

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 581**

21 Número de solicitud: 202390161

51 Int. Cl.:

C01B 25/45 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/136 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

26.08.2022

30 Prioridad:

29.12.2021 CN 202111634305

43 Fecha de publicación de la solicitud:

16.09.2024

71 Solicitantes:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (33.3%)**

**No. 6, Zhixin Avenue, Leping Town, Sanshui
District**

528137 Foshan, Guangdong CN;

**HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (33.3%) y**

HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD (33.3%)

72 Inventor/es:

ZHONG, Yingsheng;

YU, Haijun;

XIE, Yinghao;

LI, Aixia;

LI, Bo y

LI, Changdong

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

54 Título: **FOSFATO DE HIERRO-LITIO DOPADO ENCAPSULADO EN LIGANDO, MÉTODO DE PREPARACIÓN Y USO CORRESPONDIENTES**

57 Resumen:

Fosfato de litio y hierro dopado encapsulado en ligando, y un método de preparación para el mismo y la utilización del mismo. El fosfato de litio y hierro dopado encapsulado en ligando tiene una fórmula general de $\text{LiFePO}_4\text{@Mn-T-C/N}$; y T es por lo menos uno de entre zinc, níquel, cobre, hierro, cobalto, zirconio, aluminio, galio y cromo. El fosfato de litio y hierro dopado encapsulado en ligando está en un tipo de dopado mediante dopaje con un conductor con microesferas de carbono soportado sobre material compuesto. El conductor con microesferas de carbono soportado sobre material compuesto presenta un tamaño de partícula de 80 a 150 nm y, por tanto, puede soportar mayor tensión y reducir la probabilidad de agrietamiento. La integridad estructural del fosfato de litio y hierro esférico dopado con el conductor con microesferas de carbono soportado sobre material compuesto es más fácil de controlar.

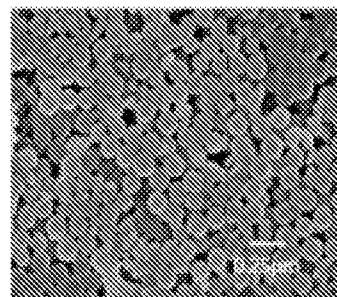


FIG. 1

ES 2 978 581 A2

DESCRIPCIÓN

Fosfato de litio y hierro dopado encapsulado en ligando, y método de preparación para el mismo y utilización del mismo

5

Campo de la invención

La presente invención pertenece al campo técnico de baterías de iones de litio, y más particularmente, se refiere a un fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando, a un
10 método de preparación para el mismo, y a la aplicación del mismo.

Estado de la técnica

Actualmente, los materiales de electrodo positivo relativamente maduros para baterías de
15 litio contienen principalmente un metal de transición (óxidos de litio-cobalto, manganato de litio, estructuras de tipo olivino, etc.), y compuestos de flúor y cloro. Los materiales de electrodo positivo de óxido de litio-cobalto son el modelo de negocio con más éxito, inicialmente comercializados por Sony Corporation. Sin embargo, la principal limitación de los mismos se encuentra en un coste excesivamente alto, junto con una baja estabilidad
20 térmica, que provoca fácilmente combustión espontánea, por ejemplo, explosiones y combustiones espontáneas en algunas marcas de teléfonos móviles y vehículos eléctricos. El manganato de litio presenta una toxicidad relativamente baja, es económico y presenta un rendimiento de ciclo particularmente bajo, lo que también limita la comercialización adicional del manganato de litio. Se han estudiado ampliamente cloruros y fluoruros metálicos debido
25 a su mayores capacidades y capacidades específicas teóricas. Sin embargo, los cloruros y fluoruros metálicos a menudo experimentan problemas, tales como conductividad eléctrica deficiente, expansión de volumen y reacciones secundarias no deseadas.

El material de fosfato de litio y hierro (LFP), que presenta una estructura de tipo olivino y es
30 económico, extremadamente estable, no tóxico y respetuoso con el medioambiente, es particularmente adecuado para aplicaciones en baterías de litio de potencia. Sin embargo, la eficiencia de carga-descarga del mismo no es satisfactoria. Dadas sus excelentes propiedades, merece la pena estudiar la modificación y la mejora de la eficiencia de carga-descarga del fosfato de litio y hierro. En general, los experimentos de modificación única

están a menudo limitados por las condiciones, y los efectos de la modificación no son buenos, especialmente para materiales de electrodo positivo de fosfato de litio y hierro.

Descripción de la invención

5

La presente invención tiene como objetivo resolver por lo menos uno de los problemas técnicos mencionados anteriormente que existen en la técnica anterior. Con este fin, la presente invención propone un fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando, un método de preparación para el mismo, y la aplicación del mismo. El fosfato de litio y hierro
10 dopado recubierto con ligando presenta una estabilidad estructural y rendimiento electroquímico excelentes.

Para lograr el objetivo anterior, la presente invención utiliza las siguientes soluciones técnicas:

15

Se proporciona un fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando con una fórmula general de $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-T-C/N}$, en la que T es por lo menos uno de entre zinc, níquel, cobre, hierro, cobalto, zirconio, aluminio, galio o cromo.

20 Preferentemente, T es por lo menos uno de entre zinc, níquel, cobre, cobalto, zirconio o galio.

Preferentemente, Mn-T-C/N es Mn-T soportado sobre C/N. C/N es un conductor con microesferas de carbono.

25

Preferentemente, el fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando es uno de entre $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zn/Ga-C/N}$, $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Cu/Co/Zr-C/N}$, $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zn/Co-C/N}$, $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Co/Cu-C/N}$, $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zr/Cu-C/N}$, $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zr/Cu/Co-C/N}$ o $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zn/Cu/Co-C/N}$.

30

Se proporciona un método para preparar un fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando, en el que el método de preparación se utiliza para preparar el fosfato de litio y hierro recubierto mencionado anteriormente.

- 5 En particular, el método para preparar un fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando comprende las siguientes etapas:

mezclar un fertilizante de fosfato, una fuente de hierro y un regulador, calentar la mezcla para una reacción, llevar a cabo la separación sólido-líquido, y tomar la fase sólida para una primera calcinación para obtener fosfato de hierro;

- 10 mezclar el fosfato de hierro con una fuente de litio, una fuente de carbono y un conductor con microesferas de carbono, agitar la mezcla, y someter la mezcla a una segunda calcinación para obtener fosfato de litio y hierro dopado con conductor con microesferas de carbono; y

- 15 mezclar el fosfato de litio y hierro dopado con conductor con microesferas de carbono con un sulfito y un ligando en fase líquida, agitar la mezcla, y someter la mezcla a envejecimiento, reticulación, y una tercera calcinación para obtener el fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando, en el que el conductor con microesferas de carbono comprende nanoesferas de carbono, 1,6-bis(dimetilamino)hexano, una fuente de manganeso, una fuente de T, metacrilamida y un dispersante; y la fuente de T comprende
20 por lo menos uno de entre sales de cloruro solubles, nitratos, o sulfatos de zinc, níquel, cobre, hierro, cobalto, zirconio, aluminio, galio o cromo.

