

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 957 469**

51 Int. Cl.:

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

C01G 45/12 (2006.01)

C01B 25/45 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2013 PCT/US2013/076780**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14100529**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2013 E 13817834 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2023 EP 2936592**

54 Título: **Materiales de cátodo de LMFP con rendimiento electroquímico mejorado**

30 Prioridad:

21.12.2012 US 201261740575 P
07.03.2013 WO PCT/US2013/029597

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.01.2024

73 Titular/es:

JIANGSU HENGTRON NANOTECH CO., LTD.
(100.0%)
Room 415, Block 1, No 69 Dong Huan Nan Road
Yancheng 224000, Jiangsu, CN

72 Inventor/es:

KHOT, SHRIKANT, N.;
STRAND, DIEDRE, A.;
COHEN, JAMIE, L.;
DREZEN, THIERRY;
KAYE, STEVEN, S.;
LI, BIN;
THEIVANAYAGAM, MURALI, G.;
HU, ING-FENG;
YU, XINDI;
SANTHANY, STACIE, L. y
RENTSCH, CHRISTOPHER, P.

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 957 469 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

Materiales de cátodo de LMFP con rendimiento electroquímico mejorado

- 5 La presente invención se refiere a materiales de cátodo de fosfato de litio-manganeso-hierro de olivino para baterías de litio y a métodos para fabricar dichos materiales.

Las baterías de litio se utilizan ampliamente como baterías primarias y secundarias para vehículos y muchos tipos de equipos electrónicos. Estas baterías suelen tener altas densidades de energía y potencia.

- 10 LiFePO_4 Se conoce como un material de bajo coste, que es térmicamente estable y tiene baja toxicidad. También puede demostrar una capacidad suministrada en función de la intensidad de corriente muy alta (alta densidad de potencia) cuando se fabrica con un tamaño de partícula pequeño y un buen recubrimiento de carbono. Por estas razones, LiFePO_4 ha encontrado uso como material de cátodo en baterías de litio. Sin embargo, LiFePO_4 tiene un voltaje de trabajo relativamente bajo (3,4 V frente a Li^+/Li) y debido a esto tiene una densidad de energía baja en relación con los materiales de cátodo de óxido. En principio, el voltaje de trabajo y, por lo tanto, la densidad de energía se pueden aumentar sustituyendo parte o la totalidad del hierro por manganeso para producir un cátodo de fosfato de litio-manganeso-hierro ($\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_{(1-b)}\text{PO}_4$ (LMFP)), sin un sacrificio significativo de la capacidad de potencia. Sin embargo, la estabilidad estructural y el transporte de carga se ven afectados negativamente por la sustitución del hierro por manganeso, y las capacidades específicas obtenidas están muy por debajo de los niveles teóricos. Las densidades de energía y potencia también son decepcionantemente bajas. Además, el rendimiento del ciclado de batería para electrodos de LMFP a menudo es inferior al deseable, debido a una pérdida de capacidad con el ciclado.

- 25 Se han realizado intentos para mejorar el rendimiento de los materiales de electrodos de fosfato de litio-metal de transición de olivino mediante ajustes en la estequiometría, es decir, las relaciones de litio, manganeso, hierro y los iones fosfato. Se han descrito materiales de electrodo que contienen un exceso de litio, por ejemplo, en los documentos WO 2009/144600 y USP 7.842.420. Añadir ciertos "dopantes", es decir, metales distintos de litio, manganeso y hierro, también se ha sugerido en materiales de electrodo de LMFP que tienen bajos contenidos de manganeso. Véase, por ejemplo, el documento WO 2011/025823, que menciona cobalto, níquel, niobio y vanadio como materiales "dopantes" en un material de LMFP en el que el valor de b es de hasta 0,6. Véase también el documento USP 8.168.150, en el que se sugieren diversos otros metales en un material de cátodo de LMFP que contiene una gran cantidad de hierro.

- 35 El documento US 2012/301780 divulga un material activo de electrodo positivo para una batería de iones de litio que incluye un material representado por la fórmula química LiMPO_4 donde M incluye al menos uno de hierro, manganeso, cobalto y níquel. Las partículas del material activo de electrodo positivo tienen un diámetro d en el intervalo de 10 nm a 200 nm, determinándose el diámetro d mediante observación bajo un microscopio electrónico de transmisión. Una relación d/D del diámetro d respecto al diámetro del cristalito D está en el intervalo de 1 a 1,35, determinándose el diámetro del cristalito D a partir de la mitad de la anchura medida por difracción de rayos X. El material activo de electrodo positivo está recubierto de carbono, estando una cantidad de carbono en el intervalo del 1 por ciento en peso al 10 por ciento en peso.

- 45 El documento JP 2004/063422 divulga una batería electrolítica no acuosa positiva que comprende un electrodo positivo que incluye un material activo de electrodo positivo, un electrodo negativo que incluye un material activo de electrodo negativo y un electrolito no acuoso que incluye sal de electrolito. El electrodo positivo incluye un compuesto que tiene una estructura de olivino representada por una fórmula $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{M}_d\text{PO}_4$ (en la fórmula, M es uno o más tipos de elementos seleccionados entre Mg, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu y Zn, $0 < a < 2$, $0 < b < 0,8$, $0 < d < 0,2$ y $b + c + d = 1$) como material activo de electrodo positivo. A medida que se mejora la conductividad del electrodo positivo, se puede lograr una alta capacidad y se inhibe la alteración de la característica de carga.

- 50 El documento JP 2012/190568 divulga un material activo que contiene partículas de composición promedio representada por $\text{Li}_w\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}$, donde M representa uno o más tipos de elementos seleccionados entre Mg, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu y Zn, $0 < w \leq 1$, $0,5 \leq x \leq 0,95$, $0 \leq y \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 0,5$ y $x + y + z = 1$. Existe una fase de segregación de diferente composición en las partículas de composición promedio, las fracciones molares de Mn, Fe, M y O en la fase de segregación satisfacen $\beta/(\alpha + \beta + \gamma) > \gamma$ o $\gamma/(\alpha + \beta + \gamma) > z$, y $(\alpha + \beta + \gamma)/\sigma \geq 0,25$, donde α , β , γ y σ representan el número de moles de Mn, Fe, M, y O en la fase de segregación, respectivamente.

- 60 El documento EP 1 150 367 divulga un material activo de electrodo positivo y una celda de electrolito no acuosa que usa el material activo de electrodo positivo. La celda tiene un alto voltaje de descarga sin reducir la capacidad y características superiores de carga/descarga. Para este fin, el material activo de electrodo positivo contiene un compuesto representado por la fórmula general $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$, en donde $0 < x \leq 2$ y $0,5 < y < 0,95$, o un compuesto representado por la fórmula general $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$, donde $0 < x \leq 2$ y $0 < y < 1$ y en donde A es un elemento metálico seleccionado entre Ti, Zn, Mg y Co o varios elementos metálicos seleccionados entre Ti, Fe, Zn, Mg y Co.

