículas que tienen un núcleo y una capa superficial sobre las mismas, teniendo dicha capa superficial una concentración de Mn que es mayor que en el núcleo de dichas partículas;

En una realización preferida, la capa superficial de dichas partículas comprende al menos el 1 % en moles de Mn, opcionalmente al menos el 2 % en moles de Mn, preferiblemente al menos el 4 % en moles de Mn, más preferiblemente al menos el 5 % en moles de Mn.

Preferiblemente, la concentración de Mn en la capa superficial del material activo positivo en polvo es superior a la concentración global de Mn.

La concentración global de Mn se mide para todo el material activo en polvo: núcleo + capa superficial.

En el marco de la presente invención, se ha establecido una sinergia entre los siguientes componentes: i) el material de electrodo positivo y ii) la composición electrolítica, permitiendo conseguir una mejora inesperada y considerable tanto de la densidad energética como de la seguridad de una batería basada en electrolito líquido.

De hecho, se ha observado que un aumento de i) el voltaje de corte superior y de ii) la ventana de estabilidad electroquímica de la composición electrolítica podría lograrse mediante una combinación, en una celda de batería secundaria, de una composición electrolítica optimizada con una composición de material de electrodo positivo apropiada, permitiendo así alcanzar valores de voltaje de funcionamiento que sean superiores o iguales a 4,4 V y preferiblemente inferiores o iguales a 4,5 V, lo que conduce a una mejora tanto de la densidad energética como de la seguridad de la batería.

Por lo tanto, el material de electrodo positivo basado en LCO es adecuado para baterías secundarias de litio de alto voltaje de funcionamiento de dispositivos electrónicos portátiles.

Según la presente invención, una buena vida útil puede significar que la batería muestra una capacidad de descarga relativa de al menos el 90 % durante al menos 500 ciclos, medida a una temperatura superior o igual a 25 °C y a un voltaje de funcionamiento de al menos 4,4 V.

Una batería segura según la presente invención puede ser una batería que presenta un cambio de grosor relativo (o abultamiento) de un máximo del 30 % cuando se almacena a una temperatura superior o igual a 90 °C durante 4 horas. Preferiblemente, una batería segura según la presente invención puede caracterizarse por un crecimiento de DCR a un voltaje de funcionamiento superior o igual a 4,4 V de un máximo del 20 % a 45 °C cuando se cicla durante al menos 500 ciclos.

Una batería estable según la presente invención puede ser una batería que tiene una capacidad retenida de al menos el 60 % medida a una temperatura superior o igual a 60 °C. Preferiblemente, una batería estable según la presente invención puede tener una capacidad recuperada de al menos el 80 % medida a una temperatura superior o igual a 60 °C.

Como se usa en el presente documento, la expresión "composición electrolítica" se refiere a una composición química adecuada para su uso como un electrolito en una celda electroquímica, especialmente una celda de batería secundaria de litio con electrolito líquido que tiene un voltaje de funcionamiento superior o igual a 4,4 V y preferiblemente inferior o igual a 4,5 V.

Como se usa en el presente documento, la expresión "sal electrolítica" se refiere a una sal iónica que es al menos parcialmente soluble en la composición electrolítica y que se disocia, al menos parcialmente, en iones en la composición electrolítica para formar una composición electrolítica conductora.

Como se usa en el presente documento, la expresión "carbonato cíclico" se refiere específicamente a un carbonato orgánico, en donde el carbonato orgánico es un derivado de diéster dialquílico de ácido carbónico, teniendo el carbonato orgánico una fórmula general R'OC(O)OR'', en donde R' y R'' forman una estructura cíclica a través de átomos interconectados y se seleccionan cada uno independientemente de grupos alquilo que tienen al menos un átomo de carbono, en donde R' y R'' pueden ser iguales o diferentes, estar ramificados o no ramificados, saturados o insaturados, sustituidos o sin sustituir.

Los ejemplos particulares de grupos alquilo ramificados o no ramificados que se pueden usar según la invención incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, *terc*-butilo.

La expresión “éster de ácido carboxílico acíclico fluorado” se refiere a un éster dialquílico de ácido carboxílico en donde los grupos alquilo no forman una estructura cíclica a través de átomos interconectados y en donde al menos un átomo de hidrógeno en la estructura está sustituido por flúor. Los grupos alquilo se seleccionan independientemente de grupos alquilo que tienen al menos un átomo de carbono, pueden ser iguales o diferentes, estar ramificados o no ramificados, saturados o insaturados.

Más generalmente, el término “fluorado” en relación con cualquier compuesto orgánico mencionado en lo sucesivo en el presente documento significa que al menos un hidrógeno se reemplaza por flúor. La expresión “grupos fluoroalquilo, fluoroalqueno y fluoroalquino” se refiere a grupos alquilo, alqueno y alquino en donde al menos un hidrógeno se reemplaza por flúor, respectivamente.

La expresión “compuesto de fosfato de litio” se refiere a un compuesto que tiene tanto litio como un grupo fosfato en la fórmula empírica. El litio y el grupo fosfato no están necesariamente unidos directamente entre sí, pero están presentes en el mismo compuesto.

La expresión “compuesto de boro y litio” se refiere a un compuesto que tiene tanto litio como boro, preferiblemente un grupo borato, en la fórmula empírica. El litio y el boro o el grupo borato no están necesariamente unidos directamente entre sí, pero están presentes en el mismo compuesto.

La expresión “compuesto de sulfonato de litio” se refiere a un compuesto que tiene tanto litio como un grupo sulfonato en la fórmula empírica. El litio y el grupo sulfonato no están necesariamente unidos directamente entre sí, pero están presentes en el mismo compuesto.

La expresión “compuesto de azufre cíclico” se refiere comúnmente a un sulfato cíclico orgánico o sultona, que es un derivado de (di)éster dialquílico de ácido sulfúrico o ácido sulfónico, en donde los grupos alquilo forman una estructura cíclica a través de átomos interconectados y se seleccionan cada uno independientemente de grupos alquilo que tienen al menos un átomo de carbono, que pueden ser iguales o diferentes, estar ramificados o no ramificados, saturados o insaturados, sustituidos o sin sustituir.

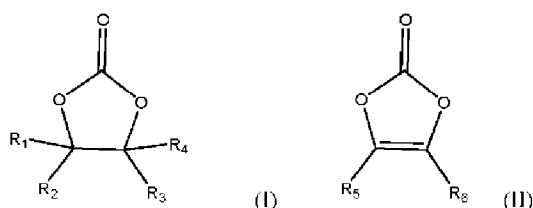
La expresión “anhídrido de ácido carboxílico cíclico” se refiere a un compuesto orgánico obtenido a partir de un ácido carboxílico en donde dos grupos acilo están unidos a un átomo de oxígeno según la fórmula general $R_eC(O)-O-C(O)R_f$, y en donde R_e y R_f forman una estructura cíclica a través de átomos interconectados y se seleccionan cada uno independientemente de grupos alquilo que tienen al menos un átomo de carbono, en donde R_e y R_f pueden ser iguales o diferentes, estar ramificados o no ramificados, saturados o insaturados, sustituidos o sin sustituir.

En la siguiente descripción, debe entenderse que la expresión “que varía de... a...” incluye los límites.

Realización 2

La composición electrolítica comprende al menos un carbonato cíclico no fluorado y al menos un carbonato cíclico fluorado.

En una segunda realización según la **Realización 1**, un carbonato cíclico fluorado o no fluorado puede estar representado por una de las fórmulas (I) o (II):



en donde R_1 a R_6 , que pueden ser iguales o diferentes, se seleccionan independientemente de hidrógeno, flúor, un grupo alquilo C1 a C8, un grupo alqueno C2 a C8, un grupo alquino C2 a C8, un grupo fluoroalquilo C2 a C8, un grupo fluoroalqueno C2 a C8, o un grupo fluoroalquino C2 a C8.

Preferiblemente, R_1 a R_6 se seleccionan independientemente de hidrógeno, flúor, un grupo alquilo C1 a C3, un grupo alqueno C2 a C3, un grupo alquino C2 a C3, un grupo fluoroalquilo C1 a C3, un grupo fluoroalqueno C2 a C3, o un grupo fluoroalquino C2 a C3.

Más preferiblemente, R₁ y R₅ se seleccionan independientemente de flúor o un grupo alquilo C1 a C3, siendo dicho grupo alquilo C1 a C3 preferiblemente un grupo metilo, y R₂, R₃, R₄, R₆, son como se han definido anteriormente.

Incluso más preferiblemente, R₁ y R₅ se seleccionan independientemente de flúor o un grupo metilo y R₂, R₃, R₄, R₆ son respectivamente hidrógeno.

Realización 3

En una tercera realización, preferiblemente según la **Realización 2**, el carbonato cíclico no fluorado puede ser de la fórmula (I) o (II) anterior, en donde, R₁ a R₆, que pueden ser iguales o diferentes, se seleccionan independientemente de hidrógeno, un grupo alquilo C1 a C8, un grupo alqueno C2 a C8 o un grupo alquino C2 a C8.

Preferiblemente, cuando la composición electrolítica comprende un carbonato cíclico no fluorado de fórmula (I) o (II), R₁ a R₆ se seleccionan independientemente de hidrógeno, un grupo alquilo C1 a C3, un grupo alqueno C2 a C3 o un grupo alquino C2 a C3.

Más preferiblemente, cuando la composición electrolítica comprende un carbonato cíclico no fluorado de fórmula (I) o (II), R₁ y R₅ se seleccionan independientemente de hidrógeno o un grupo alquilo C1 a C3, siendo dicho grupo alquilo C1 a C3 preferiblemente un grupo metilo, y R₂, R₃, R₄, R₆ se seleccionan independientemente de hidrógeno, un grupo alquilo C1 a C3 o un grupo vinilo.

Incluso más preferiblemente, cuando la composición electrolítica comprende un carbonato cíclico no fluorado de fórmula (I) o (II), R₁ y R₅ son independientemente un grupo metilo y R₂, R₃, R₄, R₆ son respectivamente hidrógeno.

En una subrealización preferida, dicho carbonato cíclico no fluorado es un carbonato cíclico no fluorado de fórmula (I) como se ha definido anteriormente.

En otra subrealización preferida, la composición electrolítica comprende al menos dos carbonatos cíclicos, preferiblemente ambos de fórmula (I), siendo al menos uno de los dos un carbonato cíclico no fluorado como se ha definido anteriormente.

Realización 4

En una cuarta realización, preferiblemente según la **Realización 3**, dicho carbonato cíclico no fluorado se selecciona de carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de vinileno, carbonato de etil propil vinileno, carbonato de vinil etileno, carbonato de dimetilvinileno, y mezclas de los mismos.

Más preferiblemente, se selecciona de carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de vinil etileno, y mezclas de los mismos.

Se prefiere particularmente carbonato de propileno.

Los carbonatos cíclicos no fluorados están disponibles comercialmente (por ejemplo, en Sigma-Aldrich) o se pueden preparar usando métodos conocidos en la técnica. Es deseable purificar el carbonato cíclico no fluorado a un nivel de pureza de al menos aproximadamente el 99,0 %, por ejemplo al menos aproximadamente el 99,9 %. La purificación se puede realizar usando métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, el carbonato de propileno se puede sintetizar con una alta pureza según el método descrito en el documento US5437775.

Realización 5

En una quinta realización, preferiblemente según cualquiera de las **Realizaciones 1 a 4**, dicho carbonato cíclico no fluorado está presente en la composición electrolítica en una cantidad que varía del 5 %, preferiblemente del 10 %, más preferiblemente del 12 %, más preferiblemente del 15 %, a una cantidad máxima del 17 %, en peso con respecto al peso total de la composición electrolítica.

Realización 6

En una sexta realización, preferiblemente según cualquiera de las **Realizaciones 1 a 5**, el carbonato cíclico fluorado puede ser de la fórmula (I) o (II) anterior, en donde al menos uno de R₁ a R₆ es flúor, un grupo fluoroalquilo C1 a C8, un grupo fluoroalqueno C2 a C8 o un grupo fluoroalquino C2 a C8.

Preferiblemente, cuando la composición electrolítica comprende un carbonato cíclico fluorado de fórmula (I) o (II), al menos uno de R₁ a R₆ es flúor, un grupo fluoroalquilo C1 a C3, un grupo fluoroalqueno C2 a C3 o un grupo fluoroalquino C2 a C3.

Más preferiblemente, cuando la composición electrolítica comprende un carbonato cíclico fluorado de fórmula (I) o (II), R1 y R5 son independientemente flúor y R2, R3, R4, R6 se seleccionan independientemente de hidrógeno, flúor o un grupo alquilo C1 a C3 que es preferiblemente un grupo metilo. Incluso más preferiblemente, cuando la composición electrolítica comprende un carbonato cíclico fluorado de fórmula (I) o (II), R1 y R5 son independientemente flúor y R2, R3, R4, R6 son respectivamente hidrógeno.

En una subrealización preferida, dicho carbonato cíclico fluorado es un carbonato cíclico fluorado de fórmula (I) como se ha definido anteriormente.

Realización 7

En una séptima realización, preferiblemente según cualquiera de las **Realizaciones 1 a 6**, el carbonato cíclico fluorado se puede seleccionar especialmente de 4-fluoro-1,3-dioxolan-2-ona; 4-fluoro-4-metil-1,3-dioxolan-2-ona; 4-fluoro-5-metil-1,3-dioxolan-2-ona; 4-fluoro-4,5-dimetil-1,3-dioxolan-2-ona; 4,5-difluoro-1,3-dioxolan-2-ona; 4,5-difluoro-4-metil-1,3-dioxolan-2-ona; 4,5-difluoro-4,5-dimetil-1,3-dioxolan-2-ona; 4,4-difluoro-1,3-dioxolan-2-ona; 4,4,5-trifluoro-1,3-dioxolan-2-ona; 4,4,5,5-tetrafluoro-1,3-dioxolan-2-ona; y mezclas de las mismas; se prefiere particularmente 4-fluoro-1,3-dioxolan-2-ona.

Los carbonatos cíclicos fluorados están disponibles comercialmente (4-fluoro-1,3-dioxolan-2-ona se puede obtener especialmente en Solvay) o se pueden preparar usando métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, tal como se describe en el documento WO2014056936. Es deseable purificar el carbonato cíclico fluorado a un nivel de pureza de al menos aproximadamente el 99,0 %, por ejemplo al menos aproximadamente el 99,9 %. La purificación se puede realizar usando métodos conocidos en la técnica.

Realización 8

En una octava realización, preferiblemente según cualquiera de las **Realizaciones 1 a 7**, la composición comprende al menos dos carbonatos cíclicos. Al menos uno es un carbonato cíclico no fluorado y al menos uno es un carbonato cíclico fluorado como se ha descrito anteriormente.