- Preferentemente, la razón molar de P en el fertilizante de fosfato con respecto a Fe en la fuente de hierro con respecto a Li en la fuente de litio con respecto a C en la fuente de
25 carbono es de 1:(0.95-1.10):(0.95-1.15):(0.05-0.30).

Preferentemente, el fertilizante de fosfato es por lo menos uno de entre dihidrogenofosfato de amonio, hidrogenofosfato de diamonio, fosfato de amonio, dihidrogenofosfato de potasio, hidrogenofosfato de dipotasio, fosfato de potasio o fosfito de potasio.

30

Además, preferentemente, la pureza del fertilizante de fosfato alcanza la calidad para baterías.

Más preferentemente, en el fertilizante de fosfato, $\text{Ca} \leq 50 \text{ ppm}$, $\text{Mg} \leq 50 \text{ ppm}$, $\text{zinc} \leq 50 \text{ ppm}$, $\text{potasio} \leq 100 \text{ ppm}$, $\text{sodio} \leq 100 \text{ ppm}$, $\text{F} \leq 10 \text{ ppm}$, $\text{S} \leq 30 \text{ ppm}$, y $\text{Cl} \leq 30 \text{ ppm}$.

5 Preferentemente, la fuente de hierro es por lo menos uno de entre cloruro férrico, acetato férrico, nitrato férrico, sulfato férrico, hidróxido férrico u oxalato férrico.

Preferentemente, la reacción calentada comprende además controlar el pH del sistema de reacción para que sea inferior o igual a 3.0.

10 Preferentemente, el regulador es por lo menos uno de entre bromuro de octadeciltrimetilamonio, bromuro de cetiltrimetilamonio, bromuro de tetradeciltrimetilamonio o bromuro de dodeciltrimetilamonio.

15 Preferentemente, la cantidad añadida del regulador es de 0.001-0.010 de la masa total del fertilizante de fosfato y la fuente de hierro.

Preferentemente, la fuente de litio es por lo menos uno de entre hidróxido de litio, carbonato de litio, cloruro de litio, formiato de litio, fosfato de litio, oxalato de litio, sulfato de litio, nitrato de litio o bromuro de litio.

20

Preferentemente, la fuente de carbono es por lo menos uno de entre polvo de maltosa, jarabe de maíz, miel, polvo de glucosa o almidón.

Preferentemente, la atmósfera de la primera calcinación es una de entre N_2 , Ne, Ar o Kr.

25

Preferentemente, la temperatura de la primera calcinación es de 380 a 950 °C, y el tiempo de la primera calcinación es de 4 a 20 h.

30 Preferentemente, la cantidad añadida del conductor con microesferas de carbono es de 0.001-0.05 de la masa total del fosfato de hierro y la fuente de litio.

Preferentemente, el método para preparar el conductor con microesferas de carbono comprende las siguientes etapas: (1) mezclar de manera uniforme nanoesferas de carbono, una fuente de manganeso, una fuente de T, metacrilamida y un dispersante, y agitar, centrifugar, filtrar y secar la mezcla para obtener un precursor de conductor con microesferas de carbono soportado sobre material compuesto; y (2) mezclar de manera uniforme el precursor de conductor con microesferas de carbono soportado sobre material compuesto con 1,6-bis(dimetilamino)hexano y un dispersante y someter la mezcla a un tratamiento térmico para obtener el conductor con microesferas de carbono.

Más preferentemente, las nanoesferas de carbono, la fuente de manganeso, la fuente de T, la metacrilamida y el dispersante se mezclan a una razón de sólido con respecto a líquido de (0.5-5) g:(0.1-1) g:(0.1-1) g:(1-5) mL:(5-20) mL.

Más preferentemente, el tratamiento térmico presenta una temperatura comprendida entre 300 y 800 °C y un tiempo de 30 a 120 min.

Preferentemente, la fuente de manganeso es por lo menos uno de entre cloruro de manganeso, nitrato de manganeso o sulfato de manganeso.

Preferentemente, el dispersante es por lo menos uno de entre metanol, etanol, etilenglicol, glicerol, poli(alcohol vinílico), polietilenglicol, n-butanol, isobutanol o agua.

Preferentemente, la temperatura de envejecimiento es de 95-150 °C, y el tiempo de envejecimiento es de 4-12 h.

Preferentemente, la atmósfera de la segunda calcinación es una de entre N₂, Ne, Ar o Kr.

Preferentemente, la temperatura de la segunda calcinación es de 380 a 950 °C, y el tiempo de la segunda calcinación es de 4 a 20 h.

Preferentemente, el sulfito es por lo menos uno de entre sulfito de hierro, sulfito de sodio, sulfito de potasio, sulfito de litio o sulfito de amonio.

Preferentemente, la cantidad añadida del sulfito es de 0.001 a 0.1 de la masa del fosfato de litio y hierro, y además preferentemente, la cantidad añadida del sulfito es de 0.003 a 0.01 de la masa del fosfato de litio y hierro.

5

Preferentemente, el ligando en fase líquida se forma mezclando un ligando y un dispersante a una razón de sólido con respecto a líquido de (0.1-0.5):(2-10) g/mL.

Además preferentemente, la cantidad añadida del ligando es de 0.0001-0.03 de la masa del fosfato de litio y hierro.

10

Más preferentemente, la cantidad añadida del ligando es de 0.005-0.01 de la masa del fosfato de litio y hierro.

Además preferentemente, el ligando es por lo menos uno de entre 1,6-bis(1H-imidazol-4-ilformil)-hexano, 1,2-bis(1H-imidazol-4-carboxamido)etano, 4-hidroxi-(1,1'-bifenil)-3,5-dicarboxilato de dimetilo o 1,1',1''-(nitrilotris(benceno-4,1-diil))trietanona.

15

Preferentemente, la atmósfera de la tercera calcinación es una de entre N₂, Ne, Ar o Kr.

20

Preferentemente, la temperatura de la tercera calcinación está comprendida entre 380 y 950 °C, y el tiempo de la tercera calcinación es de 4 a 18 h.

La presente invención proporciona además una batería que comprende el fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando.

25

En comparación con la técnica anterior, la presente invención presenta los siguientes beneficios:

1. El tipo de dopado para el fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando de la presente invención se refiere a un dopado con un conductor con microesferas de carbono soportado sobre material compuesto. El conductor con microesferas de carbono soportado sobre material compuesto presenta un tamaño de partícula que alcanza un

30

nivel de 80 a 150 nm y, por tanto, puede soportar una tensión a una mayor intensidad, reduciendo de ese modo la probabilidad de agrietamiento. Después de ser dopado con el conductor con microesferas de carbono soportado sobre material compuesto, el fosfato de litio y hierro esférico deriva en un control más fácil de la integridad estructural del material. Además, puede contribuir a un área superficial específica considerable, y el efecto sinérgico de diversos iones metálicos soportados por el conductor con microesferas de carbono puede acortar la trayectoria de migración de los electrones en el interior del material y mejorar la conductividad eléctrica del material. Por tanto, el dopado con el conductor con microesferas de carbono soportado sobre material compuesto puede estabilizar la estabilidad de la estructura global del material de fosfato de litio y hierro esférico y mejorar el rendimiento electroquímico. Tras 50 ciclos de descarga, en comparación con los preparados en los ejemplos comparativos 1-3, los fosfatos de litio y hierro preparados en las formas de realización 1-6 tienen mayores capacidades de descarga específicas y estructuras superiores, y también, en consecuencia, potencian y mejoran el rendimiento de ciclo de un material de electrodo positivo de fosfato de litio y hierro. En cuanto al recubrimiento con ligando para el fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando, una estructura de entramado de Mn-T-C/N formada por una parte de ligando en fase líquida con Mn y T reforzará el fosfato de litio y hierro esférico.