- 65 El documento EP 2 383 820 tiene como objetivo proporcionar un material de electrodo positivo que tenga una gran relación entre la capacidad de descarga de aproximadamente 4 V y la capacidad de descarga total, incluida la capacidad de descarga de 4 V o menos, al tiempo que hace que la capacidad de descarga de aproximadamente 4 V

sea suficiente, con el fin de proporcionar una batería secundaria de litio usando un compuesto de fosfato de litio-metal de transición con excelente estabilidad térmica, utilizando el potencial de descarga de aproximadamente 4 V (frente a Li/Li +) que es mayor que el potencial de descarga de LiFePO₄, y siendo ventajoso con respecto a la detección del final del estado de descarga, y una batería secundaria de litio que lo usa. Usa un material activo positivo para una batería secundaria de litio que contiene un compuesto de fosfato de litio-metal de transición representado por LiMn_{1-x}-yFe_xCo_yPO₄ (0,1 ≤ x ≤ 0,2, 0 < y ≤ 0,2).

Fang et al en J. Power Sources (vol. 204, 15 de abril de 2021, páginas 193-196) divulgan un material basado en LiMnPO₄, LiMn_{0,8}Fe_{0,19}Mg_{0,01}PO₄/C, que se sintetiza mediante un método en estado sólido y se caracteriza por difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y prueba electroquímica. Los cristales obtenidos con un recubrimiento de carbono del 8 % en peso tienen principalmente un tamaño de 100 a 500 nm y se agregan a micropartículas de aproximadamente 3 a 5 μm. La prueba electroquímica demuestra una alta capacidad, buena ciclabilidad y capacidad suministrada en función de la intensidad de corriente bastante excelente a pesar de su mayor tamaño y menor recubrimiento de carbono en comparación con los notificados en trabajos anteriores. Cuando se descarga a una velocidad alta de 10 C, el LiMn_{0,8}Fe_{0,19}Mg_{0,01}PO₄/C obtenido todavía puede ofrecer una capacidad de 115 mAh g⁻¹.

Sigue existiendo el deseo de proporcionar un material de cátodo de LMFP de olivino que tenga una buena capacidad específica, rendimiento de alta velocidad y rendimiento de ciclado mejorado. El documento WO-A-2008/018633 divulga nanocompuestos para una batería de litio, hechos de un material de cátodo particulado que tiene una estructura de olivino tal como LiMn_{0,82}Fe_{0,13}Ti_{0,05}PO₄

En un aspecto, esta invención es un material de cátodo que comprende un material electroactivo que tiene la fórmula empírica Li_aMn_bFe_cD_dPO₄, en donde

- a es un número de 1,04 a 1,08;
- b es de 0,70 a 0,85;
- c es de 0,15 a 0,25;
- d es de 0,02 a 0,10;

1,92 ≤ (2b + 2c + dV) ≤ 2,01, en donde V es la valencia de D, y D es un ion metálico seleccionado entre uno o más de magnesio, cobalto o una mezcla de magnesio y cobalto, y además en donde al menos una porción del material electroactivo tiene una estructura de olivino.

La invención también es un nanocompuesto que contiene al menos un 70 % en peso de un material electroactivo particulado de la invención con hasta un 30 % en peso de grafito, negro de humo y/u otro carbono conductor.

Los materiales de cátodo de LMFP de la invención proporcionan un ciclo de vida mejorado manteniendo al mismo tiempo una buena capacidad específica y un buen rendimiento de alta velocidad.

En otro aspecto, la invención es un método para fabricar un material de cátodo de fosfato de litio-manganeso-hierro de olivino, que comprende

- a) formar una mezcla de al menos un precursor de litio, al menos un precursor de hierro, al menos un precursor de manganeso, al menos un precursor de metal dopante y al menos un precursor de iones de H_xPO₄ donde x es 0, 1 o 2, en donde los precursores están presentes en cantidades tales que:

- la relación molar de iones de litio respecto a iones de H_xPO₄ es de 1,04 a 1,08;
- la relación molar de iones de manganeso respecto a iones de H_xPO₄ es de 0,70 a 0,85;
- la relación molar de iones de hierro respecto a iones de H_xPO₄ es de 0,15 a 0,25;
- la relación molar de iones de metal dopante respecto a iones de H_xPO₄ es de 0,02 a 0,10; y
- la relación molar de iones de litio, manganeso, hierro y metal dopante combinados respecto a iones de H_xPO₄ es tal que [(2 x moles de Mn) + (2 x moles de Fe) + (V x moles de metal dopante)] es (1,92 a 2,01 x moles de H_xPO₄), en donde V es la valencia del metal dopante;

- b) moler la mezcla y a continuación;
- c) calcinar la mezcla molida para formar el material de cátodo de fosfato de litio-manganeso-hierro de olivino.

Los materiales de cátodo fabricados de acuerdo con la invención ofrecen varias ventajas importantes respecto a los materiales de cátodo de LMFP con alto contenido de manganeso convencionales. Una ventaja importante es el ciclo de vida. Se ha descubierto que los materiales de cátodo formados de acuerdo con la invención presentan excelentes ciclos de vida. Las baterías de litio que contienen cátodos fabricados con estos materiales tienden a conservar muy bien su capacidad específica durante muchos ciclos de carga/descarga. Notablemente, esta alta capacidad específica a menudo se observa incluso a altas velocidades de descarga/carga. Una segunda ventaja importante es que esas baterías suelen presentar altas energías, debido a una combinación de altas capacidades y altos voltajes de funcionamiento. Otra ventaja importante es que las baterías que contienen estos electrodos son capaces de alcanzar altas velocidades de carga.

Los materiales de cátodo de la invención se fabrican preferentemente en un proceso de molienda, en el que los diversos materiales precursores descritos en el presente documento se muelen juntos, seguido de una etapa de calcinación. La etapa de molienda mezcla íntimamente los precursores y, en la mayoría de los casos, reduce su tamaño de partícula. Puede producirse alguna reacción de los precursores durante la etapa de molienda, aunque se cree que la estructura final de olivino no se desarrolla completamente hasta que se realiza la etapa de calcinación. Se pueden usar métodos de molienda en seco o en húmedo, como se describe con más detalle a continuación.