El carbonato cíclico fluorado está presente en la composición electrolítica en una cantidad que varía del 0,5 % al 10 %, preferiblemente del 0,8 % al 10 %, más preferiblemente del 1 % al 10 %, más preferiblemente del 2 % al 10 %, incluso más preferiblemente del 3 % al 10 %, en peso con respecto al peso total de la composición electrolítica.

Realización 9

En una novena realización, preferiblemente según cualquiera de las **Realizaciones 1 a 8**, la composición electrolítica también comprende al menos a éster de ácido carboxílico acíclico fluorado. Dicho éster de ácido carboxílico acíclico fluorado es de fórmula:



en donde

i) R¹ es hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo fluoroalquilo;

ii) R² es un grupo alquilo o un grupo fluoroalquilo;

iii) cualquiera o ambos de R¹ y R² comprenden flúor; y

iv) R¹ y R², tomados como un par, comprenden al menos dos átomos de carbono pero no más de siete átomos de carbono.

En una subrealización, R¹ y R² son como se han definido anteriormente en el presente documento, y R¹ y R², tomados como un par, comprenden al menos dos átomos de carbono pero no más de siete átomos de carbono y comprenden además al menos dos átomos de flúor, con la condición de que ni R¹ ni R² contengan un grupo FCH₂- o un grupo -FCH-.

En una subrealización, R¹ es hidrógeno y R² es un grupo fluoroalquilo.

En una subrealización, R¹ es un grupo alquilo y R² es un grupo fluoroalquilo.

En una subrealización, R¹ es un grupo fluoroalquilo y R² es un grupo alquilo.

En una subrealización, R¹ es un grupo fluoroalquilo y R² es un grupo fluoroalquilo, y R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes entre sí.

Preferiblemente, el número de átomos de carbono en R¹ en la fórmula anterior es de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 3, aun preferiblemente 1 o 2, incluso más preferiblemente 1.

- 5 Preferiblemente, el número de átomos de carbono en R² en la fórmula anterior es de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 3, aun preferiblemente 2.

Preferiblemente, R¹ es hidrógeno, un grupo alquilo C1 a C3 o un grupo fluoroalquilo C1 a C3, más preferiblemente un grupo alquilo C1 a C3 y aun preferiblemente un grupo metilo.

- 10 Preferiblemente, R² es un grupo alquilo C1 a C3 o un grupo fluoroalquilo C1 a C3, más preferiblemente un grupo fluoroalquilo C1 a C3 y aun preferiblemente un grupo fluoroalquilo C1 a C3 que comprende al menos dos átomos de flúor.

- 15 Preferiblemente, ni R¹ ni R² contienen un grupo FCH₂- o un grupo -FCH-.

Realización 10

En una décima realización, preferiblemente según la **Realización 1 a 9**,

- 20 dicho éster de ácido carboxílico acíclico fluorado se selecciona del grupo que consiste en acetato de 2,2-difluoroetilo, acetato de 2,2,2-trifluoroetilo, propionato de 2,2-difluoroetilo, acetato de 3,3-difluoropropilo, propionato de 3,3-difluoropropilo, 3,3-difluoropropanoato de metilo, 3,3-difluoropropanoato de etilo, 4,4-difluorobutanoato de etilo, formiato de difluoroetilo, formiato de trifluoroetilo, y mezclas de los mismos, preferiblemente se selecciona del grupo
25 que consiste en acetato de 2,2-difluoroetilo, propionato de 2,2-difluoroetilo, acetato de 2,2,2-trifluoroetilo, formiato de 2,2-difluoroetilo y mezclas de los mismos; siendo preferiblemente acetato de 2,2-difluoroetilo.

Los ésteres de ácido carboxílico acíclicos fluorados se pueden adquirir a una empresa química especializada o prepararse usando métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, el acetato de 2,2-difluoroetilo se puede preparar a partir de cloruro de acetilo y 2,2-difluoroetanol, con o sin un catalizador básico. De forma adicional, el acetato de 2,2-difluoroetilo y el propionato de 2,2-difluoroetilo pueden prepararse usando el método descrito por Wiesenhofer y col. en el documento WO2009/040367, Ejemplo 5. Otros ésteres de ácido carboxílico acíclicos fluorados pueden prepararse usando el mismo método usando diferentes sales de carboxilato de partida. Como alternativa, algunos de estos disolventes fluorados pueden adquirirse en empresas tales como Matrix Scientific (Columbia SC).

- 30 Es deseable purificar el éster de ácido carboxílico acíclico fluorado a un nivel de pureza de al menos aproximadamente el 99,0 %, por ejemplo, al menos aproximadamente el 99,9 %. La purificación se puede realizar usando métodos conocidos en la técnica, en particular métodos de destilación tales como destilación al vacío o destilación en banda giratoria.

- 40 Realización 11

En una decimoprimerá realización, preferiblemente según cualquiera de las **Realizaciones 1 a 10**, el éster de ácido carboxílico acíclico fluorado está presente en la composición electrolítica en una cantidad que varía de una cantidad
45 mínima del 70 %, a una cantidad máxima del 95 %, preferiblemente a una cantidad máxima del 80 %, más preferiblemente a una cantidad máxima del 75 %, en peso con respecto al peso total de la composición electrolítica.

Realización 12

- 50 En una decimosegunda realización, preferiblemente según cualquiera de las **Realizaciones 1 a 11**, la sal electrolítica es una sal de litio.

Las sales electrolíticas adecuadas incluyen, sin limitación, hexafluorofosfato de litio (LiPF₆), bis(trifluorometil)tetrafluorofosfato de litio (LiPF₄(CF₃)₂), bis(pentafluoroetil)tetrafluorofosfato de litio (LiPF₄(C₂F₅)₂),
55 tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato de litio (LiPF₃(C₂F₅)₃), bis(trifluorometanosulfonyl)imida de litio (LiN(CF₃SO₂)₂), bis(perfluoroetanosulfonyl)imida de litio LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiN(C₂F₅SO₃)₂, (fluorosulfonyl) (nonafluorobutanossulfonyl)imida de litio, bis(fluorosulfonyl)imida de litio, tetrafluoroborato de litio, perclorato de litio, hexafluoroarsenato de litio, hexafluoroantimonato de litio, tetracloroaluminato de litio, aluminato de litio (LiAlO₄), trifluorometanosulfonato de litio, nonafluorobutanossulfonato de litio, tris(trifluorometanosulfonyl)metida de litio, bis(oxalato)borato de litio,
60 difluoro(oxalato)borato de litio, Li₂B₁₂F_{12-x}H_x, donde x es un número entero igual a de 0 a 8, y mezclas de fluoruro de litio y receptores aniónicos tales como B(OC₆F₅)₃.

También pueden usarse mezclas de dos o más de estas o sales electrolíticas comparables.

- 65 La sal electrolítica se selecciona preferiblemente de hexafluorofosfato de litio, bis(fluorosulfonyl)imida de litio, bis(trifluorometanosulfonyl)imida de litio y mezclas de los mismos, más preferiblemente de hexafluorofosfato de litio,

bis(fluorosulfonyl)imida de litio y mezclas de los mismos. La sal electrolítica es más preferiblemente hexafluorofosfato de litio.

5 La sal electrolítica está presente habitualmente en la composición electrolítica en una cantidad que varía del 5 % al 20 %, preferiblemente del 6 % al 18 %, más preferiblemente del 8 % al 17 %, más preferiblemente del 9 % al 16 %, incluso más preferiblemente del 11 % al 16 %, en peso con respecto a la cantidad total de la composición electrolítica.

10 Las sales electrolíticas están disponibles comercialmente (se pueden adquirir en una empresa química especializada tal como Sigma-Aldrich o Solvay para bis(trifluorometanosulfonyl)imida de litio) o se pueden preparar usando métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, LiPF₆ se puede fabricar según el método descrito en el documento US5866093. Las sales de sulfonylimidas se pueden fabricar, por ejemplo, como se describe en el documento US5072040. Es deseable purificar la sal electrolítica a un nivel de pureza de al menos aproximadamente el 99,0 %, por ejemplo, al menos aproximadamente el 99,9 %. La purificación se puede realizar usando métodos conocidos en la técnica.

15 Realización 13

En una decimotercera realización, preferiblemente según cualquiera de las **Realizaciones 1 a 12**, la composición electrolítica comprende además al menos un compuesto de litio adicional seleccionado de compuestos de litio y boro.

20 Dicho compuesto de litio se selecciona de compuestos de litio y boro, eventualmente de oxalato boratos de litio en particular. Puede seleccionarse ventajosamente de bis(oxalato)borato de litio, difluoro(oxalato)borato de litio, tetrafluoroborato de litio, Li₂B₁₂F_{12-2x}H_x en donde x es un número entero que varía de 0 a 8, y mezclas de los mismos; más específicamente, dicho compuesto de litio se puede seleccionar de bis(oxalato)borato de litio, difluoro(oxalato)borato de litio, tetrafluoroborato de litio, y mezclas de los mismos; en una realización, dicho compuesto de litio es bis(oxalato)borato de litio.

Opcionalmente, la composición electrolítica puede comprender además al menos un compuesto de litio adicional seleccionado de compuestos de fosfatos de litio, compuestos de sulfonatos de litio, y mezclas de los mismos.

30 Según una realización, dicho compuesto de litio se selecciona de compuestos de fosfatos de litio. Se puede seleccionar ventajosamente de monofluorofosfato de litio, difluorofosfato de litio, trifluorometanofosfato de litio, tetrafluorofosfato de litio, difluorobis(oxalato)fosfato de litio, tetrafluoro(oxalato)fosfato de litio, tris(oxalato)fosfato de litio y mezclas de los mismos;

35 Según una subrealización, dicho compuesto de litio se selecciona de compuestos de fosfatos de litio fluorados. Se puede seleccionar especialmente de monofluorofosfato de litio, difluorofosfato de litio, trifluorometanofosfato de litio, tetrafluorofosfato de litio y mezclas de los mismos; en una realización, dicho compuesto de litio es difluorofosfato de litio.

40 Según otra subrealización, dicho compuesto de litio se selecciona de compuestos de oxalato fosfatos de litio, eventualmente de compuestos de oxalato fosfatos fluorados en particular. Se puede seleccionar especialmente de difluorobis(oxalato)fosfato de litio, tetrafluoro(oxalato)fosfato de litio, tris(oxalato)fosfato de litio y mezclas de los mismos; más específicamente, se puede seleccionar de difluorobis(oxalato)fosfato, tetrafluoro(oxalato)fosfato de litio o mezclas de los mismos.

45 Según una realización, dicho compuesto de litio se selecciona de sulfonatos de litio. Se puede seleccionar ventajosamente de fluorosulfonato de litio, trifluorometanosulfonato de litio o mezclas de los mismos.

50 Según una realización particular, dicho compuesto de litio se selecciona de difluorofosfato de litio, bis(oxalato)borato de litio y mezclas de los mismos.

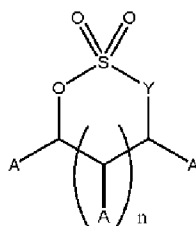
55 Los compuestos de litio están disponibles comercialmente (se pueden adquirir en una empresa química especializada tal como Sigma-Aldrich) o se pueden preparar usando métodos conocidos en la técnica. El bis(oxalato)borato de litio se puede sintetizar, por ejemplo, como se describe en el documento DE19829030. El difluorofosfato de litio se puede sintetizar, por ejemplo, tal como se describe en el documento US8889091. Es deseable purificar el compuesto de litio a un nivel de pureza de al menos aproximadamente el 99,0 %, por ejemplo, al menos aproximadamente el 99,9 %. La purificación se puede realizar usando métodos conocidos en la técnica.

60 Realización 14

En una decimocuarta realización, preferiblemente según cualquiera de las **Realizaciones 1 a 13**, dicho compuesto de litio y boro está presente en la composición electrolítica en una cantidad que varía del 0,1 % al 5 %, preferiblemente del 0,2 % al 4 %, más preferiblemente del 0,3 % al 3 %, más preferiblemente del 0,4 % al 2 %, incluso más preferiblemente del 0,5 % al 1 %, en peso con respecto a la cantidad total de la composición electrolítica.

65 Realización 15

En una decimoquinta realización, preferiblemente según cualquiera de las **Realizaciones 1 a 14**, el compuesto de azufre cíclico se representa por la fórmula:



en donde Y es oxígeno o indica un grupo HCA; en donde cada A es independientemente hidrógeno o un grupo etenilo ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$), alilo ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$), etinilo ($\text{HC}\equiv\text{C}-$), propargilo ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$) o alquilo C_1-C_3 opcionalmente fluorado; y n es 0 o 1.

El grupo HCA indica un átomo de carbono que está unido a un átomo de hidrógeno, una entidad A como se ha definido anteriormente, y los átomos de azufre y carbono adyacentes del compuesto de azufre cíclico.

Cada A puede estar sin sustituir o parcial o totalmente fluorado. Preferiblemente, A está sin sustituir. Más preferiblemente, A es hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_3 . Aún más preferiblemente, A es hidrógeno.

En una subrealización, Y es oxígeno.

En una subrealización, Y es CH_2 .

En una subrealización, n es 0.

En una subrealización, n es 1.

También pueden usarse mezclas de dos o más compuestos de azufre.

Realización 16

En una decimosexta realización, preferiblemente según cualquiera de las **Realizaciones 1 a 15**, el compuesto de azufre cíclico se selecciona de 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatolano, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatolano-4-etenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatolano-4-etenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatolano-4,5-dietenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatolano-4,5-dietenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatolano-4,5-dimetilo; 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-4-etenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-5-etenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-4,5-dietenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-4,6-dietenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-4,5,6-trietenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-4-metilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-5-metilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-4,5,6-trimetilo; 1,3-propano sultona, 3-fluoro-1,3-propano sultona, 4-fluoro-1,3-propano sultona, 5-fluoro-1,3-propano sultona, 1,4-butano sultona, 3-fluoro-1,4-butano sultona, 4-fluoro-1,4-butano sultona, 5-fluoro-1,4-butano sultona, 6-fluoro-1,4-butano sultona y mezclas de los mismos.

En una primera subrealización, el compuesto de azufre cíclico es un sulfato cíclico seleccionado de 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatolano, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatolano-4-etenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatolano-4-etenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatolano-4,5-dietenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatolano-4,5-dietenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatolano-4,5-dimetilo; 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-4-etenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-5-etenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-4-etenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-5-etenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-4,5-dietenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-4,6-dietenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-4,5,6-trietenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-4-metilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-5-metilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-4,5-dimetilo, 2,2-dióxido de dioxatiano-4,6-dimetilo, 2,2-dióxido de dioxatiano-4,5,6-trimetilo; y mezclas de los mismos;

Más particularmente, el sulfato cíclico se puede seleccionar de 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatolano, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatolano-4-etenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatolano-4-etenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatolano-4,5-dietenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatolano-4-metilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatolano-4,5-dimetilo; y mezclas de los mismos; siendo preferiblemente 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatolano.