2. En el método de preparación de la presente invención, el fosfato de litio y hierro se mezcla con un sulfito y un ligando en fase líquida y se agitan, y la mezcla se somete a envejecimiento, reticulación, y una tercera calcinación. Por un lado, la adición del sulfito impide que se oxide el hierro en el fosfato de litio y hierro esférico, lo que favorece el recubrimiento con ligando en fase líquida *ex situ*. Por otro lado, después del envejecimiento del fosfato de litio y hierro esférico en el ligando en fase líquida, puede producirse la reticulación con los metales soportados por el conductor con microesferas de carbono soportado sobre material compuesto dopante; además, el conductor con microesferas de carbono dopante en el fosfato de litio y hierro esférico soporta los metales Mn y T, una parte de ligando en fase líquida formará una estructura de entramado de Mn-T-C/N con Mn y T, y la estructura de entramado de Mn-T-C/N mejorará el fosfato de litio y hierro esférico. La estrategia de recubrimiento del recubrimiento del material de electrodo positivo de fosfato de litio y hierro con el ligando en fase líquida proporciona una nueva idea para la modificación de un material de electrodo positivo.

3. El conductor con microesferas de carbono soportado sobre material compuesto de la presente invención presenta no solo una conductividad eléctrica relativamente alta y una alta estabilidad química, sino también un bajo coste de fabricación y una síntesis simple. Por tanto, esto tiene un impacto positivo en la mejora del material de electrodo positivo de

fosfato de litio y hierro y favorece una aplicación comercial adicional del material de electrodo positivo de fosfato de litio y hierro.

Breve descripción de los dibujos

5

La figura 1 es una imagen de SEM de un conductor con microesferas de carbono preparado en la forma de realización 4 de la presente invención;

la figura 2 es una imagen de TEM del conductor con microesferas de carbono preparado en la forma de realización 4 de la presente invención;

10

la figura 3 es una imagen de SEM de un fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando preparado en la forma de realización 4 de la presente invención; y

la figura 4 es un gráfico de capacidad de descarga específica de los fosfatos de litio y hierro dopados recubiertos con ligando preparados en la forma de realización 4 de la presente invención y la forma de realización comparativa 3 desde la 1ª hasta la 50ª descargas.

15

Descripción detallada de unas formas de realización de la invención

20

El concepto de la presente invención y los efectos técnicos producidos por la misma se describirán clara y completamente a continuación haciendo referencia a las formas de realización para entender completamente los objetivos, las características y los efectos de la presente invención. Obviamente, las formas de realización descritas son solo algunas, no todas, de las formas de realización de la presente invención. Otras formas de realización obtenidas por los expertos en la materia basándose en las formas de realización de la presente invención sin implicar ningún esfuerzo inventivo se encuentran todas dentro del alcance de protección de la presente invención.

25

Forma de realización 1

30

El fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando de esta forma de realización tiene una fórmula química de $\text{LiFePO}_4\text{@Mn-Zn/Ga-C/N}$.

Las etapas específicas del método de preparación para el fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando de esta forma de realización son las siguientes:

(1) se añaden gota a gota 100 mL de dihidrogenofosfato de amonio 0.74 mol/L y 70 mL de sulfato férrico 0.50 mol/L a un recipiente de reacción con una capacidad de 500 mL y se agita, durante lo cual se añaden gota a gota 20 mL de una disolución que contiene 0.20 g de cloruro de octadeciltrimetilamonio, se añade una cantidad adecuada de ácido fosfórico para controlar el pH de la disolución para que sea de 2.3, se envía el recipiente de reacción a una caja de calentamiento para su calentamiento en el Ar de carga a 585 °C durante 6 h, y después de dejar en reposo durante la noche, se filtra el producto, se lava y se seca para obtener 11.7 g de fosfato de hierro esférico;

(2) se mezclan de manera uniforme 2.5 g de nanoesferas de carbono, 0.05 g de sulfato de manganeso, 0.05 g de cloruro de zinc, 0.05 g de sulfato de galio, 1.2 g de metacrilato y 5 mL de agua desionizada y se agitan, y la mezcla se centrifuga, se filtra y se envía a una caja de secado para su secado a 150 °C durante 5 h para obtener 3.3 g de un precursor de conductor con microesferas de carbono soportado sobre material compuesto a base de manganeso-zinc-galio;

(3) se mezclaron de manera uniforme 3.3 g del precursor de conductor con microesferas de carbono soportado sobre material compuesto a base de manganeso-zinc-galio, 0.5 g de 1,6-bis(dimetilamino)hexano y 7 mL de etanol, y la mezcla se envía a una caja de secado para un tratamiento en el Ar de carga a 420 °C durante 35 min para obtener 3.7 g de un conductor con microesferas de carbono;

(4) se mezclan 11.7 g del fosfato de hierro esférico obtenido en la etapa (1), 0.1 g del conductor con microesferas de carbono, 1.8 g de hidróxido de litio, 0.3 g de jarabe de maíz y 20 mL de polietilenglicol y se agitan, la mezcla se envía adicionalmente a una caja de calentamiento para su secado, y después de su calentamiento en el Ar de carga a 650 °C durante 8 h, se obtienen 12.3 g de un fosfato de litio y hierro esférico dopado con conductor con microesferas de carbono; y

(5) se añaden 0.15 g de sulfito de amonio, 12.3 g del fosfato de litio y hierro esférico dopado con conductor con microesferas de carbono y 15 mL de polietilenglicol (que contiene 0.35 g de 1,6-bis(1H-imidazol-4-ilformil)-hexano) a un recipiente de reacción y se agitan, la mezcla se envejece a 95 °C durante 10 h, se calienta adicionalmente en el Ar de carga a 450 °C durante 7.5 h, y después de su triturado, lavado, secado y desmagnetización, se obtiene el fosfato de litio y hierro dopado con conductor con microesferas de carbono recubierto con ligando $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zn/Ga-C/N}$.

Forma de realización 2

El fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando de esta realización tiene una fórmula química de $\text{LiFePO}_4@ \text{Mn-Zn/Co-C/N}$.