El proceso de la invención se caracteriza en parte por las relaciones de los materiales de partida. Las cantidades de materiales de partida se expresan convenientemente en términos de relaciones molares de los iones metálicos (litio, manganeso, hierro y metal(es) dopante(s)) respecto a iones de H_xPO_4 .

La cantidad de precursor de litio proporcionada es tal que la relación molar de iones de litio respecto a iones de H_xPO_4 es de 1,04 a 1,08.

La cantidad de precursor de manganeso proporcionada es tal que la relación molar de iones de manganeso respecto a iones de H_xPO_4 es de 0,70 a 0,85, y en algunas realizaciones puede ser de 0,75 a 0,85.

La cantidad de precursor de hierro proporcionada es tal que la relación molar de iones de hierro respecto a iones de H_xPO_4 es de 0,15 a 0,25.

La cantidad de precursor de metal dopante proporcionada es tal que la relación molar de iones de metal dopante respecto a iones de H_xPO_4 es de 0,02 a 0,10, más preferentemente de 0,01 a 0,075 y en algunas realizaciones puede ser de 0,02 a 0,06.

Además, la cantidad de precursores de litio, manganeso, hierro y metales dopantes se eligen juntas. La relación molar de iones de litio, manganeso, hierro y metales dopantes combinados respecto a iones de H_xPO_4 es tal que la relación molar de iones de litio respecto a iones de H_xPO_4 es de 1,04 a 1,08, la relación molar de iones de manganeso respecto a iones de H_xPO_4 es de 0,70 a 0,85; la relación molar de iones de hierro respecto a iones de H_xPO_4 es de 0,15 a 0,25, la relación molar de iones de metales dopantes respecto a iones de H_xPO_4 es de 0,02 a 0,10 y $[(2 \times \text{moles de Mn}) + (2 \times \text{moles de Fe}) + (V \times \text{moles de metal dopante})]$ es $(1,92 \text{ a } 2,01 \times \text{moles de } H_xPO_4)$, donde V es la valencia del metal dopante.

El metal dopante es cobalto, magnesio o una mezcla de cobalto y magnesio.

El material de la invención presenta algunas ventajas específicas, especialmente cuando se prepara en un proceso de molienda en húmedo. Los materiales de cátodo tienden a ser menos higroscópicos y, por lo tanto, absorben menos agua. Otras ventajas pueden incluir una mayor conductividad iónica (quizás debido a la formación de sales de litio tales como Li_3PO_4 y/o $Li_4P_2O_7$ y similares), mayor aceptación de carga, mayor capacidad y estabilidad de ciclado superior.

Los materiales precursores son compuestos distintos de un LMFP y son compuestos que reaccionan para formar un LMFP como se describe en el presente documento. Algunos o todos los materiales precursores pueden ser fuentes de dos o más de los materiales de partida necesarios. Los precursores de litio adecuados incluyen, por ejemplo, hidróxido de litio, óxido de litio, carbonato de litio, dihidrogenofosfato de litio, hidrogenofosfato de litio y fosfato de litio. El dihidrogenofosfato de litio, el hidrogenofosfato de litio y el fosfato de litio funcionan como fuente tanto de iones de litio como de iones de H_xPO_4 , y se puede formar neutralizando parcialmente el ácido fosfórico con hidróxido de litio antes de combinarlo con el resto de los materiales precursores.

Los precursores de manganeso adecuados incluyen compuestos de manganeso (II) tales como, por ejemplo, fosfato de manganeso (II), hidrogenofosfato de manganeso (II), dihidrogenofosfato de manganeso (II), carbonato de manganeso (II), hidrogenocarbonato de manganeso (II), formiato de manganeso (II), acetato de manganeso (II), óxido de manganeso (II), glicolato de manganeso (II), lactato de manganeso (II), citrato de manganeso (II) y tartrato de manganeso (II). El hidrogenofosfato de manganeso (II) y el fosfato de manganeso (II) también funcionarán como todo o parte del precursor para iones de H_xPO_4 , y se puede formar neutralizando parcialmente el ácido fosfórico con manganeso metálico antes de combinarlo con el resto de los materiales precursores.

Los precursores de hierro adecuados incluyen fosfato de hierro (II), hidrogenofosfato de hierro (II), dihidrogenofosfato de hierro (II), carbonato de hierro (II), hidrogenocarbonato de hierro (II), formiato de hierro (II), acetato de hierro (II), óxido de hierro (II), glicolato de hierro (II), lactato de hierro (II), citrato de hierro (II), tartrato de hierro (II). El hidrogenofosfato de hierro (II) y el fosfato de hierro (II) también funcionarán como todo o parte del precursor para iones de H_2PO_4 , y se puede formar neutralizando parcialmente el ácido fosfórico con hierro metálico antes de combinarlo con el resto de los materiales precursores.

Los precursores adecuados para el metal dopante incluyen, por ejemplo, fosfato, hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, carbonato, formiato, acetato, glicolato, lactato, tartrato, oxalato, óxido, hidróxido, fluoruro, cloruro, nitrato, sulfato,

bromuro y sales similares de los diversos metales dopantes. Los ejemplos incluyen, por ejemplo, sulfato de magnesio, fosfato de magnesio, hidrogenofosfato de magnesio, dihidrogenofosfato de magnesio, carbonato de magnesio, formiato de magnesio, acetato de magnesio, sulfato de cobalto (II), fosfato de cobalto (II), hidrogenofosfato de cobalto (II), dihidrogenofosfato de cobalto (II), carbonato de cobalto (II), formiato de cobalto(II), acetato de cobalto (II). Los fosfatos, hidrogenofosfatos y dihidrogenofosfatos de la lista anterior, además de servir como fuente del ion de metal dopante, también servirán como fuente total o parcial de iones de H_xPO_4 .

Los precursores adecuados para iones de H_xPO_4 incluyen, además de los compuestos de hidrogenofosfato y dihidrogenofosfato enumerados anteriormente, ácido fosfórico, compuestos de fosfato de tetraalquilamonio, compuestos de fosfato de tetrafenilamonio, fosfato de amonio, dihidrogenofosfato de amonio, y similares.

Se puede incluir un material carbonoso o un precursor del mismo en la mezcla que se lleva a la etapa de molienda. Los materiales carbonosos y precursores adecuados incluyen, por ejemplo, grafito, negro de humo y/u otro carbono conductor, diversos polímeros orgánicos, azúcares tales como sacarosa o glucosa, y similares.