Como alternativa, el sulfato cíclico se puede seleccionar de 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-4-etenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-5-etenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-4-etenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-5-etenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-4,5-dietenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-4,6-dietenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-4,5,6-trietenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-4-metilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-

dioxatiano-5-metilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-4,5-dimetilo, 2,2-dióxido de dioxatiano-4,6-dimetilo, 2,2-dióxido de dioxatiano-4,5,6-trimetilo; y mezclas de los mismos; siendo preferiblemente 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano.

En una segunda subrealización, el compuesto de azufre cíclico es una sultona seleccionada de 1,3-propano sultona, 3-fluoro-1,3-propano sultona, 4-fluoro-1,3-propano sultona, 5-fluoro-1,3-propano sultona, 1,4-butano sultona, 3-fluoro-1,4-butano sultona, 4-fluoro-1,4-butano sultona, 5-fluoro-1,4-butano sultona, 6-fluoro-1,4-butano sultona y mezclas de las mismas.

Más particularmente, la sultona se puede seleccionar de 1,3-propano sultona, 3-fluoro-1,3-propano sultona, 4-fluoro-1,3-propano sultona, 5-fluoro-1,3-propano sultona y mezclas de las mismas; preferiblemente de 1,3-propano sultona y/o 3-fluoro-1,3-propano sultona; siendo más preferiblemente 1,3-propano sultona.

Como alternativa, la sultona se puede seleccionar de 1,4-butano sultona, 3-fluoro-1,4-butano sultona, 4-fluoro-1,4-butano sultona, 5-fluoro-1,4-butano sultona, 6-fluoro-1,4-butano sultona y mezclas de las mismas; preferiblemente de 1,4-butano sultona y/o 3-fluoro-1,4-butano sultona; siendo más preferiblemente 1,4-butano sultona.

Los compuestos de azufre cíclicos están disponibles comercialmente (por ejemplo, se pueden adquirir en una empresa química especializada tal como Sigma-Aldrich) o se preparan usando métodos conocidos en la técnica. Es deseable purificar el compuesto de azufre cíclico a un nivel de pureza de al menos aproximadamente el 99,0 %, por ejemplo, al menos aproximadamente el 99,9 %. La purificación se puede realizar usando métodos conocidos en la técnica.

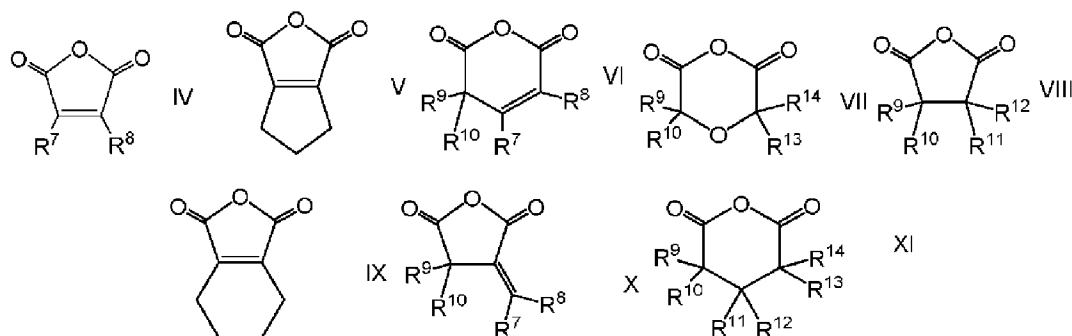
Realización 17

En una decimoséptima realización, preferiblemente según cualquiera de las **Realizaciones 1 a 16**, el compuesto de azufre cíclico está presente en la composición electrolítica en una cantidad que varía del 0,2 % al 10 %, preferiblemente del 0,3 % al 7 %, más preferiblemente del 0,4 % al 5 %, más preferiblemente del 0,5 % al 3 %, en peso con respecto a la cantidad total de la composición electrolítica.

Realización 18

En una decimooctava realización, preferiblemente según cualquiera de las **Realizaciones 1 a 17**, la composición electrolítica puede comprender ventajosamente un anhídrido de ácido carboxílico cíclico.

En una subrealización, el anhídrido de ácido carboxílico cíclico se representa por una de las fórmulas (IV) a (XI):



en donde R^7 a R^{14} es cada uno independientemente hidrógeno, flúor, un grupo alquilo C_1 a C_{10} lineal o ramificado opcionalmente sustituido con flúor, un grupo alcoxi y/o tioalquilo, un grupo alquenilo C_2 a C_{10} lineal o ramificado o un grupo arilo C_6 a C_{10} .

El grupo alcoxi puede tener de uno a diez carbonos y puede ser lineal o ramificado; los ejemplos de grupos alcoxi incluyen $-OCH_3$, $-OCH_2CH_3$ y $-OCH_2CH_2CH_3$.

El grupo tioalquilo puede tener de uno a diez carbonos y puede ser lineal o ramificado; los ejemplos de sustituyentes tioalquilo incluyen $-SCH_3$, $-SCH_2CH_3$ y $-SCH_2CH_2CH_3$.

En una subrealización, R^7 a R^{14} es cada uno independientemente hidrógeno, flúor o un grupo alquilo C_1 a C_3 , siendo preferiblemente hidrógeno.

En una subrealización, dicho al menos un anhídrido de ácido carboxílico cíclico es de la fórmula (IV) anterior.

Realización 19

En una decimonovena realización, preferiblemente según cualquiera de las **Realizaciones 1 a 18**, dicho al menos un anhídrido de ácido carboxílico cíclico se puede seleccionar de anhídrido maleico; anhídrido succínico; anhídrido glutárico; anhídrido 2,3-dimetilmaleico; anhídrido citracónico; anhídrido 1-ciclopenteno-1,2-dicarboxílico; anhídrido 2,3-difenilmaleico; anhídrido 3,4,5,6-tetrahidroftálico; 2,3-dihidro-1,4-ditiiono-[2,3-c]furan-5,7-diona; anhídrido fenilmaleico; y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, dicho al menos un anhídrido de ácido carboxílico cíclico se selecciona de anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido glutárico, anhídrido 2,3-dimetilmaleico, anhídrido citracónico, o mezclas de los mismos.

Aun preferiblemente, dicho al menos un anhídrido de ácido carboxílico cíclico es anhídrido maleico.

Los anhídridos de ácido carboxílico cíclicos se pueden adquirir en una empresa química especializada (tal como Sigma-Aldrich) o preparar usando métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, el anhídrido maleico se puede sintetizar como se describe en el documento US3907834. Es deseable purificar el anhídrido de ácido carboxílico cíclico a un nivel de pureza de al menos aproximadamente el 99,0 %, por ejemplo, al menos aproximadamente el 99,9 %. La purificación se puede realizar usando métodos conocidos en la técnica.

Realización 20

En una vigésima realización, preferiblemente según la **Realización 1 a 19**, el anhídrido de ácido carboxílico cíclico puede estar presente en la composición electrolítica en una cantidad que varía del 0,10 % al 5 %, preferiblemente del 0,15 % al 4 %, más preferiblemente del 0,20 % al 3 %, más preferiblemente del 0,25 % al 1 %, incluso más preferiblemente del 0,30 % al 0,80 %, en peso con respecto a la cantidad total de la composición electrolítica.

Realización 21

En una 21ª realización, según la **Realización 1 a 20**, $c \leq 0,02$.

Realización 22

En una 22ª realización, según cualquiera de las **Realizaciones 1 a 21**, $-0,005 \leq x \leq 0,005$.

Realización 23

En una 23ª realización, según cualquiera de las **Realizaciones 1 a 22**, $c \geq 0,002$.

Realización 24

En una 24ª realización, según cualquiera de las **Realizaciones 1 a 23**, $0,02 \leq a \leq 0,09$.

En esta **Realización 24**, el material activo positivo preferiblemente tiene una relación molar de Li:M de $1,00 \pm 0,01$, incluyendo M los siguientes elementos: Co, Ni, Mn y M".

Realización 25

En una 25ª realización, según cualquiera de las **Realizaciones 1 a 24**, la capa superficial comprende Ni.

Preferiblemente, la capa superficial de las partículas tiene una concentración de Ni que es mayor que en el núcleo de dichas partículas.

El contenido de Ni en la capa superficial es de al menos el 1 % en moles, preferiblemente de al menos el 2 % en moles, más preferiblemente de al menos el 3 % en moles, opcionalmente de al menos el 4 % en moles.

La capa superficial comprende al menos el 5 % en moles de Ni, preferiblemente al menos el 6 % en moles de Ni, más preferiblemente al menos el 7 % en moles de Ni, opcionalmente al menos el 8 % en moles de Ni o al menos el 9 % en moles de Ni.

Preferiblemente, la capa superficial comprende Mn y Ni.

Para cualquier cantidad preferida sucesiva de Mn en la capa superficial de la lista1: ≥ 1 , ≥ 2 , ≥ 3 , ≥ 4 , ≥ 5 % en moles de Mn, una cantidad preferida de Ni en la capa superficial de la lista2: ≥ 1 , ≥ 2 , ≥ 3 , ≥ 4 , ≥ 5 , ≥ 6 , ≥ 7 , ≥ 8 , ≥ 9 % en moles de Ni es aplicable, como se muestra explícitamente en la tabla a continuación:

	Lista1: Contenido de Mn (% en moles) en la capa superficial					
Lista2: Contenido de Ni (% en moles) en la capa superficial		≥1	≥2	≥3	≥4	≥5
	≥1	≥1 Mn; ≥1 Ni	≥2 Mn; ≥1 Ni	≥3 Mn; ≥1 Ni	≥4 Mn; ≥1 Ni	≥5 Mn; ≥1 Ni
	≥2	≥1 Mn; ≥2 Ni	≥2 Mn; ≥2 Ni	≥3 Mn; ≥2 Ni	≥4 Mn; ≥2 Ni	≥5 Mn; ≥2 Ni
	≥3	≥1 Mn; ≥3 Ni	≥2 Mn; ≥3 Ni	≥3 Mn; ≥3 Ni	≥4 Mn; ≥3 Ni	≥5 Mn; ≥3 Ni
	≥4	≥1 Mn; ≥4 Ni	≥2 Mn; ≥4 Ni	≥3 Mn; ≥4 Ni	≥4 Mn; ≥4 Ni	≥5 Mn; ≥4 Ni
	≥5	≥1 Mn; ≥5 Ni	≥2 Mn; ≥5 Ni	≥3 Mn; ≥5 Ni	≥4 Mn; ≥5 Ni	≥5 Mn; ≥5 Ni
	≥6	Mn; ≥6 Ni	≥2 Mn; ≥6 Ni	≥3 Mn; ≥6 Ni	≥4 Mn; ≥6 Ni	≥5 Mn; ≥6 Ni
	≥7	≥1 Mn; ≥7 Ni	≥2 Mn; ≥7 Ni	≥3 Mn; ≥7 Ni	≥4 Mn; ≥7 Ni	≥5 Mn; ≥7 Ni
	≥8	≥1 Mn; ≥8 Ni	≥2 Mn; ≥8 Ni	≥3 Mn; ≥8 Ni	≥4 Mn; ≥8 Ni	≥5 Mn; ≥8 Ni
	≥9	≥1 Mn; ≥9 Ni	≥2 Mn; ≥9 Ni	≥3 Mn; ≥9 Ni	≥4 Mn; ≥9 Ni	≥5 Mn; ≥9 Ni

El contenido de Mn y Ni en la capa superficial se determina por XPS o (S)TEM [microscopía electrónica de transmisión (de barrido)].

Realización 26

En una 26ª realización, según cualquiera de las **Realizaciones 1 a 25**, el material activo positivo puede tener partículas que tienen islas enriquecidas con Mn (o Mn y Ni) en su superficie.

Realización 27

En esta 27ª realización, según cualquiera de las **Realizaciones 1 a 23**, $a = 0$.

Realización 28

En una 28ª realización, según cualquiera de las **Realizaciones 1 a 25**, el núcleo puede comprender al menos los elementos Li, Co y oxígeno. El núcleo también puede comprender uno o más elementos adicionales que pueden ser Al o uno o más elementos del grupo que consiste en Al, Ga y B. El núcleo tiene preferiblemente una estructura cristalina estratificada (estructura hexagonal de tipo α -NaFeO₂ o estructura R-3m), donde las capas de iones de litio se sitúan entre placas de octaedro CoO₆. La superficie puede comprender además uno o más elementos del grupo que consiste en Li, Co, Al, O, Mg, Zr y Ti. La superficie puede tener una estructura de cristal estratificada y, opcionalmente, ser una mezcla de elementos del núcleo y uno o más elementos del grupo que consiste en Li, Co, Al, O, Mg, Zr, Ti. En particular, la capa superficial puede consistir en una mezcla de los elementos del núcleo y óxidos inorgánicos a base de N, en donde N es uno o más metales del grupo que consiste en Li, Mn, Ni, Co, Al, O, Mg, Zr, Ti.

Preferiblemente, el núcleo comprende una pluralidad de granos (o dominio cristalino o cristalitos o partículas primarias) que están delimitados entre sí por límites de grano o al menos un límite de grano (siendo un límite de grano una interfaz entre dos granos o cristalitos del núcleo). Por lo tanto, el núcleo puede comprender partículas secundarias que incluyen estas partículas primarias.

A continuación se describe una realización ilustrativa y no limitativa de las distribuciones de elementos distintos de Co, Li y oxígeno (tales como Ni, Mn, Al y Mg) en el material en polvo positivo:

1) Ni y Mn están enriquecidos en la capa superficial, lo que significa que:

i) La capa superficial tiene una concentración de Mn que es mayor que en el núcleo de dichas partículas; y

ii) La capa superficial tiene una concentración de Ni que es mayor que en el núcleo de dichas partículas;

Preferiblemente, la concentración de Mn en la capa superficial del material activo positivo en polvo es mayor que, preferiblemente al menos el doble de, la concentración global de Mn.

Preferiblemente, la concentración de Ni en la capa superficial del material activo positivo en polvo es superior a la concentración global de Ni.

Más preferiblemente, la concentración de Ni en el núcleo del material activo positivo en polvo es muy pequeña, ya que, por ejemplo, el nivel máximo de dopaje en el núcleo de las partículas es de aproximadamente el 0,2 % en moles.

Opcionalmente, los límites de grano entre los dominios cristalinos (partículas primarias o granos o cristalitos) en el núcleo tienen una concentración de Mn más alta que la concentración global de Mn.