- 5 Las etapas específicas del método de preparación para el fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando de esta forma de realización son las siguientes:

(1) se añaden gota a gota 110 mL de dihidrogenofosfato de amonio 0.74 mol/L y 73 mL de sulfato férrico 0.50 mol/L a un recipiente de reacción resistente a alta temperatura con una capacidad de 500 mL y se agitan, durante lo cual se añaden gota a gota 20 mL de
10 una disolución que contiene 0.20 g de cloruro de octadeciltrimetilamonio, se añade una cantidad adecuada de ácido fosfórico para controlar el pH de la disolución para que sea de 2.3, se envía el recipiente de reacción a una caja de calentamiento para su calentamiento en el Ar de carga a 585 °C durante 6 h, y después de dejar en reposo durante la noche, se filtra el producto, se lava y se seca para obtener 11.7 g de fosfato de
15 hierro esférico;

(2) se mezclan de manera uniforme 2.5 g de nanoesferas de carbono, 0.05 g de sulfato de manganeso, 0.05 g de cloruro de zinc, 0.05 g de sulfato de cobalto, 1.0 g de metacrilato y 5 mL de agua desionizada y se agitan, y la mezcla se centrifuga, se filtra y se envía a una caja de secado para su secado a 150 °C durante 5 h para obtener 3.3 g de un precursor
20 de conductor con microesferas de carbono soportado sobre material compuesto a base de manganeso-zinc-cobalto;

(3) se mezclan de manera uniforme 3.3 g del precursor de conductor con microesferas de carbono soportado sobre material compuesto a base de manganeso-zinc-cobalto, 0.5 g de 1,6-bis(dimetilamino)hexano y 7 mL de etanol, y se envía la mezcla a una caja de
25 secado para un tratamiento en el Ar de carga a 420 °C durante 35 min para obtener 3.7 g de un conductor con microesferas de carbono;

(4) se mezclan 11.7 g del fosfato de hierro esférico obtenido en la etapa (1), 0.15 g del conductor con microesferas de carbono, 1.8 g de hidróxido de litio, 0.3 g de jarabe de maíz y 20 mL de polietilenglicol y se agitan, la mezcla se envía adicionalmente a una caja
30 de calentamiento para su secado, y después de su calentamiento en el Ar de carga a 650 °C durante 8 h, se obtienen 12.4 g de un fosfato de litio y hierro esférico dopado con conductor con microesferas de carbono; y

(5) se añaden 0.18 g de sulfito de amonio, 12.4 g del fosfato de litio y hierro esférico dopado con conductor con microesferas de carbono y 18 mL de polietilenglicol (que

contiene 0.4 g de 1,6-bis(1H-imidazol-4-ilformil)-hexano) a un recipiente de reacción y se agitan, la mezcla se envejece a 95 °C durante 10 h y se calienta adicionalmente en el Ar de carga a 540 °C durante 6 h, y después de su triturado, lavado, secado y desmagnetización, se obtienen el fosfato de litio y hierro dopado con conductor con microesferas de carbono recubierto con ligando $\text{LiFePO}_4\text{@Mn-Zn/Co-C/N}$.

Forma de realización 3

El fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando de esta forma de realización tiene una fórmula química de $\text{LiFePO}_4\text{@Mn-Co/Cu-C/N}$.

Las etapas específicas del método de preparación para el fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando de esta forma de realización son las siguientes:

(1) se añaden gota a gota 115 mL de dihidrogenofosfato de amonio 0.74 mol/L y 75 mL de sulfato férrico 0.50 mol/L a un recipiente de reacción resistente a alta temperatura con una capacidad de 500 mL y se agitan, durante lo cual se añaden gota a gota 25 mL de una disolución que contiene 0.20 g de cloruro de octadeciltrimetilamonio, se añade una cantidad adecuada de ácido fosfórico para controlar el pH de la disolución para que sea de 2.4, el recipiente de reacción se envía a una caja de calentamiento para su calentamiento en el Ar de carga a 585 °C durante 6 h, y después de dejar en reposo durante la noche, el producto se filtra, se lava y se seca para obtener 11.9 g de fosfato de hierro esférico;

(2) se mezclan de manera uniforme 2.5 g de nanoesferas de carbono, 0.06 g de sulfato de manganeso, 0.06 g de cloruro de zinc, 0.04 g de sulfato de galio, 1.5 g de metacrilato y 9 mL de agua desionizada y se agitan, y la mezcla se centrifuga, se filtra y se envía a una caja de secado para su secado a 150 °C durante 5 h para obtener 3.5 g de un precursor de conductor con microesferas de carbono soportado sobre material compuesto a base de manganeso-cobalto-cobre;

(3) se mezclan de manera uniforme 3.5 g del precursor de conductor con microesferas de carbono soportado sobre material compuesto a base de manganeso-cobalto-cobre, 0.65 g de 1,6-bis(dimetilamino)hexano y 7 mL de etanol, y la mezcla se envía a una caja de secado para un tratamiento en el Ar de carga a 420 °C durante 35 min para obtener 3.9 g de un conductor con microesferas de carbono;

(4) se mezclan 11.9 g del fosfato de hierro esférico obtenido en la etapa (1), 0.2 g del conductor con microesferas de carbono, 1.9 g de hidróxido de litio, 0.3 g de jarabe de

maíz y 22 mL de polietilenglicol y se agitan, la mezcla se envía adicionalmente a una caja de calentamiento para su secado, y después de su calentamiento en el Ar de carga a 650 °C durante 8 h, se obtienen 12.3 g de un fosfato de litio y hierro esférico dopado con conductor con microesferas de carbono; y

(5) se añaden 0.2 g de sulfito de amonio, 12.3 g del fosfato de litio y hierro esférico dopado con conductor con microesferas de carbono y 20 mL de polietilenglicol (que contiene 0.5 g de 1,2-bis(1H-imidazol-4-carboxamido)etano) a un recipiente de reacción y se agitan, la mezcla se envejece a 120 °C durante 9 h y se calienta adicionalmente en el Ar de carga a 590 °C durante 5 h, y después de su triturado, lavado, secado y desmagnetización, se obtiene el fosfato de litio y hierro dopado con conductor con microesferas de carbono recubierto con ligando $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Co/Cu-C/N}$.

Forma de realización 4

El fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando de esta forma de realización tiene una fórmula química de $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zr/Cu-C/N}$.

Las etapas específicas del método de preparación para el fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando de esta forma de realización son las siguientes:

(1) se añaden gota a gota 110 mL de dihidrogenofosfato de potasio 0.74 mol/L y 70 mL de nitrato férrico 0.53 mol/L a un recipiente de reacción resistente a alta temperatura con una capacidad de 500 mL y se agitan, durante lo cual se añaden gota a gota 20 mL de una disolución que contiene 0.20 g de bromuro de cetiltrimetilamonio, se añade una cantidad adecuada de ácido fosfórico para controlar el pH de la disolución para que sea de 2.6, el recipiente de reacción se envía a una caja de calentamiento para su calentamiento en el Ar de carga a 585 °C durante 6 h, y después de dejar en reposo durante la noche, se filtra el producto, se lava y se seca para obtener 11.8 g de fosfato de hierro esférico;