En el proceso de molienda de la invención, los precursores típicamente se mezclan en presencia de agua o una mezcla de agua/disolvente para formar una suspensión o pasta espesa. Los precursores típicamente se añaden como sólidos, excepto que el ácido fosfórico (si se usa como fuente de iones de H_xPO_4) típicamente se añade como una solución acuosa concentrada. El contenido de sólidos de esta mezcla inicial puede ser, por ejemplo, del 25 al 60 por ciento en peso. Si los precursores reaccionan para formar subproductos de reacción gaseosos, generalmente se prefiere dejar reposar la suspensión durante un período para permitir que se liberen los subproductos gaseosos. A menudo se forman subproductos gaseosos, por ejemplo, cuando se usan precursores de carbonato y/o carboxilato. En un proceso preferido, los precursores de manganeso, hierro y metales dopantes se mezclan en suspensión con ácido fosfórico, se liberan subproductos gaseosos y a continuación se añade hidróxido de litio. La adición de hidróxido de litio típicamente da como resultado una reacción exotérmica y un espesamiento de la suspensión. Se cree que una mezcla de productos de reacción intermedios tales como $MnHPO_4$, Li_3PO_4 , Li_2HPO_4 , LiH_2PO_4 , hurealita ($Mn^{2+}_5(PO_3OH)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$), y $Fe(C_2O_4)$ puede formarse en esta etapa.

La etapa de molienda se puede llevar a cabo en un molino de medio agitado húmedo o seco, tal como un molino de arena, un molino de bolas, molino de atrición, molino de mecanofusión o molino coloidal. El molino es preferentemente del tipo recirculante, necesitando un líquido portador que sea preferentemente agua. La molienda se puede realizar en una o más etapas hasta el tamaño de partícula final. En un proceso de molienda de dos etapas, inicialmente se usan medios de molienda de mayor tamaño, tales como perlas cerámicas de 0,8-1,0 mm, en las materias primas para proporcionar un producto finamente molido que tiene un tamaño de partícula en el intervalo de, por ejemplo, 0,2 a 1 micras. En la segunda etapa, se usan medios de molienda más pequeños, tales como perlas cerámicas de 0,05 mm, para reducir aún más el tamaño de las partículas al intervalo de, por ejemplo, 0,01 a 0,1 micras. En un proceso de molienda de una sola etapa, las materias primas se reducen de tamaño a un producto del orden de 0,01 a 0,1 micras en una sola etapa.

La cantidad de energía de molienda usada para moler las partículas hasta los tamaños de partícula mencionados anteriormente es típicamente de 10 a 10.000 kW-h/tonelada (9,09 a 9091 kW-h/1000 kg) y preferentemente <500 kW-h/tonelada (< 454,5 kW-h/1000 kg).

El producto molido se calcina. Preferentemente, los materiales molidos primero se suspenden en un diluyente líquido tal como agua y a continuación se secan por aspersion para formar aglomerados secundarios de las partículas molidas primarias. Cada gota rociada en la cámara de secado forma un agregado de partículas cuando se seca. El tamaño de este agregado está relacionado con el tamaño de la gota formada por el atomizador secador por aspersion. Un intervalo de tamaño de agregado secundario adecuado es, por ejemplo, 2 a 25 micras (d_{50} , por métodos de dispersión de luz). Estos agregados secundarios (o los polvos recibidos de la etapa de molienda) a continuación se calcinan para formar la fase de olivino. Una temperatura de calcinación adecuada es de 350 a 750 °C y preferentemente de 500 a 700 °C, durante de 0,1 a 20 horas y preferentemente de 1 a 4 horas. Se seleccionan condiciones para evitar la sinterización de las partículas.

Si un material carbonoso o precursor del mismo está presente durante la etapa de calcinación, las partículas calcinadas asumirán la forma de un nanocompuesto del material de olivino y el material carbonoso. El material carbonoso puede formar un recubrimiento carbonoso sobre las partículas en polvo y/o formar un compuesto en capas con las mismas.

El material de cátodo en determinadas realizaciones de la invención tiene la fórmula empírica $Li_aMn_bFe_cD_dPO_4$, basándose en las materias primas proporcionadas al proceso. En esta fórmula, a es un número de 1,04 a 1,08. b es de 0,70 a 0,85 y en algunas realizaciones puede ser de 0,75 a 0,85. c es de 0,15 a 0,25. d es de 0,02 a 0,1, más preferentemente de 0,01 a 0,075 y en algunas realizaciones puede ser de 0,02 a 0,06. Los valores de b, c y d son tales que $1,92 \leq (2b + 2c + dV) \leq 2,01$.

Al menos una porción del material de cátodo tiene una estructura de olivino. La estructura del olivino se revela usando métodos de difracción de rayos X. Se prefiere que al menos el 50 %, más preferentemente al menos el 80 % y aún más preferentemente al menos el 95 % del peso del material electroactivo sea un $Li_aMn_bFe_cD_dPO_4$ que tiene una

estructura de olivino.

El material de cátodo se forma preferentemente durante los procesos de molienda y calcinación en partículas que pueden tener morfologías de tipo escama, de tipo varilla, esférica u otras y preferentemente tienen tamaños de partícula primarios de 200 nm o menos. Los tamaños de partícula primarios se miden convenientemente mediante microscopía electrónica de barrido. Los tamaños de los agregados se miden convenientemente mediante métodos de dispersión de luz.

El olivino de litio-metal de transición producido en el proceso, es útil como material de electrodo, particularmente como material de cátodo, en diversos tipos de baterías de litio, especialmente baterías secundarias (recargables). Puede formularse en electrodos de cualquier manera conveniente, típicamente mezclándolo con un aglutinante, formando una suspensión y vertiéndola sobre un colector de corriente. El electrodo puede contener partículas y/o fibras de un material electroconductor tal como grafito, negro de humo, fibras de carbono, nanotubos de carbono, metales y similares. Las partículas de olivino de litio-metal de transición se pueden formar en un nanocompuesto con grafito, negro de humo y/u otro carbono conductor usando, por ejemplo, procesos de molienda de bolas en seco como se describe en el documento WO 2009/127901 y/o un proceso de molienda en húmedo. Un nanocompuesto de este tipo contiene al menos un 70 % en peso de las partículas de olivino de litio-metal de transición, más preferentemente al menos un 75 % en peso del mismo, y hasta un 30 %, más preferentemente un 10 a un 25 %, en peso de carbono.

Las baterías secundarias que contienen un cátodo que incluye material electroactivo de la invención exhiben una retención de capacidad inesperadamente buena tras el ciclado de la batería (es decir, sometiendo la batería a ciclos repetidos de carga/descarga), manteniendo al mismo tiempo la capacidad específica y el rendimiento de velocidad. En una batería secundaria (recargable), la buena retención de capacidad se correlaciona con una larga vida útil de la batería y un rendimiento más consistente de la misma a medida que se carga y descarga repetidamente. Esta buena retención de capacidad se observa a temperatura ambiente (20-25 °C) y a temperaturas algo elevadas (40-50 °C) como se suelen producir durante el funcionamiento de un dispositivo eléctrico que contiene la batería (y al que se suministra energía por la batería).