Preferiblemente, los límites de grano entre los dominios cristalinos (partículas primarias o granos o cristalitas) en el núcleo tienen una concentración de Ni más alta que la concentración global de Ni.

5 La concentración global de Mn (o Ni) se mide para todo el material activo en polvo: núcleo + capa superficial, o núcleo + capa superficial y/o límites de grano.

10 2) La mayor parte del Mg está incluida en la capa superficial, y opcionalmente en los límites de grano, ya que el nivel máximo de dopaje en el núcleo es, por ejemplo, de aproximadamente el 0,2 % en moles.

3) El Al se distribuye de forma homogénea en todo el material activo en polvo (núcleo + capa superficial + límites de grano, o núcleo + capa superficial y/o límites de grano).

15 En la distribución descrita anteriormente, al menos un elemento tal como Ni, Mn, Al y Mg está presente preferiblemente en los límites de grano. Según la presente invención, cuando un elemento está incluido en un límite de grano, este elemento está presente en una superficie de al menos una de las partículas primarias de las partículas secundarias incluidas en el núcleo.

20 La distribución descrita anteriormente de elementos distintos de Co, Li y oxígeno puede lograrse mediante la aplicación de un proceso de fabricación que es un método de cocción de dos etapas para fabricar el material activo; comprendiendo dicho método de fabricación las etapas de:

25 – proporcionar una primera mezcla de un primer polvo precursor que comprende Co y M" y un primer polvo precursor que comprende Li, teniendo la primera mezcla una relación molar de Li con respecto a metal $>1,01$, siendo M" al menos uno de los elementos Al, Ga, B, Mg, Ti y Zr, preferiblemente M' = Al y Mg;

– sinterizar la primera mezcla en una atmósfera que comprende oxígeno a una temperatura T1 de al menos 900 °C, obteniendo así un compuesto de óxido a base de M" de litio enriquecido con Li,

30 – proporcionar un segundo polvo precursor que comprende Co y M', en donde M' comprende elementos de Mn y/o Ni, y

35 – mezclar el compuesto de óxido a base de M" de litio enriquecido con Li y el segundo polvo precursor que comprende Co y M', obteniendo así una segunda mezcla en donde la relación molar de Li con respecto a metal es de $1,00 \pm 0,01$, y

– sinterizar la segunda mezcla en una atmósfera que comprende oxígeno a una temperatura T2 de al menos 900 °C.

40 Por lo tanto, la capa superficial y las composiciones de los límites de grano del material activo pueden ser resultado de este proceso de fabricación por cocción en dos etapas.

Después de la primera etapa de sinterización, Al y Mg se distribuyen de forma homogénea por todo el material activo.

45 Después de la segunda etapa de sinterización, el Al no se redistribuye, lo que significa que permanecerá una distribución homogénea de Al.

50 Por lo tanto, la cocción en dos etapas puede dar como resultado que el Al se distribuya de manera homogénea en todo el material activo (núcleo + capa superficial; opcionalmente núcleo + capa superficial y/o límites de grano).

55 Sin embargo, el Mg se mueve hacia la superficie del material activo y opcionalmente en los límites de grano después de la segunda sinterización, lo que da como resultado al menos la formación de una capa de recubrimiento superficial a base de Mg (a base de óxido de Mg). Por lo tanto, después de la segunda sinterización, ha tenido lugar una migración de Mg desde el núcleo del material activo a la superficie del material activo (opcionalmente, en la capa superficial y/o en los límites de grano). Resultado de esta migración es que el Mg se incluye en la capa superficial y/o en los límites de grano del núcleo. Preferiblemente, se pueden añadir elementos de Ni y/o Mn (elementos M') antes de la segunda etapa de sinterización.

60 Si la relación molar (Li:M) de $Li/(Co+Ni+Mn+M'')$ es cercana a 1,00 (por ejemplo $1,00 \pm 0,01$) cuando se efectúa la segunda etapa de sinterización, siendo M" uno o más de los siguientes elementos: Ti, Zr, Al, Mg; en particular, siendo M" Al, todo el Ni permanece en la superficie de la partícula durante dicha segunda sinterización. Parte del Mn puede penetrar en el núcleo del material activo mientras que la mayor parte del Mn no penetra completamente. Por lo tanto, la capa superficial del material activo se enriquece a continuación con Mn.

65

La cocción en dos etapas puede dar como resultado que elementos tales como Mg y/o Ni estén presentes (enriquecidos) en la capa superficial del material activo (opcionalmente, Mg y/o Ni están en la capa superficial y/o en los límites de grano), mientras que Mn puede estar presente y distribuirse como una concentración en gradiente desde la capa superficial hasta el núcleo.

El titanio (Ti), como el Mg, está típicamente presente en la capa superficial del material activo (opcionalmente en el núcleo y en la capa superficial y/o en los límites de grano).

Preferiblemente, la capa superficial puede comprender al menos una fase. Una fase se puede definir como un subdominio de un cristalito, siendo dicho subdominio amorfo o teniendo una cristalinidad específica.

El Ti puede estar presente en una primera fase en la capa superficial y/o en los límites de grano. A modo de ejemplo, si Li:M es cercano a 1,00 durante la segunda etapa de sinterización, permite lograr una relación molar de Li:M preferida de $\pm 1,00$ dentro de dicha primera fase, lo que conduce a una mejor vida útil y a propiedades de abultamiento reducidas del material activo.

El Ti puede estar presente en una segunda fase en la capa superficial y/o en los límites de grano. A modo de ejemplo, si Li:M es $>1,00$, preferiblemente si Li:M es $>1,01$ durante la segunda etapa de sinterización, el Ti atrapa el litio adicional y forma Li_2TiO_3 que constituye parcialmente dicha segunda fase.

Un dopante que tiene un comportamiento similar al Ti y al Mg es el circonio (Zr).

El Zr, como el Mg y/o el Ti, está típicamente presente en la capa superficial del material activo (opcionalmente en el núcleo y en la capa superficial y/o en los límites de grano).

De manera similar al Ti, el Zr mejora la tasa de rendimiento y permite lograr una estequiometría de Li:M preferida dentro de una primera fase en la capa superficial y/o en los límites de grano.

El Zr puede estar presente en una segunda fase en la capa superficial y/o en los límites de grano. A modo de ejemplo, si Li:M es superior a 1,00 (preferiblemente superior a 1,01) durante el proceso de fabricación, el Zr atrapa el litio adicional durante la segunda etapa de sinterización y forma Li_2ZrO_3 y/o Li_4ZrO_4 que constituyen parcialmente dicha segunda fase.

Opcionalmente, el Zr puede formar, durante el proceso de fabricación, una tercera fase sobre la superficie de la primera y/o segunda fase en la superficie de la capa mediante reacción con otros dopantes como Mg. A modo de ejemplo, se pueden obtener fases de óxido de Li-Zr-Mg.

Realización 29

La presente invención también puede referirse a una celda de batería secundaria de litio con electrolito líquido que puede tener un voltaje de operación superior o igual a 4,4 V y preferiblemente inferior o igual a 4,5 V, comprendiendo dicha celda de batería secundaria de litio con electrolito líquido:

— un electrodo positivo (o cátodo) que incluye un material activo positivo en polvo (es decir, un material activo en forma de polvo) representado por la siguiente fórmula química:

$\text{Li}_{1-x}(\text{Co}_{1-a-b-c}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}''_c)_{1+x}\text{O}_2$, con $-0,005 \leq x \leq 0,005$, $0,02 \leq a \leq 0,09$, $0,01 \leq b \leq 0,05$ y $0,002 \leq c \leq 0,02$, en donde M'' es uno o más metales del grupo que consiste en Al, Mg, Ti y Zr; y

— una composición electrolítica como se define en cualquiera de las **Realizaciones 1 a 20**.

En esta 29ª realización, el material activo positivo en polvo puede comprender partículas que tienen un núcleo y una capa superficial sobre las mismas, teniendo dicha capa superficial una concentración de Mn que es mayor que en el núcleo de dichas partículas.

Preferiblemente, la capa superficial comprende Ni además de Mn. Además, la capa superficial puede tener una concentración de Ni que es mayor que en el núcleo de dichas partículas.

Más preferiblemente, el material activo positivo puede tener partículas que tienen islas enriquecidas con Mn (o Mn y Ni) en su superficie.

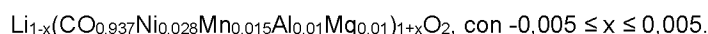
Para cualquier cantidad preferida sucesiva de Mn en la capa superficial de la lista3: ≥ 1 , ≥ 2 , ≥ 3 , ≥ 4 , ≥ 5 % en moles de Mn, una cantidad preferida de Ni en la capa superficial de la lista4: ≥ 1 , ≥ 2 , ≥ 3 , ≥ 4 , ≥ 5 , ≥ 6 , ≥ 7 , ≥ 8 , ≥ 9 % en moles de Ni es aplicable, como se muestra explícitamente en la tabla a continuación:

Lista3: Contenido de Mn (% en moles) en la capa superficial						
Lista4: Contenido de Ni (% en moles) en la capa superficial		≥1	≥2	≥3	≥4	≥5
	≥1	≥1 Mn; ≥1 Ni	≥2 Mn; ≥1 Ni	≥3 Mn; ≥1 Ni	≥4 Mn; ≥1 Ni	≥5 Mn; ≥1 Ni
	≥2	≥1 Mn; ≥2 Ni	≥2 Mn; ≥2 Ni	≥3 Mn; ≥2 Ni	≥4 Mn; ≥2 Ni	≥5 Mn; ≥2 Ni
	≥3	≥1 Mn; ≥3 Ni	≥2 Mn; ≥3 Ni	≥3 Mn; ≥3 Ni	≥4 Mn; ≥3 Ni	≥5 Mn; ≥3 Ni
	≥4	≥1 Mn; ≥4 Ni	≥2 Mn; ≥4 Ni	≥3 Mn; ≥4 Ni	≥4 Mn; ≥4 Ni	≥5 Mn; ≥4 Ni
	≥5	≥1 Mn; ≥5 Ni	≥2 Mn; ≥5 Ni	≥3 Mn; ≥5 Ni	≥4 Mn; ≥5 Ni	≥5 Mn; ≥5 Ni
	≥6	Mn; ≥6 Ni	≥2 Mn; ≥6 Ni	≥3 Mn; ≥6 Ni	≥4 Mn; ≥6 Ni	≥5 Mn; ≥6 Ni
	≥7	≥1 Mn; ≥7 Ni	≥2 Mn; ≥7 Ni	≥3 Mn; ≥7 Ni	≥4 Mn; ≥7 Ni	≥5 Mn; ≥7 Ni
	≥8	≥1 Mn; ≥8 Ni	≥2 Mn; ≥8 Ni	≥3 Mn; ≥8 Ni	≥4 Mn; ≥8 Ni	≥5 Mn; ≥8 Ni
	≥9	≥1 Mn; ≥9 Ni	≥2 Mn; ≥9 Ni	≥3 Mn; ≥9 Ni	≥4 Mn; ≥9 Ni	≥5 Mn; ≥9 Ni

El contenido de Mn y Ni en la capa superficial se determina por XPS o (S)TEM [microscopía electrónica de transmisión (de barrido)].

Realización 30

En esta 30ª realización, según la **Realización 29**, el material activo positivo en polvo se representa por la siguiente fórmula química:



Realización 31

La presente invención también puede incluir un dispositivo, preferiblemente un dispositivo eléctrico, que comprende la celda de batería secundaria de litio con electrolito líquido según la invención, preferiblemente según cualquiera de las **Realizaciones 1 a 30** anteriores.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 representa la *capacidad de descarga relativa B* (en %) durante una prueba de vida útil realizada a 25 °C y 4,45 V, en donde las variables son composiciones de material de electrodo positivo y electrolitos.

La figura 2 representa la *capacidad de descarga relativa* durante una prueba de vida útil realizada a 45 °C y 4,45 V, en donde las variables son composiciones de material de electrodo positivo y electrolitos.

La figura 3 representa la *capacidad de descarga relativa* durante una prueba de vida útil efectuada a 45 °C y 4,45 V, en donde una variable son electrolitos.

En las figuras 1, 2 y 3, **A** es el número # de ciclos.

La figura 4 representa la distribución de elementos en una capa superficial de una partícula LCO CAT1, en donde el eje x es la distancia desde la superficie más externa y el eje y es la concentración de elemento con respecto a la relación molar de Co.

Descripción detallada

En los dibujos y la siguiente descripción detallada, las realizaciones preferidas se describen en detalle para permitir la práctica de la invención. Aunque la invención se describe con referencia a estas realizaciones preferidas específicas, se entenderá que la invención no se limita a estas realizaciones preferidas.

En la presente descripción detallada, se demuestra en los ejemplos proporcionados a continuación que la combinación de un LCO dopado con Mn con la composición electrolítica como se especifica en la invención en una batería basada en electrolito líquido produce un efecto sinérgico sorprendente, que conduce a las siguientes propiedades:

1) La vida útil de la batería que usa el LCO dopado con Mn a temperatura ambiente o a temperaturas más altas (es decir, al menos a 40 °C, por ejemplo a 45 °C) se mejora significativamente a alto voltaje si se usa el electrolito correspondiente en la batería. En particular, se demuestra que el electrolito, que contiene cantidades particularmente altas de éster de ácido carboxílico acíclico fluorado y cantidades bajas de carbonato cíclico no fluorado, muestra una vida útil ventajosamente larga a alta temperatura; y

2) La batería secundaria de litio según la invención tiene propiedades de seguridad notables a alto voltaje y altas temperaturas.

Este efecto sinérgico permite un uso seguro de tal batería a voltajes altos (es decir, a voltajes $\geq 4,4$ V, por ejemplo, a un voltaje de 4,45 V).

En el marco de la presente invención, el LCO dopado con Mn según la invención se caracteriza por la fórmula $\text{Li}_{1-x}(\text{Co}_{1-a-b-c}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}''_c)_{1+x}\text{O}_2$, con $-0,01 \leq x \leq 0,01$, $0,00 \leq a \leq 0,09$, $0,01 \leq b \leq 0,05$ y $0,00 \leq c \leq 0,03$, en donde M'' es uno o más metales del grupo que consiste en Al, Mg, Ti y Zr.

La composición electrolítica comprende:

- a) del 5,0 % al 17,0 % de un carbonato cíclico no fluorado, y del 0,5 % al 10,0 % de un carbonato cíclico fluorado,
- b) del 70,0 % al 95,0 % de un éster de ácido carboxílico acíclico fluorado,
- c) al menos una sal electrolítica,
- d) del 0,1 % al 5 % de un compuesto de litio y boro,
- e) del 0,2 % al 10 % de un compuesto de azufre cíclico, y
- f) opcionalmente, al menos un anhídrido de ácido carboxílico cíclico,

expresándose todos los porcentajes en peso con respecto al peso total de la composición electrolítica.