(2) se mezclan de manera uniforme 2.5 g de nanoesferas de carbono, 0.10 g de sulfato de manganeso, 0.05 g de sulfato de zirconio, 0.08 g de cloruro de cobre, 1.0 g de metacrilóilo y 6 mL de agua desionizada y se agitan, y la mezcla se centrifuga, se filtra y se envía a una caja de secado para su secado a 150 °C durante 5 h para obtener 2.9 g de un precursor de conductor con microesferas de carbono soportado sobre material compuesto a base de manganeso-zirconio-cobre;

(3) se mezclan de manera uniforme 2.9 g del precursor de conductor con microesferas de carbono soportado sobre material compuesto a base de manganeso-zirconio-cobre, 0.5 g

de 1,6-bis(dimetilamino)hexano y 7 mL de etanol, y se envía la mezcla a una caja de secado para un tratamiento en el Ar de carga a 460 °C durante 42 min para obtener 3.3 g de un conductor con microesferas de carbono;

(4) se mezclan 11.8 g del fosfato de hierro esférico obtenido en la etapa (1), 1.85 g de hidróxido de litio, 0.3 g de glucosa, 0.2 g del conductor con microesferas de carbono, y 20 mL de polietilenglicol y se agitan, la mezcla se envía adicionalmente a una caja de calentamiento para su secado, y después de su calentamiento en el Ar de carga a 650 °C durante 8 h, se obtienen 12.3 g de un fosfato de litio y hierro esférico dopado con conductor con microesferas de carbono; y

(5) se añaden 0.12 g de sulfito de litio, 12.3 g del fosfato de litio y hierro esférico dopado con conductor con microesferas de carbono y 12 mL de polietilenglicol (que contiene 0.3 g de 4-hidroxi-(1,1'-bifenil)-3,5-dicarboxilato de dimetilo) a un recipiente de reacción y se agitan, la mezcla se envejece a 130 °C durante 7 h y se calienta adicionalmente en el Ar de carga a 650 °C durante 4 h, y después de su triturado, lavado, secado y desmagnetización, se obtiene el fosfato de litio y hierro dopado con conductor con microesferas de carbono recubierto con ligando $\text{LiFePO}_4\text{@Mn-Zr/Cu-C/N}$.

La figura 1 es una imagen de SEM del conductor con microesferas de carbono de la realización 4 de la presente invención; y la figura 2 es una imagen de TEM del conductor con microesferas de carbono de la forma realización 4 de la presente invención. Con referencia a las figuras 1 y 2, el conductor con microesferas de carbono tiene un tamaño de entre 100 nm y 200 nm y es principalmente esférico; además, las partículas son relativamente uniformes, y una pequeña fracción de las mismas no se tritura completamente.

La figura 3 es una imagen de SEM del fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando de la realización 4 de la presente invención. Podría concluirse a partir de la figura 3 que la forma de las partículas de fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando no es obvia, muchas partículas de fosfato de litio y hierro están unidas entre sí, el tamaño es de 100-300 nm, y se aumenta el diámetro de partícula.

Forma de realización 5

El fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando de esta forma de realización presenta una fórmula química de $\text{LiFePO}_4\text{@Mn-Zr/Cu/Co-C/N}$.

Las etapas específicas del método de preparación para el fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando de esta realización son las siguientes:

(1) se añaden gota a gota 100 mL de dihidrogenofosfato de potasio 0.74 mol/L y 76 mL de nitrato férrico 0.53 mol/L a un recipiente de reacción resistente a alta temperatura con una capacidad de 500 mL y se agitan, durante lo cual se añaden gota a gota 20 mL de una disolución que contiene 0.20 g de bromuro de cetiltrimetilamonio, se añade una cantidad adecuada de ácido fosfórico para controlar el pH de la disolución para que sea de 2.3, se envía el recipiente de reacción a una caja de calentamiento para su calentamiento en el Ar de carga a 585 °C durante 6 h, y después de dejar en reposo durante la noche, se filtra el producto, se lava y se seca para obtener 11.7 g de fosfato de hierro esférico;

(2) se mezclan de manera uniforme 4.0 g de nanoesferas de carbono, 0.12 g de sulfato de manganeso, 0.07 g de sulfato de zirconio, 0.12 g de cloruro de cobre, 0.04 g de sulfato de cobalto, 1.2 g de metacriloilo y 12 mL de agua desionizada y se agitan, y la mezcla se centrifuga, se filtra y se envía a una caja de secado para su secado a 150 °C durante 5 h para obtener 4.4 g de un precursor de conductor con microesferas de carbono soportado sobre material compuesto a base de manganeso-zirconio-cobre-cobalto;

(3) se mezclan de manera uniforme 3.4 g del precursor de conductor con microesferas de carbono soportado sobre material compuesto a base de manganeso-zirconio-cobre-cobalto, 0.6 g de 1,6-bis(dimetilamino)hexano y 7 mL de etanol, y la mezcla se envía a una caja de secado para un tratamiento en el Ar de carga a 460 °C durante 42 min para obtener 3.6 g de un conductor con microesferas de carbono;

(4) se mezclan 11.7 g del fosfato de hierro esférico obtenido en la etapa (1), 1.8 g de hidróxido de litio, 0.35 g de glucosa, 0.25 g del conductor con microesferas de carbono y 20 mL de polietilenglicol y se agitan, la mezcla se envía adicionalmente a una caja de calentamiento para su secado, y después de su calentamiento en el Ar de carga a 650 °C durante 8 h, se obtienen 12.8 g de un fosfato de litio y hierro esférico dopado con conductor con microesferas de carbono; y

(5) se añaden 0.15 g de sulfito de litio, 12.8 g del fosfato de litio y hierro esférico dopado con conductor con microesferas de carbono y 18 mL de polietilenglicol (que contiene 0.35 g de 4-hidroxi-(1,1'-bifenil)-3,5-dicarboxilato de dimetilo) a un recipiente de reacción y se agitan, la mezcla se envejece a 140 °C durante 6 h y se calienta adicionalmente en el Ar de carga a 750 °C durante 3.5 h, y después de su triturado, lavado, secado y desmagnetización, se obtiene el fosfato de litio y hierro dopado con conductor con microesferas de carbono recubierto con ligando $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zr/Cu/Co-C/N}$.

Forma de realización 6

El fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando de esta forma de realización presenta una fórmula química de $\text{LiFePO}_4@(\text{Mn-Zn/Cu/Co-C/N})$.