La prueba del ciclo de vida para los fines de esta invención se realiza usando celdas completas con ánodos de grafito en bolsas. Los ánodos, cátodos y separadores se cortan. Las lengüetas de corriente están soldadas a la lámina de electrodo, el separador se intercala entre las láminas de electrodo y las capas intercaladas se sellan al vacío en una bolsa de película laminada de aluminio llena de electrolito (LiPF₆ 1,15 M en carbonato de etileno/carbonato de etilmetilo (relación en volumen 1:3) + 2 % de carbonato de vinilideno). La relación de capacidad ánodo/cátodo se mantiene entre 1,1 y 1,2 para evitar que el litio se deposite en el ánodo y para un buen rendimiento de ciclado. Después del sellado y ensamblaje, las células pasan por el siguiente ciclo de formación: 1^{er} ciclo: C/20 a 4,2 V, corte C/100 (carga); reposar 15 minutos a temperatura ambiente; C/20 a 2,7 V (descarga), 2^{do} ciclo: C/20-4,2 V, corte C/100 (carga); reposar a 50 °C durante 24 horas y a continuación desgasificar a temperatura ambiente; C/20 a 2,7 V (descarga). Después del ciclo de formación, las células se ciclan en un probador electroquímico Maccor a 50 °C según el siguiente protocolo: 1C a 4,2 C, corte C/20 (carga), reposar 15 minutos; C/10 a 2,7 V (descarga).

Las baterías de litio que contienen cátodos que contienen el material electroactivo de la invención también presentan una buena capacidad específica, que a menudo se acerca a lo teórico. La capacidad específica se mide usando medias celdas a 25 °C en pruebas electroquímicas usando un probador electroquímico Maccor 4000 o un probador electroquímico equivalente, usando en orden velocidades de descarga de C/10, 1C, 5C, 10C y finalmente C/10. El olivino de litio-metal de transición producido de acuerdo con la invención, puede tener una capacidad específica de al menos el 80 %, al menos el 90 % o incluso al menos el 93 % de la capacidad teórica en pruebas de 5C en celdas de tipo botón. Por ejemplo, un olivino de litio-metal de transición fabricado de acuerdo con la invención puede presentar, por ejemplo, una capacidad específica de al menos 140 mAh/g, al menos 150 mAh/g, al menos 155 mAh/g o incluso al menos 160 mAh/g con una velocidad de descarga C/10, valores que se acercan al valor teórico de aproximadamente 170 mAh/g.

Una batería de litio que contenga dicho cátodo puede tener cualquier diseño adecuado. Una batería de este tipo típicamente comprende, además del cátodo, un ánodo, un separador dispuesto entre el ánodo y el cátodo, y una solución electrolítica en contacto con el ánodo y el cátodo. La solución de electrolito incluye un disolvente y una sal de litio.

Los materiales de ánodo adecuados incluyen, por ejemplo, materiales carbonosos tales como grafito natural o artificial, brea carbonizada, fibras de carbono, microesferas de mesofase grafitizadas, negro de horno, negro de acetileno y diversos otros materiales grafitizados. Se describen ánodos carbonosos adecuados y métodos para construirlos, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos N.º 7.169.511. Otros materiales de ánodo adecuados incluyen metal de litio, aleaciones de litio, otros compuestos de litio tales como titanato de litio y óxidos metálicos tales como TiO₂, SnO₂ y SiO₂, así como materiales tales como Si, Sn o Sb.

El separador es convenientemente un material no conductor. No debe ser reactivo ni soluble en la solución de electrolito ni en ninguno de los componentes de la solución de electrolito en condiciones de funcionamiento. Generalmente son adecuados los separadores poliméricos. Ejemplos de polímeros adecuados para formar el

separador incluyen polietileno, polipropileno, polibuteno-1, poli-3-metilpenteno, copolímeros de etileno-propileno, politetrafluoroetileno, poliestireno, polimetilmetacrilato, polidimetilsiloxano, polietersulfonas y similares.

5 La solución de electrolito de batería tiene una concentración de sal de litio de al menos 0,1 moles/litro (0,1 M), preferentemente al menos 0,5 moles/litro (0,5 M), más preferentemente al menos 0,75 moles/litro (0,75 M), preferentemente hasta 3 moles/litro (3,0 M), y más preferentemente hasta 1,5 moles/litro (1,5 M). La sal de litio puede ser cualquiera que sea adecuada para su uso en baterías, incluyendo sales de litio tales como LiAsF₆, LiPF₆, LiPF₄(C₂O₄), LiPF₂(C₂O₄)₂, LiBF₄, LiB(C₂O₄)₂, LiBF₂(C₂O₄), LiClO₄, LiBrO₄, LiI₄, LiB(C₆H₅)₄, LiCH₃SO₃, LiN(SO₂C₂F₅)₂ y LiCF₃SO₃. El disolvente en la solución de electrolito de la batería puede ser o incluir, por ejemplo, un carbonato de alquileño cíclico como carbonato de etilo; un carbonato de dialquilo tal como carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo o carbonato de metiletilo, diversos éteres alquílicos; diversos ésteres cíclicos; diversos mononitrilos; dinitrilos tales como glutaronitrilo; sulfonas simétricas o asimétricas, así como derivados de los mismos; diversos sulfolanos, diversos ésteres orgánicos y ésteres de éter que tienen hasta 12 átomos de carbono, y similares.

15 La batería es preferentemente una batería secundaria (recargable), más preferentemente una batería de litio secundaria. En dicha batería, la reacción de carga incluye una disolución o delitiación de iones de litio del cátodo a la solución electrolítica y la incorporación simultánea de iones de litio al ánodo. La reacción de descarga, por el contrario, incluye una incorporación de iones de litio al cátodo desde el ánodo por medio de la solución electrolítica.

20 La batería que contiene un cátodo que incluye partículas de olivino de litio-metal de transición fabricadas de acuerdo con la invención se puede usar en aplicaciones industriales tales como vehículos eléctricos, vehículos eléctricos híbridos, vehículos eléctricos híbridos enchufables, vehículos y equipos aeroespaciales, bicicletas eléctricas, etc. La batería de la invención también es útil para hacer funcionar una gran cantidad de dispositivos eléctricos y electrónicos, tales como ordenadores, cámaras, videocámaras, teléfonos móviles, PDA, MP3 y otros reproductores de música, herramientas, televisiones, juguetes, reproductores de videojuegos, electrodomésticos, dispositivos médicos tales como marcapasos y desfibriladores, entre muchas otros.