Según una realización particular de la presente invención, la composición electrolítica comprende al menos una, al menos dos o cualquier combinación de las siguientes características (expresándose todos los porcentajes en peso con respecto al peso total de la composición electrolítica):

- del 5,0 % al 17,0 % de un carbonato cíclico no fluorado seleccionado de carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de vinil etileno y mezclas de los mismos;
- del 0,5 % al 10 %, preferiblemente del 2 % al 10 %, más preferiblemente del 3 % al 10 % de 4-fluoro-1,3-dioxolan-2-ona;
- del 70,0 % al 95,0 % de un éster de ácido carboxílico acíclico fluorado seleccionado de acetato de 2,2-difluoroetilo, propionato de 2,2-difluoroetilo, acetato de 2,2,2-trifluoroetilo, formiato de 2,2-difluoroetilo y mezclas de los mismos;
- del 5,0 % al 20,0 %, preferiblemente del 9 % al 16 %, más preferiblemente del 11 % al 16 %, de una sal electrolítica seleccionada de hexafluorofosfato de litio, bis(fluorosulfonyl)imida de litio, bis(trifluorometanosulfonyl)imida de litio y mezclas de los mismos;
- del 0,10 % al 5,0 %, preferiblemente del 0,40 % al 2,0 %, más preferiblemente del 0,50 % al 1,0 % de bis(oxalato)borato de litio;
- del 0,2 % al 10 %, preferiblemente del 0,4 % al 5 %, más preferiblemente del 0,5 % al 3 % de un compuesto de azufre cíclico seleccionado de 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatolano, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano, 1,3-propano sulfona y mezclas de los mismos;
- del 0,10 % al 5 %, preferiblemente del 0,25 % al 1 %, más preferiblemente del 0,30 % al 0,80 % de un anhídrido de ácido carboxílico cíclico seleccionado de anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido glutárico, anhídrido 2,3-dimetilmaleico, anhídrido citracónico y mezclas de los mismos.

La divulgación de todas las solicitudes de patente y publicaciones citadas en el presente documento se incorporan por referencia en la medida en que proporcionen detalles de ejemplo, de procedimiento u otros detalles complementarios a los expuestos en el presente documento. Si la divulgación de cualquiera de las patentes, solicitudes de patente y publicaciones que se incorporan en el presente documento por referencia entra en conflicto con la presente memoria descriptiva en la medida en que pueda hacer que un término no sea claro, la presente especificación tendrá prioridad.

La invención se ilustra además mediante los siguientes ejemplos:

Descripción de preparaciones de celdas completas

Se preparan baterías tipo bolsa de 200 mAh o 1600 mAh de la siguiente manera: el polvo de material de electrodo positivo, Super-P (Super-P Li disponible comercialmente de Timcal), y grafito (KS-6 disponible comercialmente de Timcal) como agentes conductores de electrodo positivo y fluoruro de polivinilideno (PVdF 1700 disponible comercialmente de Kureha) como aglutinante de electrodo positivo se añaden a NMP (N-metil-2-pirrolidona) como medio de dispersión. La relación en masa del polvo de material de electrodo positivo, el agente conductor y el aglutinante se establece en 96/2/2. Posteriormente, la mezcla se amasa para preparar una suspensión de mezcla de electrodo positivo. La suspensión de mezcla de electrodo positivo resultante se aplica a continuación a ambos lados de un colector de corriente de electrodo positivo, hecho de una lámina de aluminio de 12 µm de grosor para baterías tipo bolsa de 200 mAh y de una lámina de aluminio de 20 µm de grosor para baterías tipo bolsa de 1600 mAh. El peso de carga del material activo de electrodo positivo es de aproximadamente 13~15 mg/cm². A continuación, el electrodo se seca y se calandra usando una presión de 120 kgf. La densidad típica del electrodo es de 4 g/cm³. Además, una placa de aluminio que sirve como pestaña del colector de corriente de electrodo positivo se suelda por arco a una porción final del electrodo positivo.

Se usan electrodos negativos disponibles comercialmente. En resumen, se aplica una mezcla de grafito, CMC (carboximetilcelulosa sódica) y SBR (estireno-butadieno-caucho), en una relación en masa de 96/2/2, a ambos lados de una lámina de cobre. Una placa de níquel que sirve como pestaña colectora de corriente de electrodo negativo se suelda por arco a una porción final del electrodo negativo.

Una lámina del electrodo positivo, una lámina del electrodo negativo y una lámina de un separador convencional (por ejemplo, un separador revestido de cerámica con un grosor de 20 µm y que tiene una porosidad superior o igual al 50 % e inferior o igual al 70 %; preferiblemente del 60 %) interpuesta entre ellas se enrollan en espiral usando una varilla de núcleo de bobinado para obtener un conjunto de electrodos enrollados en espiral. A continuación, el conjunto de electrodos enrollados y el electrolito se colocan en una bolsa laminada de aluminio en una habitación seca al aire con un punto de rocío de -50 °C, de modo que se prepara una batería secundaria de litio de tipo bolsa plana. La capacidad de diseño de la batería secundaria es de aproximadamente 200 mAh o 1600 mAh cuando se carga a 4,45 V.

La solución de electrolito no acuoso se impregna durante 8 horas a temperatura ambiente. La batería se carga previamente al 15 % de su capacidad teórica y se deja envejecer durante 1 día a temperatura ambiente. A continuación, la batería se desgasifica y se sella la bolsa de aluminio. La batería se prepara para su uso de la siguiente manera: La batería se carga usando una corriente de 0,25 C (con 1C = 200 mAh o 1600 mAh) en modo CC (corriente constante) hasta 4,45 V y, a continuación, en modo CV (voltaje constante) hasta alcanzar una corriente de corte de C/20. A continuación, la batería se descarga en modo CC a una tasa de 0,5C hasta un voltaje de corte de 3,0 V.

Descripción de los métodos de prueba

A) Prueba de vida útil

Las baterías tipo bolsa preparadas mediante el método de preparación anterior se cargan y se descargan varias veces en las siguientes condiciones, tanto a 25 °C como a 45 °C, para determinar su rendimiento del ciclo de carga-descarga:

- La carga se realiza en modo CC a una tasa de 1C hasta 4,45 V, a continuación en modo CV hasta que se alcanza C/20,
- A continuación, la celda se pone en reposo durante 10 minutos,
- La descarga se realiza en modo CC a una tasa de 1C hasta 3,0 V,
- A continuación, la celda se pone en reposo durante 10 minutos,
- Los ciclos de carga-descarga continúan hasta que la batería alcanza el 80 % de su capacidad retenida.

La primera eficiencia es la relación entre la primera capacidad de descarga y la primera capacidad de carga. Este primer valor de irreversibilidad da una indicación sobre el acondicionamiento correcto de la batería.

La capacidad retenida en los diferentes ciclos se calcula como la relación entre la capacidad de descarga obtenida en el número de ciclo y el ciclo 2.

La resistencia interna o resistencia de corriente continua (DCR, por sus siglas en inglés) se mide mediante pruebas de pulso adecuadas de la batería. La DCR se mide mediante pruebas de pulso adecuadas de la batería. La medición de la DCR se describe, por ejemplo, en el “Appendix G, H, I (página 2) and J of the USABC Electric Vehicle Battery Test Procedures” que se pueden encontrar, por ejemplo, en <http://www.uscar.org>. USABC significa “US advanced battery consortium” y USCAR significa “United States Council for Automotive Research”.

En los ejemplos de la Tabla 1 a continuación, la vida útil es el número de ciclos al 90 % de la capacidad relativa cuando se mide a 25 °C. La vida útil medida a 45 °C es el número de ciclos necesarios para alcanzar al menos el 80 % de la capacidad relativa.

5 B) Prueba de abultamiento

10 Las baterías tipo bolsa preparadas mediante el método de preparación anterior se cargan completamente hasta 4,45 V y se insertan en un horno que se calienta a 90 °C, y a continuación se dejan allí durante 4 horas. A 90 °C, el cátodo cargado reacciona con el electrolito y crea gas. El gas desprendido crea abultamiento. El cambio de grosor ((grosor después del almacenamiento antes del almacenamiento)/grosor antes del almacenamiento) se mide después de 4 horas. Los resultados de las pruebas de abultamiento se proporcionan en la Tabla 3.

C) Almacenamiento a alta temperatura

15 Las baterías tipo bolsa preparadas mediante el método de preparación anterior se cargan completamente hasta 4,45 V y a continuación se almacenan a 60 °C durante 2 semanas. A continuación, las celdas se ponen en descarga a 1C a temperatura ambiente para medir la capacidad retenida (o residual) ((capacidad después del almacenamiento - capacidad antes del almacenamiento)/capacidad antes del almacenamiento). Un ciclo completo a 1C (con CV) permite medir la capacidad recuperada ((capacidad después del almacenamiento-capacidad antes del almacenamiento)/capacidad antes del almacenamiento). Los resultados del almacenamiento a alta temperatura se proporcionan en la Tabla 2.

D) Análisis por EDS

25 Para medir el contenido de elementos incluidos en la capa superficial y el material del núcleo, respectivamente, de una partícula de LCO, se realiza un análisis por EDS (espectroscopia de rayos X por dispersión de energía) usando un equipo JEOL JSM 7100F SEM con un sensor X-MaxN EDS de 50 mm² de Oxford después de una preparación de la sección transversal. La sección transversal de una partícula de LCO se prepara con el uso de un instrumento pulidor de sección transversal (CP) de haz de iones, que es un JEOL (IB-0920CP). El instrumento usa gas argón como fuente de haz. El polvo de LCO se mezcla con una resina y un endurecedor, a continuación, la mezcla se calienta durante 30 10 minutos en una placa calefactora. Después del calentamiento, se coloca en el instrumento de haz de iones para cortarlo y se ajustan los parámetros con un voltaje de 6,5 kV durante 3 horas.

E) Análisis por ICP

35 El contenido de cada elemento en los materiales de electrodo positivo se mide con el método de plasma acoplado inductivamente (ICP, por sus siglas en inglés) usando un Agilent ICP 720-ES. Se disuelven 2 g de muestra de polvo precursor en 10 ml de ácido clorhídrico de alta pureza en un matraz Erlenmeyer. El matraz se puede cubrir con vidrio y calentar en una placa calefactora para la disolución completa del precursor. Después de enfriarse a temperatura ambiente, la solución se traslada a un matraz aforado de 100 ml que se ha aclarado previamente 3~4 veces usando agua destilada (DI). Posteriormente, el matraz aforado se llena con agua DI hasta la marca de 100 ml, seguido de una 40 homogeneización completa. Se extraen 5 ml de solución con una pipeta de 5 ml y se transfieren a un matraz aforado de 50 ml para una segunda dilución, donde el matraz aforado se llena con ácido clorhídrico al 10 % hasta la marca de 50 ml y a continuación se homogeneiza. Por último, esta solución de 50 ml se usa para la medición por ICP.

F) Análisis por TEM-EDS

50 Se prepara una muestra de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) mediante un haz de iones enfocado (FIB, por sus siglas en inglés) usando un FIB Helios 450HP. Se carga un polvo de LCO en un portamuestras de FIB con cinta de carbono incrustada. La sección transversal delgada de una partícula de LCO seleccionada se prepara en el FIB y la partícula cortada se carga en un portamuestras de TEM.

55 El análisis por TEM-EDS de la partícula de LCO cortada se mide usando un TEM JEM-ARM300F Grand ARM. El portamuestras de TEM, preparado por el equipo FIB, se transporta a la TEM. La distribución de elementos en la capa superficial de una partícula de LCO se mide mediante TEM-EDS.

Resultados

Parte I: Ejemplos 1 y Contraejemplos 1 a 3

60 El Ejemplo 1 y los Contraejemplos 1 a 3 se refieren a baterías tipo bolsa de 200 mAh preparadas a partir de LCO dopado con Mn CAT1 y diferentes electrolitos (EL1 y EL2).

65 En esta Parte I de los resultados, se demuestra que una batería tipo bolsa que comprende la combinación del material de cátodo de LCO y una composición electrolítica que comprende:

- a) un carbonato cíclico no fluorado (por ejemplo, PC), y un carbonato cíclico fluorado (por ejemplo, FEC),
- b) un éster de ácido carboxílico acíclico fluorado (por ejemplo, DFEA),
- 5 c) al menos una sal electrolítica (por ejemplo, LiPF_6),
- d) un compuesto de litio y boro (por ejemplo, LIBOB), y
- 10 e) un compuesto de azufre cíclico (por ejemplo, Esa),

tiene propiedades de seguridad notables a alto voltaje y altas temperaturas, ya que es propensa a un abultamiento limitado, como se expresa por un cambio de grosor $<35\%$ en condiciones de almacenamiento a alta temperatura (véase la Tabla 3 a continuación).

15 Aparte de las notables propiedades de seguridad, la combinación ilustrada en el EJ. 1 conserva buenas propiedades electroquímicas.

Ejemplo 1 (EJ. 1)

20 Se prepara un LCO dopado con Mn CAT1 según el proceso descrito a continuación.

Un precursor de cobalto Co_3O_4 , cuyo tamaño de partícula promedio (medido usando un Malvern Mastersizer 3000 con accesorio de dispersión húmeda Hydro MV después de dispersar el polvo en un medio acuoso) es de aproximadamente $2,8\ \mu\text{m}$, se mezcla con un precursor de litio tal como Li_2CO_3 , y MgO y Al_2O_3 como dopantes en una
25 mezcladora industrial típica para preparar la “Mezcla 1”, en donde la relación molar entre el Li y el Co (Li/Co) es de 1,05 a 1,10, Mg/Co es de 0,01, y Al/Co es de 0,01. La Mezcla 1 en bandejas de cerámica se cuece a una temperatura de $900\ ^\circ\text{C}$ a $1100\ ^\circ\text{C}$ durante 5 a 15 horas en un horno. El primer polvo sinterizado se desaglomera y se tamiza mediante un equipo de molienda y una herramienta de tamizado para preparar un LCO intermedio dopado denominado “LCO-1”. La relación de Li/Co de LCO-1 a partir del análisis por ICP es de 1,068. El LCO-1 se mezcla con un hidróxido metálico mixto ($\text{M}'(\text{OH})_2$, $\text{M}' = \text{Ni}_{0,55}\text{Mn}_{0,30}\text{Co}_{0,15}$) cuyo tamaño de partícula promedio (medido usando un Malvern
30 Mastersizer 3000 con accesorio de dispersión húmeda Hydro MV después de dispersar el polvo en un medio acuoso) es de aproximadamente $3\ \mu\text{m}$ mediante una mezcladora industrial típica para preparar la “Mezcla 2”, en donde la cantidad de $\text{M}'(\text{OH})_2$ es del 5 % en moles en comparación con el cobalto en LCO-1 ($\text{M}'/\text{Co}_{\text{LCO-1}} = 0,05$). El $\text{M}'(\text{OH})_2$ se prepara mediante una tecnología de coprecipitación típica. La Mezcla 2 en bandejas de cerámica se cuece a una
35 temperatura de $900\ ^\circ\text{C}$ a $1100\ ^\circ\text{C}$ durante 5 a 15 horas en un horno. El segundo polvo sinterizado se desaglomera y se tamiza mediante un equipo de molienda y una herramienta de tamizado para preparar un LCO dopado con Mn final denominado “CAT1” (LiM_1O_2 , en donde $\text{M}_1 = \text{Co}_{0,937}\text{Ni}_{0,028}\text{Mn}_{0,015}\text{Al}_{0,01}\text{Mg}_{0,01}$). En el CAT1, la relación de Li: M_1 puede ser igual a $(1-x):(1+x)$, en donde $-0,005 \leq x \leq 0$ o $0 \leq x \leq 0,005$.