- 5 Las etapas específicas del método de preparación para el fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando de esta forma de realización son las siguientes:

(1) se añaden gota a gota 120 mL de dihidrogenofosfato de potasio 0.74 mol/L y 73 mL de nitrato férrico 0.53 mol/L a un recipiente de reacción resistente a alta temperatura con una capacidad de 500 mL y se agitan, durante lo cual se añaden gota a gota 20 mL de una
10 disolución que contiene 0.20 g de bromuro de cetiltrimetilamonio, se añade una cantidad adecuada de ácido fosfórico para controlar el pH de la disolución para que sea de 2.3, el recipiente de reacción se envía a una caja de calentamiento para su calentamiento en el Ar de carga a 585 °C durante 6 h, y después de dejar en reposo durante la noche, el producto se filtra, se lava y se seca para obtener 11.7 g de fosfato de hierro esférico;

(2) se mezclan de manera uniforme 4.2 g de nanoesferas de carbono, 0.10 g de sulfato de manganeso, 0.05 g de sulfato de zinc, 0.10 g de cloruro de cobre, 0.08 g de sulfato de cobalto, 1.5 g de metacrilato y 15 mL de agua desionizada y se agitan, y la mezcla se centrifuga, se filtra y se envía a una caja de secado para su secado a 150 °C durante 5 h para obtener 4.6 g de un precursor de conductor con microesferas de carbono soportado
20 sobre material compuesto a base de manganeso-zirconio-cobre-cobalto;

(3) se mezclan de manera uniforme 2.9 g del precursor de conductor con microesferas de carbono soportado sobre material compuesto a base de manganeso-zinc-cobre-cobalto, 0.5 g de 1,6-bis(dimetilamino)hexano y 7 mL de etanol, y la mezcla se envía a una caja de secado para un tratamiento en el Ar de carga a 460 °C durante 42 min para obtener
25 3.3 g de un conductor con microesferas de carbono;

(4) se mezclan 11.7 g del fosfato de hierro esférico obtenido en la etapa (1), 1.8 g de hidróxido de litio, 0.3 g de glucosa, 0.2 g del conductor con microesferas de carbono y 20 mL de polietilenglicol y se agitan, la mezcla se envía adicionalmente a una caja de calentamiento para su secado, y después de su calentamiento en el Ar de carga a 650 °C
30 durante 8 h, se obtienen 12.3 g de un fosfato de litio y hierro esférico dopado con conductor con microesferas de carbono; y

(5) se añaden 0.18 g de sulfito de litio, 12.1 g del fosfato de litio y hierro esférico dopado con conductor con microesferas de carbono y 20 mL de polietilenglicol (que contiene 0.45 g de 4-hidroxi-(1,1'-bifenil)-3,5-dicarboxilato de dimetilo) a un recipiente de reacción y se

agitan, la mezcla se envejece a 150 °C durante 4 h y se calienta adicionalmente en el Ar de carga a 950 °C durante 3 h, y después de su triturado, lavado, secado y desmagnetización, se obtiene el fosfato de litio y hierro dopado con conductor con microesferas de carbono recubierto con ligando $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zn/Cu/Co-C/N}$.

5

Ejemplo comparativo 1 (sin dopado con conductor con microesferas de carbono)

El fosfato de litio y hierro recubierto con ligando de este ejemplo comparativo tiene una fórmula química de $\text{LiFePO}_4@-\text{C/N}$.

10 Las etapas específicas del método de preparación para el fosfato de litio y hierro recubierto con ligando de este ejemplo comparativo son las siguientes:

(1) se añaden gota a gota 100 mL de dihidrogenofosfato de amonio 0.74 mol/L y 73 mL de sulfato férrico 0.50 mol/L a un recipiente de reacción con una capacidad de 500 mL y se agitan, durante lo cual se añaden gota a gota 20 mL de una disolución que contiene 0.20
15 g de cloruro de octadeciltrimetilamonio, se añade una cantidad adecuada de ácido fosfórico para controlar el pH de la disolución para que sea de 2.3, el recipiente de reacción se envía a una caja de calentamiento para su calentamiento en el Ar de carga a 585 °C durante 6 h, y después de dejar en reposo durante la noche, se filtra el producto, se lava y se seca para obtener 11.7 g de fosfato de hierro esférico;

20 (2) se mezclan 11.7 g del fosfato de hierro esférico obtenido en la etapa (1), 1.8 g de hidróxido de litio, 0.5 g de jarabe de maíz y 20 mL de polietilenglicol y se agitan, la mezcla se envía adicionalmente a una caja de calentamiento para su secado, y después de su calentamiento en el Ar de carga a 650 °C durante 8 h, se obtienen 12.3 g de fosfato de litio y hierro esférico; y

25 (3) se añaden 0.15 g de sulfito de amonio, 12.3 g del fosfato de litio y hierro esférico y 20 mL de polietilenglicol (que contiene 0.5 g de 1,6-bis(1H-imidazol-4-ilformil)-hexano) a un recipiente de reacción y se agitan, la mezcla se envejece a 120 °C durante 8 h y se calienta adicionalmente en el Ar de carga a 450 °C durante 4.5 h, y después de su triturado, lavado, secado y desmagnetización, se obtiene el fosfato de litio y hierro
30 recubierto con ligando $\text{LiFePO}_4@-\text{C/N}$.

Ejemplo comparativo 2 (sin recubrimiento con ligando)

El fosfato de litio y hierro dopado de este ejemplo comparativo tiene una fórmula química de $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zn/Ga}$.

Las etapas específicas del método de preparación para el fosfato de litio y hierro dopado de este ejemplo comparativo son las siguientes:

- 5 (1) se añaden gota a gota 100 mL de dihidrogenofosfato de potasio 0.74 mol/L y 76 mL de nitrato férrico 0.53 mol/L a un recipiente de reacción con una capacidad de 500 mL y se agitan, durante lo cual se añaden gota a gota 20 mL de una disolución que contiene 0.20 g de cloruro de octadeciltrimetilamonio, se añade una cantidad adecuada de ácido fosfórico para controlar el pH de la disolución para que sea de 2.3, el recipiente de
10 reacción se envía a una caja de calentamiento para su calentamiento en el Ar de carga a 585 °C durante 6 h, y después de dejar en reposo durante la noche, se filtra el producto, se lava y se seca para obtener 11.7 g de fosfato de hierro esférico;
- (2) se mezclan de manera uniforme 2.5 g de nanoesferas de carbono, 0.06 g de sulfato de manganeso, 0.06 g de cloruro de zinc, 0.04 g de sulfato de galio, 1.5 g de metacrilato y 9
15 mL de agua desionizada y se agitan, y la mezcla se centrifuga, se filtra y se envía a una caja de secado para su secado a 150 °C durante 5 h para obtener 3.5 g de precursor de conductor con microesferas de carbono soportado sobre material compuesto a base de manganeso-zinc-galio;
- (3) se mezclan de manera uniforme 3.3 g del precursor de conductor con microesferas de
20 carbono soportado sobre material compuesto a base de manganeso-zinc-galio, 0.5 g de 1,6-bis(dimetilamino)hexano y 7 mL de etanol, y la mezcla se envía a una caja de secado para un tratamiento en el Ar de carga a 420 °C durante 35 min para obtener 3.7 g de un conductor con microesferas de carbono; y
- (4) se mezclan 11.7 g del fosfato de hierro esférico obtenido en la etapa (1), 0.1 g del
25 conductor con microesferas de carbono, 1.8 g de hidróxido de litio, 0.3 g de jarabe de maíz y 20 mL de polietilenglicol y se agitan, la mezcla se envía adicionalmente a una caja de calentamiento para su secado, y después de su calentamiento en el Ar de carga a 650 °C durante 8 h, se obtienen 12.3 g del fosfato de litio y hierro esférico dopado con conductor con microesferas de carbono $\text{LiFePO}_4\text{@Mn-Zn/Ga}$.

30

Ejemplo comparativo 3

El fosfato de litio y hierro de este ejemplo comparativo presenta una fórmula química general de LiFePO_4 .