25 Para ilustrar la invención se proporcionan los siguientes ejemplos, pero no pretenden limitar su alcance. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

30

Ejemplos de referencia 1-3 y muestras comparativas A-D

Los ejemplos de referencia 1-3 y las muestras comparativas A-D se preparan usando un proceso en estado sólido como se describe en el documento WO 2009/144600.

35

Tabla 1

Designación	Fórmula	a + 2b + 2c + dV
Muestra comp. A	LiMn _{0,8} Fe _{0,2} PO ₄	3,0
Muestra comp. B	Li _{1,025} Mn _{0,8} Fe _{0,2} PO ₄	3,025
Muestra comp. C	Li _{1,1} Mn _{0,71} Fe _{0,24} PO ₄	3,0
Muestra comp. D	Li _{1,1} Mn _{0,76} Fe _{0,19} PO ₄	3,0
Ejemplo 1	Li _{1,1} Mn _{0,8} Fe _{0,1} Mg _{0,05} PO ₄	3,0
Ejemplo 2	Li _{1,1} Mn _{0,8} Fe _{0,08} Mg _{0,07} PO ₄	3,0

40 Las partículas resultantes se mezclan con fibras de carbono crecidas en vapor y un aglutinante en una relación en peso de 93:2:5 para formar electrodos. Los electrodos reciben las mismas designaciones que los respectivos materiales electroactivos que contienen (como se indica en la tabla 1 anterior).

45 Las capacidades específicas de la media celda se miden a 20 °C con una velocidad de descarga C/10. Las células recién fabricadas se ciclan usando un protocolo de carga CC/CV con 2 ciclos a C/10 de carga/descarga, seguidos de ciclos posteriores a diferentes velocidades de C. La vida útil completa del ciclo de la celda se mide a temperatura elevada (50 °C) con carga/descarga de 1C/1C con carga CC/CV de 2,7 a 4,2 V. Se realizan dos ciclos de formación a temperatura ambiente (20 °C) con carga/descarga C/10 en el mismo intervalo de voltaje antes de colocar las celdas a temperatura elevada.

50 El ejemplo de referencia 1 conserva aproximadamente el 83 % de su capacidad específica inicial, el ejemplo de referencia 2 conserva el 90 % de su capacidad inicial. Cada una de las muestras comparativas pierde significativamente más de su capacidad inicial en esta prueba. Después de 168 ciclos, Los ejemplos de referencia 1-2 son equivalentes incluso en términos absolutos a la mejor de las muestras comparativas. Debido a la retención de capacidad superior exhibida durante los primeros 168 ciclos, se espera que los ejemplos de referencia 1-2, tras ciclos adicionales, muestren capacidades específicas más altas en términos absolutos que cualquiera de las muestras comparativas.

55 El material electroactivo de los ejemplos de referencia 1 y 2 contienen ambos más de 1 átomo de litio por grupo fosfato (a>1) y están dopados. La muestra comparativa A no está dopada y contiene sólo 1 átomo de litio por grupo fosfato

(a=1). El electrodo hecho de ese material conserva poco más del 60 % de su capacidad inicial después de solo 140 ciclos, y tiene una capacidad específica más baja en ese punto que cualquiera de los ejemplos de referencia 1 o 2.

5 Las muestras comparativas B, C y D tienen, cada una, un exceso de litio (a>1) pero no están dopadas. El electrodo fabricado con este material pierde capacidad con bastante rapidez durante el ciclo de carga/descarga, y demuestra que aumentar la cantidad de litio por sí solo proporciona pocos beneficios.

Ejemplos 3-7* y muestra comparativa E

10 (*Los ejemplos 3, 4, 6 y 7 son ejemplos de referencia)

15 Las partículas de LMFP de olivino que tienen las fórmulas indicadas en la tabla 2 siguiente se fabrican usando el siguiente proceso. En un tanque de mezcla con un agitador de alto cizallamiento (o mezclador de rotor y estator), se suspenden oxalato de hierro dihidrato (sólido) y carbonato de manganeso (sólido) con agua hasta una concentración del 35-45 % en peso de sólidos. En los casos en los que se incluya un metal dopante, el precursor del metal dopante es acetato de magnesio y/o acetato de cobalto. Una bomba dosifica lentamente ácido fosfórico al 85 % en el tanque de mezcla. El dióxido de carbono se libera cuando el ácido fosfórico reacciona con el carbonato de manganeso. Una vez finalizada la adición de ácido, se deja que la suspensión se mezcle durante unos 30 minutos para permitir que el dióxido de carbono continúe liberando gas. A continuación, se añade hidróxido de litio monohidrato (sólido) al tanque de mezcla. La suspensión pasa por una fase viscosa a medida que el hidróxido de litio se mezcla con los sólidos. La adición de LiOH es exotérmica y la temperatura aumenta a 55-60 °C.

25 Una vez bien mezcladas, las suspensiones se muelen con una serie de dos molinos. Los materiales primero se cargan en un molino estilo disco Centex. El tamaño del medio de molienda es de aproximadamente 0,7-0,9 mm de diámetro. Una vez que el molino esté funcionando en condiciones estables, se carga polvo de acetato de celulosa. Se añaden aminopropanol y ácido cítrico para controlar la viscosidad. La molienda continúa hasta que las partículas se reducen a menos de 40 micras. A continuación, el material se transfiere a un molino Buhler Micromedia con medios de molienda que tienen un tamaño de 0,1-0,3 mm de diámetro. La molienda continúa hasta que las partículas se reducen a aproximadamente 50 nm de diámetro.

30 Las muestras molidas se secan por aspersión a 170 °C para aglomerar las partículas pequeñas en bolas de tamaño micrométrico con diámetros de hasta aproximadamente 20 micras. Las partículas secadas por aspersión contienen aproximadamente un 5 % de agua. Las partículas secadas por aspersión se calcinan bajo una atmósfera que contiene < 100 ppm de oxígeno. Las partículas se calientan desde temperatura ambiente hasta 400 °C durante tres horas y se mantienen a 400 °C durante una hora. A continuación se aumenta la temperatura a 650 °C durante dos horas y se mantiene a 650 °C durante tres horas. Durante el proceso de calcinación se desprenden CO, CO₂, H₂O, ácido acético y alquitranes. A continuación, las partículas se enfrían por debajo de 60 °C y se tamizan a través de un tamiz de 44 micras.