40 Se prepara una composición electrolítica EL1 combinando acetato de 2,2-difluoroetilo (DFEA, Solvay), carbonato de monofluoroetileno (FEC, Enchem), carbonato de propileno (PC, Enchem) en una relación en peso de 75:4:21 en una caja seca purgada con argón gaseoso.

Se combinan 85,78 g de la mezcla descrita anteriormente con 11,37 g de hexafluorofosfato de litio (LiPF_6 , Enchem),
45 0,85 g de bis(oxalato)borato de litio (LIBOB, Enchem), 1,50 g de 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatolano (ESa, Enchem) y 0,50 g de anhídrido maleico (MA, Enchem). El material se agita suavemente para disolver los componentes y preparar la formulación final.

Se preparan baterías tipo bolsa de 200 mAh mediante el método de preparación descrito en “Descripción de preparaciones de celdas completas” con los siguientes detalles:

- i) Se usa LCO dopado con Mn CAT1 como material de electrodo positivo; y
- 55 ii) se usa la composición electrolítica EL1.

Las condiciones de preparación se describen en la Tabla 1.

Estas baterías se prueban mediante los métodos de prueba descritos en “Descripción de los métodos de prueba” a diferentes temperaturas de prueba.

60 Contraejemplo 1 (CEJ. 1)

Se prepara un electrolito EL2 según el siguiente proceso. La sal de hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) se disuelve a una concentración de 1,2 mol/l en un disolvente mixto de EC (carbonato de etileno) y DEC (carbonato de dietilo) en una
65 relación en volumen de 1:2 con el 2 % en vol de VC (carbonato de vinileno).

ES 3 021 532 T3

Se preparan baterías tipo bolsa de 200 mAh mediante el método de preparación descrito en “Descripción de preparaciones de celdas completas” con los siguientes detalles:

- i) Se usa LCO dopado con Mn CAT1 como material de electrodo positivo; y
- ii) se usa el electrolito EL2.

Contraejemplo 2 (CEJ. 2)

Se prepara un LCO dopado sin Mn CAT2 según el siguiente proceso:

Un precursor de cobalto Co_3O_4 , cuyo tamaño de partícula promedio (medido usando un Malvern Mastersizer 3000 con accesorio de dispersión húmeda Hydro MV después de dispersar el polvo en un medio acuoso) es de aproximadamente $2,8 \mu\text{m}$, se mezcla con un precursor de litio tal como Li_2CO_3 , y MgO y TiO_2 como dopantes en una mezcladora industrial típica para preparar la “Mezcla C1”, en donde la relación molar entre el Li y el Co (Li/Co) es de 1,04 a 1,10, Mg/Co es de 0,0025, y Ti/Co es de 0,0008. La Mezcla C1 en bandejas de cerámica se cuece a una temperatura de 900°C a 1100°C durante 5 a 15 horas en un horno. El primer polvo sinterizado se desaglomera y se tamiza mediante un equipo de molienda y una herramienta de tamizado para preparar un LCO intermedio dopado denominado “LCO-C1”. La relación de Li/Co de LCO-C1 a partir del análisis por ICP es de 1,054. El LCO-C1 se mezcla con Li_2CO_3 , Co_3O_4 , MgO , TiO_2 y Al_2O_3 mediante una mezcla industrial típica para preparar la “Mezcla C2”, en donde se añaden el 13 % en moles de Co en comparación con el cobalto en LCO-C1, las relaciones diana de Li/Co, Mg/Co, Ti/Co, Al/Co son de 0,99 a 1,01, 0,01, 0,0028 y 0,01, respectivamente. La Mezcla C2 en bandejas de cerámica se cuece a una temperatura de 900°C a 1100°C durante 5 a 10 horas en un horno. El segundo polvo sinterizado se desaglomera y se tamiza mediante un equipo de molienda y una herramienta de tamizado para preparar un LCO dopado sin Mn final denominado “CAT2” (LiM_2O_2 , en donde $\text{M}_2 = \text{Co}_{0,9772}\text{Al}_{0,01}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{0,0028}$). En el CAT2, la relación de Li:M2 puede ser igual a $(1-x):(1+x)$, en donde $-0,005 \leq x \leq 0$ o $0 \leq x \leq 0,005$.

Se preparan baterías tipo bolsa de 200 mAh mediante el método de preparación descrito en “Descripción de preparaciones de celdas completas” con los siguientes detalles:

- i) Se usa LCO sin Mn dopado con Al CAT2 como material de electrodo positivo; y
- ii) se usa la composición electrolítica EL1.

Contraejemplo 3 (CEJ. 3)

Se preparan baterías tipo bolsa de 200 mAh mediante el método de preparación descrito en “Descripción de preparaciones de celdas completas” con los siguientes detalles:

- i) Se usa LCO sin Mn dopado con Al CAT2 como material de electrodo positivo; y
- ii) se usa la composición electrolítica EL2.

La Tabla 1 muestra que los mejores rendimientos en términos de vida útil se obtienen para la combinación de CAT1 con EL1, lo que permite alcanzar un alto nivel de rendimiento.

La Tabla 1 también muestra la evolución de la DCR a 25°C y 45°C . Los datos de DCR están en línea con la vida útil de las celdas: los valores de DCR más bajos indican una degradación menor de la batería (por lo tanto, una vida útil mejorada).

Además, la capacidad retenida/recuperada con el par CAT1/EL1 es drásticamente mejor que las otras combinaciones (véase la Tabla 2).

La Tabla 3 muestra los datos de abultamiento de los diferentes ejemplos y confirma de nuevo el efecto positivo del par CAT1/EL1. Siempre que las pruebas de almacenamiento a alta temperatura se realicen a 60°C y la prueba de abultamiento se efectúe a 90°C , los resultados representados en la Tabla 3 demuestran que el electrolito EL1 permanece estable y no se degrada a 60°C . El EL2, por el contrario, no es estable a 60°C y reacciona con todos los grados ensayados. Esto demuestra claramente que el EL1, cuando se combina con CAT1, tiene la ventana de estabilidad más amplia a 60°C .

A partir de los datos del EJ. 1 proporcionados en las Tablas 1 a 3; resulta evidente que la combinación de EL1 y CAT1 en una celda de batería secundaria permite lograr altas densidades de energía, al tiempo que limita la DCR y el abultamiento cuando funciona a altos voltajes.

Parte II: Ejemplos 2 y 3 y Contraejemplos 4 y 5

Ejemplo 2 (EJ. 2)

Se preparan baterías tipo bolsa de 1600 mAh mediante el método de preparación descrito en “Descripción de preparaciones de celdas completas” con los siguientes detalles:

- i) Se usa LCO dopado con Mn CAT1 como material de electrodo positivo; y
- ii) se usa la composición electrolítica EL1.

El Ejemplo 3 y los Contraejemplos 4 y 5 se refieren a baterías tipo bolsa de 1600 mAh preparadas a partir de LCO dopado con Mn CAT1 y diferentes electrolitos preparados mediante una simple mezcla de sus ingredientes usando un agitador magnético: los ingredientes se añaden uno a uno en un recipiente alojado en una caja seca purgada con argón gaseoso, empezando por los disolventes, a continuación la sal electrolítica y después los aditivos. La mezcla se agita suavemente hasta que la composición se vuelve transparente. El contenido de cada composición presente en el Ejemplo 3 y en los Contraejemplos 4 y 5 se indica en la Tabla 4 a continuación. Se usan los siguientes ingredientes, suministrados por las empresas especificadas.

* LiPF₆: Hexafluorofosfato de litio (Enchem)

* FEC: Carbonato de monofluoroetileno (Enchem)

* PC: Carbonato de propileno (Enchem)

* DFEA: Acetato de 2,2-difluoroetilo (Solvay)

* LiBOB: bis(oxalato)borato de litio (Enchem)

* ESa: 2,2-Dióxido de 1,3,2-dioxatolano (Enchem)

* MA: Anhídrido maleico (Enchem)

* PES: 2,2-Dióxido de 1,3,2-dioxatiano (Enchem)

Ejemplo 3 (EJ. 3)

Se preparan baterías tipo bolsa de 1600 mAh mediante el método de preparación descrito en “Descripción de preparaciones de celdas completas” con los siguientes detalles:

- i) Se usa LCO dopado con Mn CAT1 como material de electrodo positivo; y
- ii) se usa el electrolito EL3.

Contraejemplo 4 (CEJ. 4)

Se preparan baterías tipo bolsa de 1600 mAh mediante el método de preparación descrito en “Descripción de preparaciones de celdas completas” con los siguientes detalles:

- i) Se usa LCO dopado con Mn CAT1 como material de electrodo positivo; y
- ii) se usa el electrolito EL4.

Contraejemplo 5 (CEJ. 5)

Se preparan baterías tipo bolsa de 1600 mAh mediante el método de preparación descrito en “Descripción de preparaciones de celdas completas” con los siguientes detalles:

- i) Se usa LCO dopado con Mn CAT1 como material de electrodo positivo; y
- ii) se usa el electrolito EL5.

En esta Parte II de los resultados, se demuestra que seleccionando: i) la cantidad de éster de ácido carboxílico acíclico fluorado en un primer intervalo del 70 % al 95 % (en peso con respecto al peso total de la composición electrolítica) y ii) la cantidad de carbonato cíclico no fluorado en un segundo intervalo del 0,5 % al 10,0 % (en peso con respecto al peso total de la composición electrolítica), y por lo tanto obteniendo una composición como EL3, la vida útil de una batería que comprende la combinación y el material de LCO y la composición electrolítica se extiende significativamente a una temperatura alta. De hecho, esto se confirma mediante los resultados proporcionados en la

ES 3 021 532 T3

Tabla 1 en donde se dan ciclos al 80 % de la capacidad relativa (medida a 45 °C) para celdas tipo bolsa de 1600 mAh basadas en el EJ. 2 (CAT1-EL1) y el EJ. 3 (CAT1-EL3).

Particularmente, la combinación del material de cátodo de LCO y el electrolito permite diseñar baterías con un bajo abultamiento, con un cambio de grosor medido a un máximo del 5 % para la combinación de CAT1 con EL3 en una celda tipo bolsa de 1600 mAh.

Tabla 1. Vida útil

Ejemplo	Material de electrodo positivo	Electrolito	Tipo de celda completa (tamaño)	Ciclos al 90 % de la capacidad relativa (25 °C)	Aumento de la DCR después de 500 ciclos (25 °C)	Ciclos al 80 % de la capacidad relativa (45 °C)	Aumento de la DCR después de 200 ciclos (45 °C)
EJ. 1	CAT1	EL1	200 mAh	1000	101 %	550	110 %
CEJ. 1	CAT1	EL2	200 mAh	400	120 %	160	120 %
CEJ. 2	CAT2	EL1	200 mAh	360	104 %	100	111 %*
CEJ. 3	CAT2	EL2	200 mAh	280	122 %	70	124 %*
EJ. 2	CAT1	EL1	1600 mAh	-	-	429	103 %
EJ. 3	CAT1	EL3	1600 mAh	-	-	504	106 %
CEJ. 4	CAT1	EL4	1600 mAh	-	-	379	108 %
CEJ. 5	CAT1	EL5	1600 mAh	-	-	310	116 %

* DCR medida después de 50 ciclos únicamente.

Tabla 2. Resultados de almacenamiento a alta temperatura

Ejemplo	Material de electrodo positivo	Electrolito	Tipo de celda completa (tamaño)	Capacidad retenida (%)	Capacidad recuperada (%)
EJ. 1	CAT1	EL1	200 mAh	62	83
CEJ. 1	CAT1	EL2	200 mAh	12	18
CEJ. 2	CAT2	EL1	200 mAh	24	66
CEJ. 3	CAT2	EL2	200 mAh	21	63

Tabla 3. Resultados de la prueba de abultamiento

Ejemplo	Material de electrodo positivo	Electrolito	Tipo de celda completa (tamaño)	Cambio de grosor (%)
EJ. 1	CAT1	EL1	200 mAh	27
CEJ. 1	CAT1	EL2	200 mAh	27
CEJ. 2	CAT2	EL1	200 mAh	185
CEJ. 3	CAT2	EL2	200 mAh	206
EJ. 2	CAT1	EL1	1600 mAh	17
EJ. 3	CAT1	EL3	1600 mAh	5

Tabla 4. Composiciones de EL3, EL4 y EL5 en comparación con las composiciones de EL1 y 2

N.º	Sal (% en peso) ¹	Disolvente (% en peso) ¹	Aditivos (% en peso) ¹
EL1	LiPF ₆ (11,37 %)	FEC (3,43 %) PC (18,01 %) DFEA (64,34 %)	LIBOB (0,85 %) ESa (1,5 %) MA (0,5 %)
EL2	LiPF ₆ (15 %)	EC (28 %) DEC (55 %) VC (2 %)	-
EL3	LiPF ₆ (11,19 %)	FEC (3,38 %) <u>PC (8,45 %)</u> <u>DFEA (72,63 %)</u>	LIBOB (0,85 %) ESa (3,0 %) MA (0,5 %)
EL4	LiPF ₆ (11,19 %)	FEC (3,38 %) PC (17,74 %) DFEA (63,34 %)	LIBOB (0,85 %) ESa (3,0 %) MA (0,5 %)
EL5	LiPF ₆ (11,19 %)	FEC (3,38 %) PC (17,74 %) DFEA (63,34 %)	LIBOB (0,85 %) PES (3,0 %) MA (0,5 %)

¹expresado en porcentaje en peso con respecto al peso total de la composición

Ejemplos explicativos

Ejemplo explicativo 1

La distribución de elementos en la capa superficial y en el centro de partículas de LCO CAT1 se observa mediante análisis por EDS.