Las etapas específicas del método de preparación para el fosfato de litio y hierro de este ejemplo comparativo son las siguientes:

(1) se añaden gota a gota 100 mL de dihidrogenofosfato de amonio 0.74 mol/L y 73 mL de sulfato férrico 0.50 mol/L a un recipiente de reacción con una capacidad de 500 mL y se agitan, durante lo cual se añaden gota a gota 20 mL de una disolución que contiene 0.20 g de cloruro de octadeciltrimetilamonio, se añade una cantidad adecuada de ácido fosfórico para controlar el pH de la disolución para que sea de 2.3, el recipiente de reacción se envía a una caja de calentamiento para su calentamiento en el Ar de carga a 585 °C durante 6 h, y después de dejar en reposo durante la noche, se filtra el producto, se lava y se seca para obtener 11.7 g de fosfato de hierro esférico; y

(2) se mezclan 11.7 g del fosfato de hierro esférico obtenido en la etapa (1), 1.8 g de hidróxido de litio, 0.5 g de jarabe de maíz y 20 mL de polietilenglicol y se agitan, la mezcla se envía adicionalmente a una caja de calentamiento para su secado, y después de su calentamiento en el Ar de carga a 650 °C durante 8 h, se obtienen 12.3 g de fosfato de litio y hierro.

Análisis de las formas de realización 1-6 y los ejemplos comparativos 1-3:

Los materiales de electrodo positivo de fosfato de litio y hierro esférico de las formas de realización 1-6 y los ejemplos comparativos 1-3, un agente de conductor de negro de carbono y PVDF se preparan en suspensiones a una razón en masa de 80:15:5, a continuación, se aplican las suspensiones sobre láminas de cobre para preparar piezas de electrodo, y se colocan las piezas de electrodo en un horno y se secan a 80 °C. Se utilizan escamas de sodio como contraelectrodo. Se utiliza hexafluorofosfato de sodio 1.5 mol/L en carbonato de propileno como disolución de electrolito, se utiliza Celgard 2400 como separador, y se monta una batería en una atmósfera de argón en una cámara sellada con guantes a vacío. Se somete a prueba el rendimiento de ciclo utilizando una estación de trabajo electroquímica. La densidad de corriente sometida a prueba es de 15 mAh·g⁻¹, el intervalo de carga-descarga es de 2.5 a 4.2 V, y el número de ciclos es de 1 a 50.

Tabla 1 Capacidades de descarga específicas obtenidas a partir de los materiales de electrodo positivo preparados en los ejemplos y los ejemplos comparativos

Grupo	Capacidad de descarga específica (mAh/g)		
	Primero	10°	50°

Forma de realización 1	165	164	161
Forma de realización 2	166	163	159
Forma de realización 3	165	164	160
Forma de realización 4	164	163	159
Forma de realización 5	165	163	160
Forma de realización 6	165	163	157
Forma de realización comparativa 1	158	152	142
Forma de realización comparativa 2	159	149	142
Ejemplo comparativo 3	158	148	143

Tabla 2 Áreas superficiales específicas, conductividades eléctricas y D_{50} de los materiales de electrodo positivo preparados en los ejemplos y ejemplos comparativos

Grupo	BET (m ² /g)	CE (S/cm)	D_{50} (μm)
Forma de realización 1	20.6	0.327	0.135
Forma de realización 2	21.4	0.316	0.137
Forma de realización 3	22.6	0.332	0.135
Forma de realización 4	21.3	0.326	0.141
Forma de	21.7	0.338	0.128

realización 5			
Forma de realización 6	21.8	0.314	0.133
Ejemplo comparativo 1	17.6	0.278	0.148
Ejemplo comparativo 2	16.0	0.269	0.146
Ejemplo comparativo 3	14.9	0.247	0.138

Con referencia a las tablas 1 y 2 y la figura 4, las primeras capacidades de descarga específicas de las formas de realización 1-6 alcanzaron 164-166 mAh/g, mientras que las primeras capacidades de descarga específicas de los ejemplos comparativos 1-3 son de 158-159 mAh/g; y cuando el número de ciclos alcanzó 50, las capacidades de descarga específicas de las formas de realización 1-6 alcanzaron 157-161 mAh/g, mientras que las primeras capacidades de descarga específicas de los ejemplos comparativos 1-3 eran de 142-143 mAh/g. Las formas de realización 1-6 presentaron una tasa y rendimiento de ciclo excelentes. Las áreas superficiales específicas y las conductividades eléctricas de los fosfatos de litio y hierro esféricos preparados en las formas de realización 1-6 son todas mayores que las de los fosfatos de litio y hierro esféricos preparados en los ejemplos comparativos 1-3; en particular, las áreas superficiales específicas y las conductividades eléctricas de los fosfatos de litio y hierro esféricos preparados en los ejemplos comparativos 1 y 2 son mayores que las de los fosfatos de litio y hierro esféricos preparados en los ejemplos 1-3, indicando que la estructura del fosfato de litio y hierro esférico tratado con el conductor con microesferas de carbono soportado sobre material compuesto y recubierto con el ligando en fase líquida es superior.

Las formas de realización de la presente invención se han ilustrado con detalle anteriormente junto con los dibujos adjuntos; sin embargo, la presente invención no se limita a las formas de realización mencionadas anteriormente, y dentro del alcance del conocimiento que poseen los expertos habituales en la materia, también pueden realizarse diversos cambios sin apartarse de la esencia de la presente invención. Además, sin conflicto, las formas de realización de la presente invención y las características en estas formas de realización pueden combinarse entre sí.

REIVINDICACIONES

1. Fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando, caracterizado por que, una fórmula general del fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando es $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-T-C/N}$, en la que T es por lo menos uno de entre zinc, níquel, cobre, hierro, cobalto, zirconio, aluminio, galio o cromo.
2. Fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando según la reivindicación 1, caracterizado por que T es por lo menos uno de entre zinc, níquel, cobre, cobalto, zirconio o galio.
3. Fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando según la reivindicación 1, caracterizado por que el Mn-T-C/N es Mn-T soportado sobre C/N.
4. Fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando según la reivindicación 1, caracterizado por que el fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando es uno de entre $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zn/Ga-C/N}$, $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Cu/Co/Zr-C/N}$, $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zn/Co-C/N}$, $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Co/Cu-C/N}$, $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zr/Cu-C/N}$, $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zr/Cu/Co-C/N}$ o $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zn/Cu/Co-C/N}$.
5. Método para preparar el fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, utilizado para preparar fosfato de litio y hierro recubierto.
6. Método de preparación según la reivindicación 5, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
 - mezclar un fertilizante de fosfato, una fuente de hierro y un regulador, calentar la mezcla para una reacción, llevar a cabo una separación sólido-líquido, y tomar una fase sólida para una primera calcinación para obtener fosfato de hierro;
 - mezclar el fosfato de hierro con una fuente de litio, una fuente de carbono y un conductor con microesferas de carbono, agitar la mezcla, y someter la mezcla a una segunda calcinación para obtener un fosfato de litio y hierro dopado con conductor con microesferas de carbono; y

mezclar el fosfato de litio y hierro dopado con conductor con microesferas de carbono con un sulfito y un ligando en fase líquida, agitar la mezcla y someter la mezcla a envejecimiento, reticulación, y una tercera calcinación para obtener el fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando, en el que el conductor con microesferas de carbono comprende nanoesferas de carbono, 1,6-bis(dimetilamino)hexano, una fuente de manganeso, una fuente de T, metacrilamida, y un dispersante; y la fuente de T comprende por lo menos uno de entre sales de cloruro solubles, nitratos o sulfatos de zinc, níquel, cobre, hierro, cobalto, zirconio, aluminio, galio o cromo.