40

Tabla 2

Designación	Fórmula	a + 2b + 2c + dV
Ej. 3*	Li _{1,05} Mn _{0,75} Fe _{0,1} Mg _{0,07} CO _{0,01} PO ₄	2,87
Ej. 4*	Li _{1,05} Mn _{0,75} Fe _{0,24} Co _{0,01} PO ₄	3,05
Ej. 5	Li _{1,05} Mn _{0,7} Fe _{0,23} Mg _{0,03} Co _{0,01} PO ₄	2,99
Ej. 6*	Li _{1,05} Mn _{0,75} Fe _{0,15} Mg _{0,04} Co _{0,01} PO ₄	2,95
Ej. 7*	Li _{1,05} Mn _{0,71} Fe _{0,19} Mg _{0,04} Co _{0,01} PO ₄	2,95
Muestra comp. E	Li _{1,05} Mn _{0,71} Fe _{0,24} PO ₄	2,95
* Ejemplo de referencia		

45 La capacidad específica de la media celda a 25 °C se mide en cada uno de los ejemplos de referencia de electrodos 4, 6 y 7, y los ejemplos 5 y 8 y para la muestra comparativa A (tabla 1) usando un probador electroquímico Maccor 4000. Las pruebas se realizan usando medias celdas con velocidades de carga/descarga de 0,1C, 5C y 10 C. Los resultados son los indicados en la tabla 3.

Tabla 3

Designación de muestra	Capacidad específica (mAh/g)		
	0,1C	5C	10C
Ej. 3*	145	128	117
Ej. 4*	155	135	108
Ej. 5	146	128	113
Ej. 6*	148	120	100
Ej. 7*	147	123	105
Muestra comp. A	154	135	118
* Ejemplo de referencia			

Se ensamblan baterías de media celda y de celda completa para los ejemplos de referencia 3-4, 6 y 7, y el ejemplo 5 y la muestra comparativa E. El ánodo en cada caso es litio (en el caso de una media celda) y un grafito disponible comercialmente (en el caso de una celda completa), la relación de capacidad ánodo/cátodo es de 1,1 a 1,2 para las celdas completas, y la densidad total del cátodo es de 1,4-1,6 g/cm³. Se usa un separador disponible comercialmente con un electrolito de una solución de LiPF₆ 1,15 molar en una mezcla 1:3 en peso de carbonato de etileno y carbonato de etilmetilo que también contiene el 2 % en peso de carbonato de vinilideno.

Las energías de descarga a velocidades de descarga de 1/10C, 1C y 5C se miden a 25 °C en cada una de las medias celdas (ánodo de litio) usando configuraciones de celdas de tipo botón 2025. Las celdas se cargaron usando una corriente constante (velocidad de 1/10 C) a 4,25 V, y a continuación se mantuvieron a un voltaje constante de 4,25 hasta que la corriente desciende a C/100. La descarga se realiza a corriente constante (que varía con diferentes velocidades C) con un corte de voltaje de 2,7 V. La energía de descarga se calcula como el producto de la capacidad integrada frente al voltaje. Los resultados son tal como se indican en la tabla 4.

Tabla 4

Designación de muestra	Energía de descarga (W-h/kg)		
	0,1C	1C	5C
Ej. 3*	577	535	470
Ej. 4*	587	540	450
Ej. 5	570	530	450
Ej. 6*	577	525	430
Ej. 7*	570	525	440
Muestra comp. E	585	555	495
* Ejemplo de referencia			

Se realiza un ciclado de celda completa a 50 °C en cada uno de los ejemplos de batería 3 a 7 (los ejemplos 3, 4, 6 y 7 son ejemplos de referencia). Se usan configuraciones de celdas en bolsa que consisten en un cátodo y un ánodo recubiertos por un solo lado con un separador encerrado en una bolsa sellada con electrolito. Se realizan dos ciclos de formación a temperatura ambiente, que consisten en una carga de corriente constante a una velocidad de 1/10 C a 4,2 V, con un voltaje constante mantenido a 4,2 V hasta que la corriente decaiga a C/100. Después de un descanso de 5 minutos, la celda se descarga a corriente constante (C/10) hasta un corte de voltaje de 2,7 V. Después de los dos ciclos iniciales, la celda se traslada a un horno a 50 °C para ciclado. La prueba del ciclo se realiza usando una carga de corriente constante 1C a 4,2 V, con un voltaje constante mantenido a 4,2 V hasta que la corriente decaiga a C/100. La descarga se realiza a una corriente constante 1C con un corte de 2,7 V. La desgasificación de la celda en bolsa se realiza después de 5 ciclos a temperatura elevada, mediante la eliminación de los gases en la bolsa y el resellado de la bolsa. Los ejemplos 3, 5, 6 y 7 (los ejemplos 3, 6 y 7 son ejemplos de referencia) conservan al menos el 80 % de su capacidad inicial durante de 325 a 350 ciclos a 50 °C, ciclado 1C/1C. El ejemplo de referencia 4 conserva aproximadamente el 92,5 % de su capacidad inicial solo hasta 250 ciclos. Estos resultados, junto con los resultados notificados en la tabla 4, demuestran la ventaja de seleccionar el valor de a + 2b + 2c + dV ligeramente por debajo de 3,00. El ejemplo de referencia 4, que tiene exceso de litio (a>1,0) y está dopado con Co pero tiene un a + 2b + 2c + dV de 3,05, muestra una mayor pérdida de capacidad a velocidades de descarga más altas y una pérdida de capacidad más rápida en el ciclado que los otros ejemplos, en el que a + 2b + 2c + dV < 3 y tiene dopaje tanto con Mg como con Co. El ejemplo comparativo E, que no tiene ningún dopaje, presenta un ciclo de vida deficiente y puede conservar el 80 % de su capacidad durante menos de 250 ciclos.

Ejemplos 8 y 9 y muestras comparativas E y F

Las partículas de LMFP de olivino que tienen las fórmulas indicadas en la tabla 5 a continuación se fabrican usando el proceso descrito para los ejemplos de referencia 1-3.

Tabla 5

Designación	Fórmula	a + 2b + 2c + dV
Ej. 8	Li _{1,05} Mn _{0,75} Fe _{0,2} Mg _{0,02} Co _{0,01} PO ₄	3,01
Ej. 9	Li _{1,05} Mn _{0,75} Fe _{0,15} Mg _{0,05} Co _{0,01} PO ₄	2,97
Muestra comp. E	Li _{1,05} Mn _{0,71} Fe _{0,24} PO ₄	2,95
Muestra comp. F	Li _{1,0} Mn _{0,75} Fe _{0,25} PO ₄	3,00

La capacidad específica de la media celda a 25 °C y la energía de descarga se miden para cada uno de los ejemplos de electrodo 8 y 9 y para las muestras comparativas E y F como se describió anteriormente. Los resultados son como se indican en las tablas 6 y 7.