El centro (o punto central) de una partícula se define como un punto medio del eje más largo de una partícula. En este Ejemplo explicativo 1, la capa superficial se ha establecido como la parte más externa de una partícula, que corresponde a un grosor de 1 µm.

Se miden los puntos centrales y la capa superficial de cinco partículas diferentes, que tienen un tamaño de partícula de aproximadamente 20 µm, y los valores se promedian.

El análisis por ICP de LCO CAT1 indica el contenido de elementos en una partícula completa, promediado a partir de mediciones ICP realizadas en una muestra de 2,0 g.

La Tabla EE1A muestra el contenido promedio de elementos (con respecto al contenido molar de Co) en la capa superficial y el punto central de cinco partículas, junto con las desviaciones estándar, medido mediante el análisis por EDS; y el contenido de elementos en las partículas medido mediante el análisis por ICP.

Tabla EE1A. Distribución de elementos respecto al contenido molar de Co en LCO CAT1, medida por EDS

Posición	Mg/Co (mol/mol)	Al/Co (mol/mol)	Ni/Co (mol/mol)	Mn/Co (mol/mol)
EDS - Centro	0,007 ± 0,004	0,013 ± 0,002	0,008 ± 0,007	0,004 ± 0,002
EDS - Superficie	0,011 ± 0,003	0,011 ± 0,002	0,040 ± 0,027	0,028 ± 0,020
ICP	0,010	0,011	0,030	0,016

La Tabla EE1B muestra el contenido promedio de elementos (con respecto al contenido molar de M, con M = Co + Ni + Mn + Al + Mg) en la capa superficial y el punto central de cinco partículas, junto con las desviaciones estándar, medido mediante el análisis por EDS; y el contenido de elementos en las partículas medido mediante el análisis por ICP.

Tabla EE1B. Distribución de elementos con respecto al contenido molar de M, con M = Co + Ni + Mn + Al + Mg, en LCO CAT1, medida por EDS

Posición	Mg/M (mol/mol)	Al/M (mol/mol)	Ni/M (mol/mol)	Mn/M (mol/mol)
EDS - Centro	0,007 ± 0,004	0,012 ± 0,002	0,008 ± 0,007	0,004 ± 0,002
EDS - Superficie	0,010 ± 0,003	0,010 ± 0,002	0,036 ± 0,023	0,025 ± 0,017
ICP	0,010	0,011	0,030	0,016

El Al se distribuye de forma homogénea en todas las partículas considerando una desviación estándar baja, así como una pequeña discrepancia del contenido promedio entre la capa superficial y el punto central. El Mg está enriquecido en la capa superficial. El Mn está significativamente enriquecido en la capa superficial con una gran desviación estándar. La gran desviación estándar indica que las distribuciones de Mn no son homogéneas. Por ejemplo, una parte de la capa superficial que tiene islas enriquecidas con Mn tiene mayor contenido de Mn.

Ejemplo explicativo 2

La distribución de elementos en la capa superficial de una partícula de LCO CAT1 se observa mediante análisis por TEM-EDS.

La figura 4 y la Tabla EE2 muestran la distribución de Mg, Al, Ni y Mn en una capa superficial de una partícula de LCO CAT1 con respecto a la concentración de Co en función de la distancia desde la parte más externa de la partícula. Dicha distancia se define como la longitud desde una superficie del borde exterior de dicha partícula hasta el centro de dicha partícula.

Las concentraciones de Mg, Al y Ni con respecto a Co son relativamente estables dentro de la distancia de 300 nm mientras que la concentración de Mn disminuye rápidamente hasta 220 nm y se estabiliza. Esto significa que el Ni se difunde más en la parte interna de la partícula que el Mn. El grosor mínimo de una capa superficial se define como

una distancia para la cual el gradiente de la concentración de Mn no es igual a cero. En este caso, el grosor mínimo de la capa superficial, medido desde un borde superficial externo de las partículas, es de aproximadamente 300 nm (en particular entre 250 nm y 300 nm, más precisamente, la superficie termina a una distancia del borde superficial externo de aproximadamente 280 nm).

La superficie está conectada densa y continuamente al núcleo y no puede separarse físicamente de la partícula. Por lo tanto, en otra realización, la concentración de Ni y Mn, al aumentar la distancia desde la superficie, disminuye, posiblemente de manera gradual, y se acerca a cero en el interior de las partículas, como lo confirman las mediciones de EDS proporcionadas en las Tablas EE1A y EE1B.

Tabla EE2. Distribución de elementos con respecto al contenido molar de Co en la capa superficial de LCO CAT1, medida por TEM-EDS

Distancia (nm)	Mg/Co (mol/mol)	Al/Co (mol/mol)	Ni/Co (mol/mol)	Mn/Co (mol/mol)
0	0,024	0,013	0,062	0,056
60	0,021	0,019	0,050	0,045
120	0,017	0,015	0,049	0,034
180	0,020	0,018	0,055	0,015
240	0,018	0,011	0,038	0,009
280	0,015	0,021	0,038	0,008
300	0,021	0,019	0,045	0,008

Cabe señalar que, en el grosor superficial definido de 280 nm, las relaciones de (Ni:Co)_s y (Mn:Co)_s medidas por TEM-EDS son mayores que las de (Ni:Co)_c y (Mn:Co)_c, respectivamente, midiéndose dichas relaciones de (Ni:Co)_c y (Mn:Co)_c en el centro de las partículas (de la Tabla EE1A).

REIVINDICACIONES

1. Una celda de batería secundaria de litio con electrolito líquido que comprende:

-un electrodo positivo que incluye un material activo positivo en polvo representado por la siguiente fórmula química:

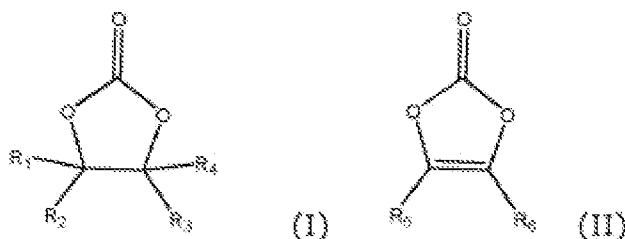
$\text{Li}_{1-x}(\text{Co}_{1-a-b-c}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}''_c)_{1+x}\text{O}_2$, con $-0,01 \leq x \leq 0,01$, $0,00 \leq a \leq 0,09$, $0,01 \leq b \leq 0,05$ y $0,00 \leq c \leq 0,03$, en donde M'' es uno o más metales del grupo que consiste en Al, Mg, Ti y Zr; y

-una composición electrolítica que comprende:

- 1) del 5,0 % al 17,0 % de un carbonato cíclico no fluorado, y del 0,5 % al 10 % de un carbonato cíclico fluorado,
- 2) del 70,0 % al 95,0 % de un éster de ácido carboxílico acíclico fluorado,
- 3) al menos una sal electrolítica,
- 4) del 0,10 % al 5,0 % de un compuesto de litio y boro,
- 5) del 0,20 % al 10,0 % de un compuesto de azufre cíclico, y
- 6) opcionalmente, al menos un anhídrido de ácido carboxílico cíclico,

expresándose todos los porcentajes en peso con respecto al peso total de la composición electrolítica.

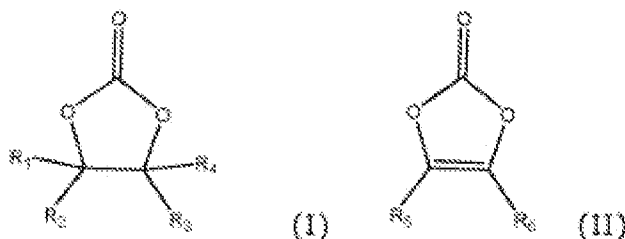
2. La celda de batería secundaria de litio con electrolito líquido según la reivindicación 1, en donde el carbonato cíclico no fluorado es de fórmula (I) o (II)



en donde R_1 a R_6 se seleccionan independientemente de hidrógeno, grupos alquilo C_1 a C_3 , alquenoilo C_2 a C_3 o alquinilo C_2 a C_3 .

3. La celda de batería secundaria de litio con electrolito líquido según la reivindicación 2, en donde el carbonato cíclico no fluorado se selecciona de carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de vinileno, carbonato de etil propil vinileno, carbonato de vinil etileno, carbonato de dimetilvinileno, y mezclas de los mismos, siendo preferiblemente carbonato de propileno.

4. La celda de batería secundaria de litio con electrolito líquido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el carbonato cíclico fluorado es de fórmula (I) o (II)



en donde al menos uno de R_1 a R_6 es flúor o un grupo fluoroalquilo C_1 a C_3 , fluoroalquenoilo C_2 a C_3 , fluoroalquinilo C_2 a C_3 .

5. La celda de batería secundaria de litio con electrolito líquido según la reivindicación 4, en donde el carbonato cíclico fluorado se selecciona de 4-fluoro-1,3-dioxolan-2-ona; 4-fluoro-4-metil-1,3-dioxolan-2-ona; 4-fluoro-5-metil-1,3-dioxolan-2-ona; 4-fluoro-4,5-dimetil-1,3-dioxolan-2-ona; 4,5-difluoro-1,3-dioxolan-2-ona; 4,5-difluoro-4-metil-1,3-dioxolan-2-ona; 4,5-difluoro-4,5-dimetil-1,3-dioxolan-2-ona; 4,4-difluoro-1,3-dioxolan-2-ona; 4,4,5-trifluoro-1,3-dioxolan-2-ona; 4,4,5,5-tetrafluoro-1,3-dioxolan-2-ona; y mezclas de las mismas; siendo preferiblemente 4-fluoro-1,3-dioxolan-2-ona.

6. La celda de batería secundaria de litio con electrolito líquido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el éster de ácido carboxílico acíclico fluorado se representa por la fórmula:



en donde

- i) R^1 es H, un grupo alquilo o un grupo fluoroalquilo;
- ii) R^2 es un grupo alquilo o un grupo fluoroalquilo;
- iii) cualquiera o ambos de R^1 y R^2 comprenden flúor; y
- iv) R^1 y R^2 , tomados como un par, comprenden al menos dos átomos de carbono pero no más de siete átomos de carbono.

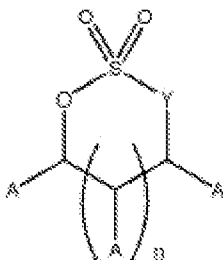
7. La celda de batería secundaria de litio con electrolito líquido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el éster de ácido carboxílico acíclico fluorado se selecciona del grupo que consiste en acetato de 2,2-difluoroetilo, acetato de 2,2,2-trifluoroetilo, propionato de 2,2-difluoroetilo, acetato de 3,3-difluoropropilo, propionato de 3,3-difluoropropilo, 3,3-difluoropropanoato de metilo, 3,3-difluoropropanoato de etilo, 4,4-difluorobutanoato de etilo, formiato de difluoroetilo, formiato de trifluoroetilo, y mezclas de los mismos, preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en acetato de 2,2-difluoroetilo, propionato de 2,2-difluoroetilo, acetato de 2,2,2-trifluoroetilo, formiato de 2,2-difluoroetilo y mezclas de los mismos, siendo preferiblemente acetato de 2,2-difluoroetilo.

8. La celda de batería secundaria de litio con electrolito líquido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la sal electrolítica es una sal de litio, preferiblemente se selecciona de hexafluorofosfato ($LiPF_6$), bis(trifluorometil)tetrafluorofosfato de litio ($LiPF_4(CF_3)_2$), bis(pentafluoroetil)tetrafluorofosfato de litio ($LiPF_4(C_2F_5)_2$), tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato de litio ($LiPF_3(C_2F_5)_3$), bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio ($LiN(CF_3SO_2)_2$), bis(perfluoroetanosulfonil)imida de litio $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, (fluorosulfonil) (nonafluorobutanossulfonil)imida de litio, bis(fluorosulfonil)imida de litio, tetrafluoroborato de litio, perclorato de litio, hexafluoroarsenato de litio, hexafluoroantimonato de litio, tetracloroaluminato de litio, $LiAlO_4$, trifluorometanosulfonato de litio, nonafluorobutanossulfonato de litio, tris(trifluorometanosulfonil)metida de litio, bis(oxalato)borato de litio, difluoro(oxalato)borato de litio, $Li_2B_{12}F_{12-x}H_x$, donde x es un número entero igual a 0 a 8, y mezclas de fluoruro de litio y receptores aniónicos tales como $B(OC_6F_5)_3$, siendo más preferiblemente seleccionado de hexafluorofosfato de litio, bis(fluorosulfonil)imida de litio o bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio.

9. La celda de batería secundaria de litio con electrolito líquido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la sal electrolítica está presente en la composición electrolítica en una cantidad que varía del 5 % al 20 %, preferiblemente del 6 % al 18 %, más preferiblemente del 8 % al 17 %, más preferiblemente del 9 % al 16 %, incluso más preferiblemente del 11 % al 16 %, en peso con respecto al peso total de la composición electrolítica.

10. La celda de batería secundaria de litio con electrolito líquido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde dicho compuesto de litio y boro se selecciona de tetrafluoroborato de litio, bis(oxalato)borato de litio, difluoro(oxalato)borato de litio, $Li_2B_{12}F_{12-x}H_x$, en donde x es un número entero que varía de 0 a 8, siendo preferiblemente bis(oxalato)borato de litio.

11. La celda de batería secundaria de litio con electrolito líquido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el compuesto de azufre cíclico se representa por la fórmula:

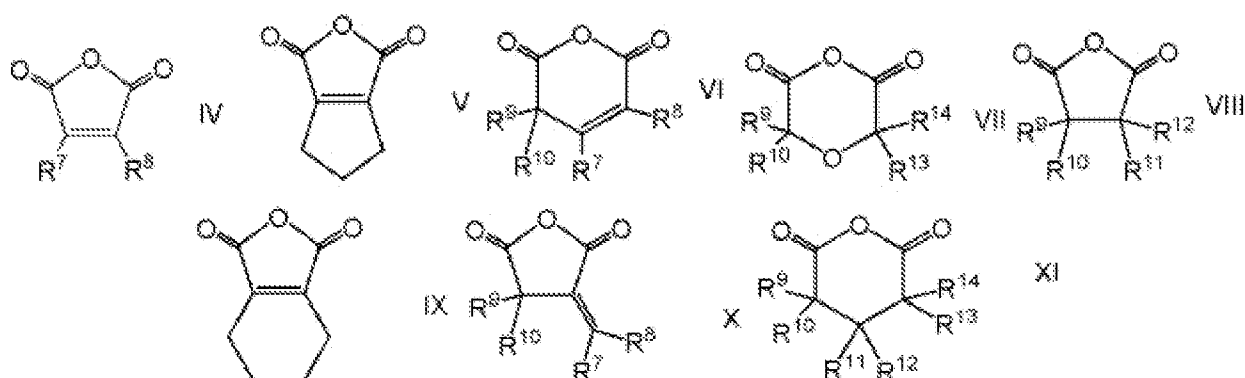


en donde Y es oxígeno o indica un grupo HCA; en donde cada A es independientemente hidrógeno o un grupo etenilo, alilo, etinilo, propargilo o alquilo C_1-C_3 opcionalmente fluorado; y n es 0 o 1.