7. Método de preparación según la reivindicación 6, caracterizado por que el fertilizante de fosfato es por lo menos uno de entre dihidrogenofosfato de amonio, hidrogenofosfato de diamonio, fosfato de amonio, dihidrogenofosfato de potasio, hidrogenofosfato de dipotasio, fosfato de potasio o fosfito de potasio; y la fuente de hierro es por lo menos uno de entre cloruro férrico, acetato férrico, nitrato férrico, sulfato férrico, hidróxido férrico u oxalato férrico.

8. Método de preparación según la reivindicación 6, caracterizado por que el regulador es por lo menos uno de entre bromuro de octadeciltrimetilamonio, bromuro de cetiltrimetilamonio, bromuro de tetradeciltrimetilamonio o bromuro de dodeciltrimetilamonio; y la fuente de carbono es por lo menos uno de entre polvo de maltosa, jarabe de maíz, miel, polvo de glucosa o almidón.

9. Método de preparación según la reivindicación 6, caracterizado por que el ligando en fase líquida se forma mezclando un ligando y un dispersante a una razón de sólido con respecto a líquido de (0.1-0.5):(2-10) g/mL; y el ligando es por lo menos uno de entre 1,6-bis(1H-imidazol-4-ilformil)-hexano, 1,2-bis(1H-imidazol-4-carboxamido)etano, 4-hidroxí-(1,1'-bifenil)-3,5-dicarboxilato de dimetilo, o 1,1',1''-(nitrilotris(benceno-4,1-diil))trietanona.

10. Batería, caracterizada por que comprende el fosfato de litio y hierro dopado recubierto con ligando según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

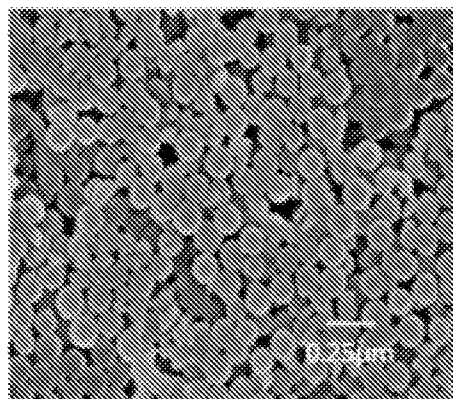


FIG. 1

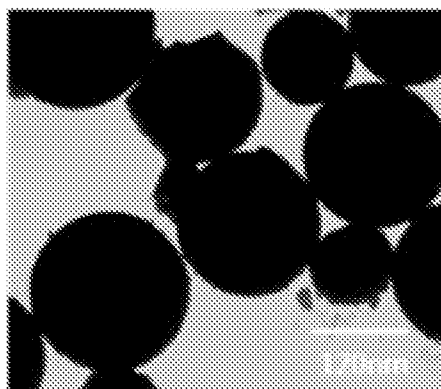


FIG. 2

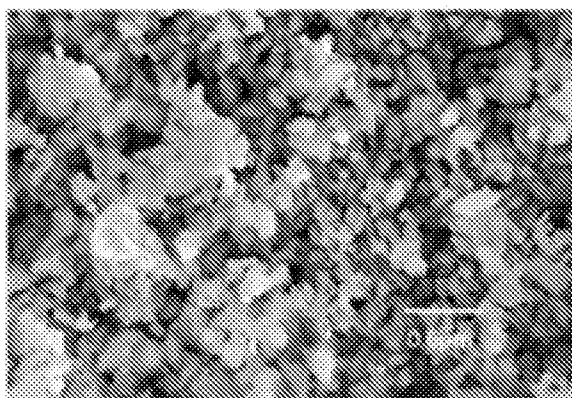


FIG. 3

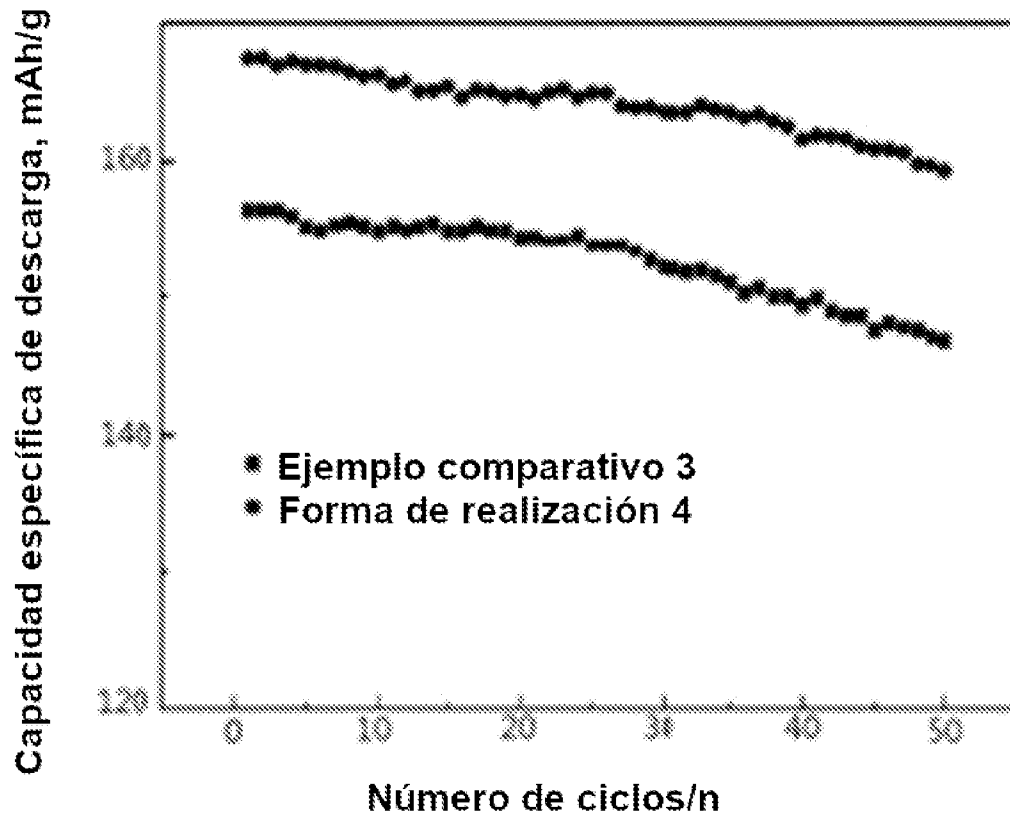


FIG. 4