Tabla 6

Designación de muestra	Capacidad específica (mAh/g)			
	C/10	1C	5C	10C
Ej. 8	148	140	124	112

(continuación)

Designación de muestra	Capacidad específica (mAh/g)			
	C/10	1C	5C	10C
Ej. 9	150	144	132	116
Muestra comp. E	147	139	118	93
Muestra comp. F	146	127	88	47

Como puede observarse a partir de los datos mostrados en la tabla 6, las capacidades específicas son mucho mayores para los ejemplos 8 y 9 a velocidades de descarga más altas.

5

Tabla 7

Designación de muestra	CC/(CC+CV)	V _{prom} (descarga), C/10	Energía de descarga a C/10 (Wh/kg)	V _{prom} (descarga), 5C
Ej. 8	0,68	3,83	564	3,61
Ej. 9	0,71	3,86	579	3,54
Muestra comp. E	0,70	3,85	565	3,45
Muestra comp. F	0,38	3,80	553	3,29

Como se observa a partir de los datos de la tabla 7, los cuatro materiales de electrodo probados proporcionan voltaje promedio y energía de descarga similares a una velocidad de descarga baja (C/10). Sin embargo, a una velocidad de descarga alta (5C), el voltaje operativo promedio es significativamente mayor para los ejemplos 8 y 9 que para los comparativos.

10

Ejemplos 10-15*

15 (*Los ejemplos 13 a 15 son ejemplos de referencia)

Las partículas de LMFP de olivino que tienen las fórmulas indicadas en la tabla 8 a continuación se fabrican usando el método general descrito para los ejemplos 4-8 anteriores (los ejemplos 4, 6 y 7 son ejemplos de referencia).

20

Tabla 8

Ej. N.º	Fórmula	a + 2b + c + dV	2b + c + dV
10	Li _{1,04} Mn _{0,79} Fe _{0,16} Mg _{0,05} Co _{0,003} PO ₄	3,046	2,006
11	Li _{1,08} Mn _{0,79} Fe _{0,16} Mg _{0,05} Co _{0,003} PO ₄	3,086	2,006
12	Li _{1,04} Mn _{0,76} Fe _{0,15} Mg _{0,05} Co _{0,003} PO ₄	2,966	1,926
13*	Li _{1,04} Mn _{0,76} Fe _{0,24} Co _{0,003} PO ₄	3,046	2,006
14*	Li _{1,08} Mn _{0,76} Fe _{0,24} Co _{0,003} PO ₄	3,08	2,00
15*	Li _{1,04} Mn _{0,73} Fe _{0,23} Co _{0,003} PO ₄	2,96	1,92

* Ejemplo de referencia

Se miden la conductividad, la absorción de humedad, el área superficial y el pH de cada uno de estos materiales. Además, los electrodos se fabrican y prueban a partir de cada uno de estos materiales de la manera descrita con respecto a los ejemplos de referencia 1-3. Los resultados son tal como se indican en la tabla 9.

25

Tabla 9

Ej. N.º	capacidad de descarga C/10, mAh/g	1C, capacidad de descarga, mAh/g	Contenido de humedad después de 5 horas de exposición a condiciones ambientales (ppm)	Conductividad, S/cm	Área superficial, m ² /g	pH
10	151,0	146,0	4819	3,8 X 10 ⁻⁶	33,9	10,2
11	146,4	140,4	5976	9,8 X 10 ⁻⁸	37,5	10,3
12	148,7	144,8	5053	2,2 X 10 ⁻⁵	26,2	10,0
13*	150,0	142,5	6928	1,3 X 10 ⁻⁶	26,2	ND
14*	155,7	150,4	6916	1,5 X 10 ⁻⁶	31,7	ND
15*	153,9	147,1	3612	3,0 X 10 ⁻⁵	19,5	ND

* Ejemplo de referencia

REIVINDICACIONES

1. Un material de cátodo particulado que comprende un material electroactivo que tiene la fórmula empírica $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{D}_d\text{PO}_4$, en donde
- 5 a es un número de 1,04 a 1,08;
 b es de 0,70 a 0,85;
 c es de 0,15 a 0,25;
 d es de 0,02 a 0,10; y
- 10 $1,92 \leq (2b + 2c + dV) \leq 2,01$, en donde V es la valencia de D, y D es un ion metálico seleccionado entre uno o más de magnesio, cobalto o una mezcla de magnesio y cobalto y además en donde al menos una porción del material electroactivo tiene una estructura de olivino.
2. Un nanocompuesto que contiene al menos un 70 % en peso de un material de cátodo particulado de la reivindicación 1 con hasta un 30 % en peso de un grafito, negro de humo y/u otro carbono conductor.
- 15 3. Un cátodo de batería que comprende el material de cátodo de la reivindicación 1, o el nanocompuesto de la reivindicación 2.
- 20 4. Una batería de litio que comprende un ánodo, un cátodo de batería de la reivindicación 3, un separador dispuesto entre el ánodo y el cátodo, y una solución electrolítica que contiene al menos una sal de litio.
5. Un método para fabricar un material de cátodo de fosfato de litio-manganeso-metal de transición de olivino que comprende
- 25 a) formar una mezcla de al menos un precursor de litio, al menos un precursor de hierro, al menos un precursor de manganeso, al menos un precursor de metal dopante seleccionado de un precursor de magnesio, un precursor de cobalto o una mezcla de precursores de magnesio y cobalto y al menos un precursor de iones de H_xPO_4 donde x es 0, 1 o 2, en donde los precursores están presentes en cantidades tales que:
- 30 la relación molar de iones de litio respecto a iones de H_xPO_4 es de 1,04 a 1,08;
 la relación molar de iones de manganeso respecto a iones de H_xPO_4 es de 0,70 a 0,85;
 la relación molar de iones de hierro respecto a iones de H_xPO_4 es de 0,15 a 0,25;
 la relación molar de iones de metal dopante respecto a iones de H_xPO_4 es de 0,02 a 0,10; y
- 35 la relación molar de iones de litio, manganeso, hierro y metal dopante combinados respecto a iones de H_xPO_4 es tal que $[(2 \times \text{moles de Mn}) + (2 \times \text{moles de Fe}) + (V \times \text{moles de metal dopante})]$ es $(1,92 \text{ a } 2,01 \times \text{moles de } \text{H}_x\text{PO}_4)$, en donde V es la valencia del metal dopante;
- 40 b) moler la mezcla y a continuación;
 c) calcinar la mezcla molida para formar el material de cátodo de fosfato de litio-manganeso-hierro de olivino.