12. La celda de batería secundaria de litio con electrolito líquido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el compuesto de azufre cíclico se selecciona de 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatolano, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatolano-4-etenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatolano-4-etenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatolano-

4,5-dietenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatolano-4-metilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatolano-4,5-dimetilo; 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-4-etinilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-5-etinilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-4-etenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-5-etenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-4,5-dietenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-4,6-dietenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-4,5,6-trietenilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-4-metilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-5-metilo, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano-4,5-dimetilo, 2,2-dióxido de dioxatiano-4,6-dimetilo, 2,2-dióxido de dioxatiano-4,5,6-trimetilo; 1,3-propano sultona, 3-fluoro-1,3-propano sultona, 4-fluoro-1,3-propano sultona, 5-fluoro-1,3-propano sultona, 1,4-butano sultona, 3-fluoro-1,4-butano sultona, 4-fluoro-1,4-butano sultona, 5-fluoro-1,4-butano sultona, 6-fluoro-1,4-butano sultona y mezclas de los mismos; siendo preferiblemente seleccionado de 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatolano, 2,2-dióxido de 1,3,2-dioxatiano y/o 1,3-propano sultona.

13. La celda de batería secundaria de litio con electrolito líquido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde el anhídrido de ácido carboxílico cíclico está presente en la composición electrolítica en una cantidad que varía del 0,10 % al 5 %, en donde el anhídrido de ácido carboxílico cíclico se representa por una de las fórmulas (IV) a (XI):



en donde R^7 a R^{14} es cada uno independientemente hidrógeno, flúor, un grupo alquilo C_1 a C_{10} lineal o ramificado opcionalmente sustituido con flúor, alcoxi, y/o sustituyentes tioalquilo, un grupo alquenilo C_2 a C_{10} lineal o ramificado, o un grupo arilo C_6 a C_{10} .

14. La celda de batería secundaria de litio con electrolito líquido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el anhídrido de ácido carboxílico cíclico está presente en la composición electrolítica en una cantidad que varía del 0,10 % al 5 %, en donde el anhídrido de ácido carboxílico cíclico se selecciona de anhídrido maleico; anhídrido succínico; anhídrido glutárico; anhídrido 2,3-dimetilmaleico; anhídrido citracónico; anhídrido 1-ciclopenteno-1,2-dicarboxílico; anhídrido 2,3-difenilmaleico; anhídrido 3,4,5,6-tetrahidroftálico; 2,3-dihidro-1,4-ditiiono-[2,3-c]furan-5,7-diona; anhídrido fenilmaleico; y mezclas de los mismos; siendo preferiblemente anhídrido maleico.
15. Un dispositivo que comprende la celda de batería secundaria de litio con electrolito líquido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

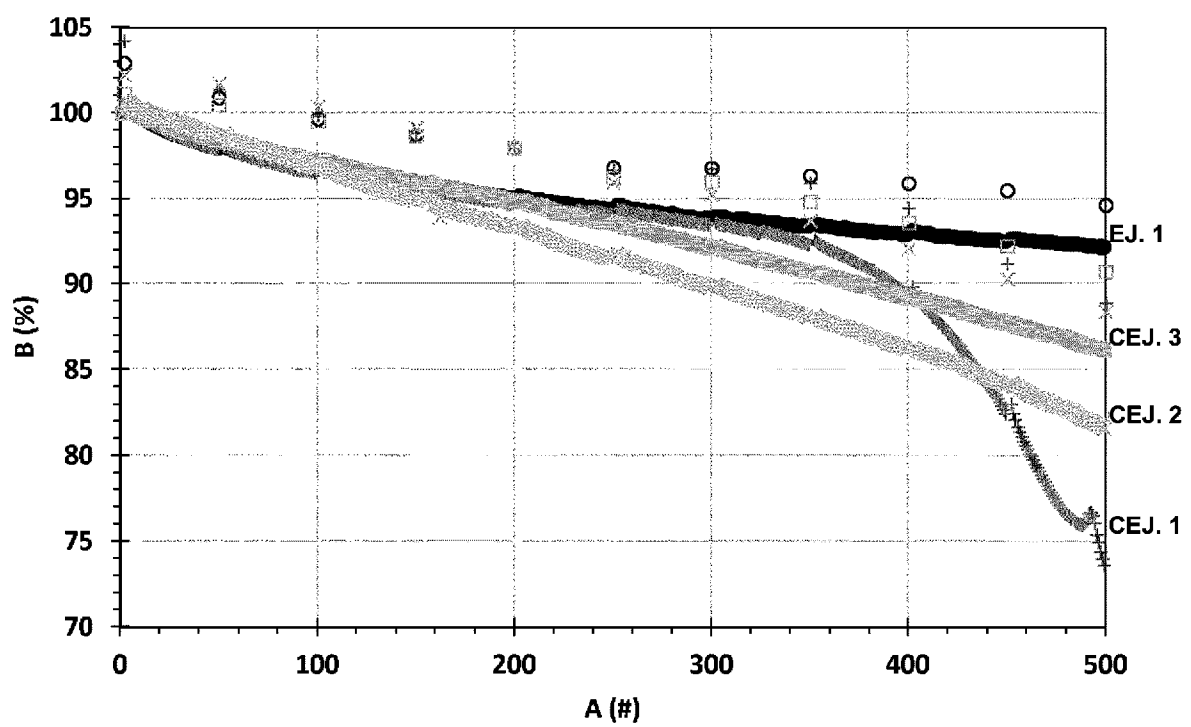


Figura 1

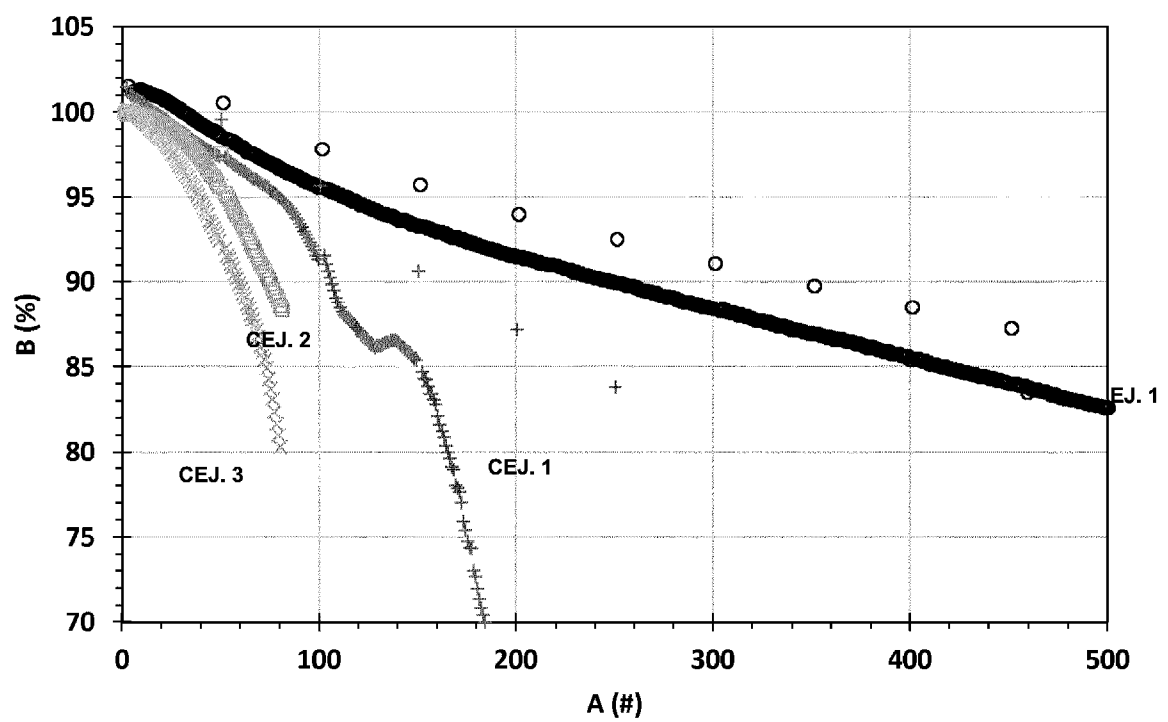


Figura 2

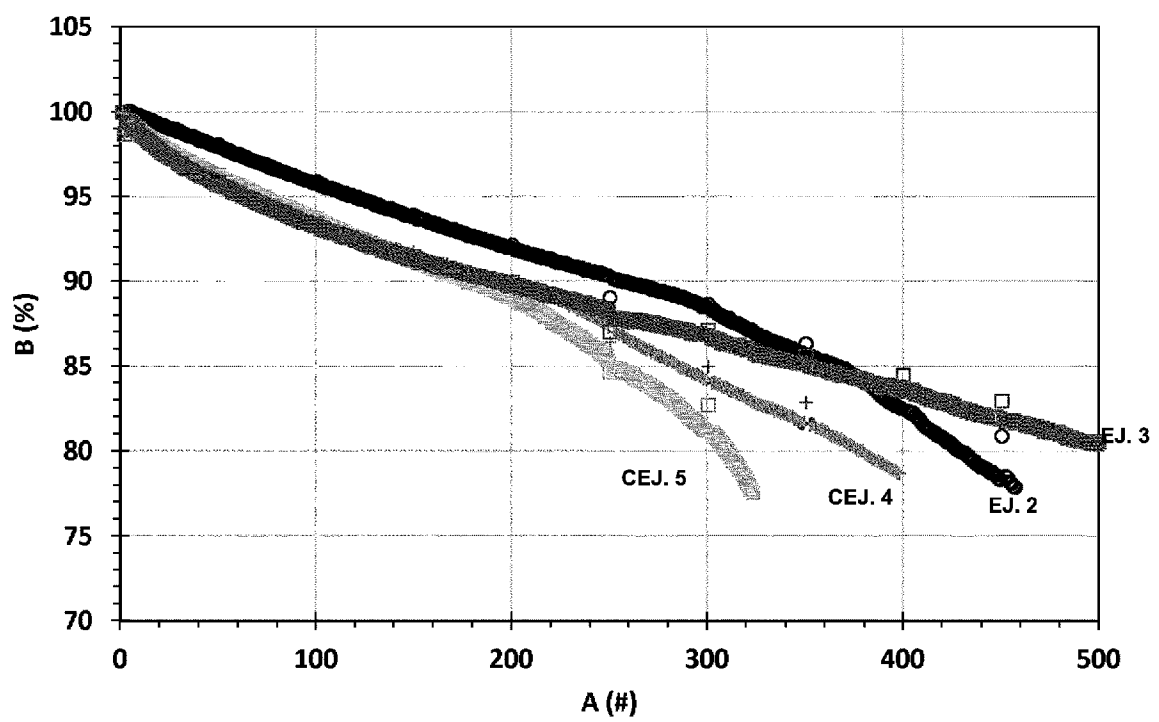


Figura 3

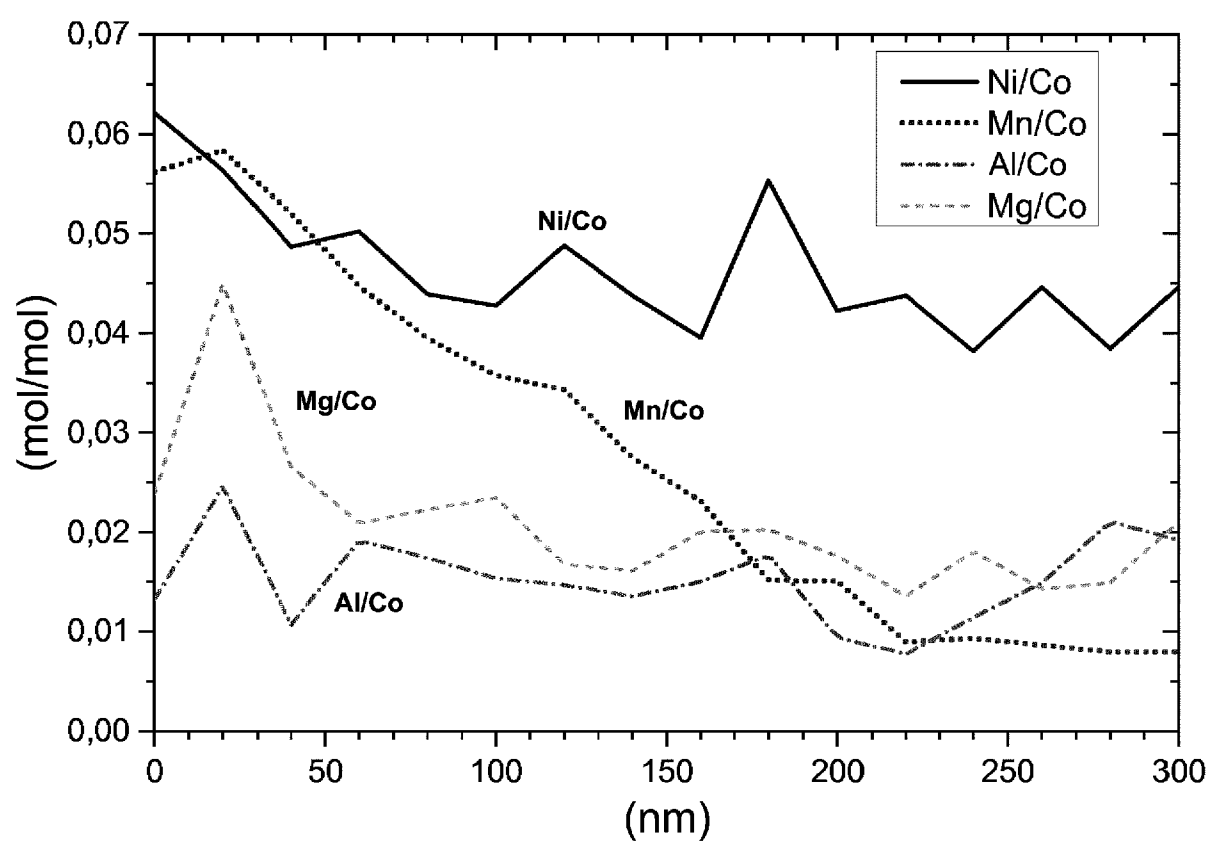


Figura 4