

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 833 034**

51 Int. Cl.:

C01B 25/37 (2006.01)

C01B 25/45 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.04.2009** **PCT/IB2009/051560**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2009** **WO09144600**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.04.2009** **E 09754227 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2020** **EP 2276697**

54 Título: **Nanocompuestos de fosfato de manganeso y litio/carbono como materiales activos de cátodo para baterías de litio secundarias**

30 Prioridad:

14.04.2008 WO PCT/IB2008/051418

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.06.2021

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:

KAY, ANDREAS

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 833 034 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

Nanocompuestos de fosfato de manganeso y litio/carbono como materiales activos de cátodo para baterías de litio secundarias

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere a un nanocompuesto de fosfato metálico de manganeso y litio/carbono como material de cátodo para pilas electroquímicas recargables.

Estado de la técnica

- 10 Las baterías recargables de alta densidad energética y larga vida útil basadas en la intercalación reversible del litio en ciertos materiales han permitido la amplia distribución de dispositivos electrónicos ligeros y compactos, tales como teléfonos móviles y computadoras portátiles. Sin embargo, el uso de ciertos materiales de cátodos, tales como el LiCoO_2 , ha dado lugar a preocupaciones debido a la toxicidad del cobalto y al peligro de incendio y de explosión debido a la liberación del oxígeno y la reacción violenta con el electrolito orgánico en la sobrecarga o a temperatura elevada (fuga térmica). Además, el cobalto es un elemento bastante raro y, por tanto, caro. Otros materiales, tales como el LiMn_2O_4 sufren de una mala estabilidad a largo plazo.

- 15 Los fosfatos de metal y litio con estructura de olivino han surgido como una alternativa prometedora como materiales de cátodo, ya que el oxígeno está fuertemente unido covalentemente en el PO_4^{3-} , evitando la liberación del oxígeno incluso en condiciones extremas. Además, el efecto inductivo del PO_4^{3-} aumenta el potencial redox del centro metálico, posibilitando el uso de metales abundantes y baratos tales como el hierro y el manganeso. Por lo tanto, el LiFePO_4 produce un voltaje de 3,4 V frente al litio, y permanece estable durante miles de ciclos de carga/descarga, incluso bajo sobrecarga y a temperatura elevada. El LiMnPO_4 proporciona un voltaje aún mayor de 4,1 V frente al litio, que está cerca del límite de estabilidad de los electrolitos no acuosos comunes y es más compatible con sistemas clásicos, tales como LiCoO_2 , $\text{LiAl}_{0,05}\text{Co}_{0,15}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_2$ o LiMn_2O_4 . Gracias al voltaje más alto, el LiMnPO_4 ofrece una densidad energética mayor que la del LiFePO_4 , lo que es importante para muchas aplicaciones, especialmente para vehículos eléctricos de batería¹. Sin embargo, se informaron que únicamente las soluciones sólidas de $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ eran electroquímicamente activas²⁻⁴. Aun así, la capacidad del $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ se limitó a 80 mAh/g, que es menos de la mitad de la capacidad teórica de 170 mAh/g.

Se ha descrito un material activo de cátodo que comprende un compuesto de una estructura de cristal olivínico con la fórmula $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$, donde M es al menos uno seleccionado del grupo de Mn, Cr, Co, Cu, Ni, V, Mo, Ti, Zn, Al, Ga, Mg, B y Nb, y $0,05 \leq x \leq 1,2$ y $0 \leq y \leq 0,8$ ⁶⁹.

- 30 Se ha informado de casi plena capacidad para el LiMnPO_4 y para el $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ preparados mediante molienda con bolas de los precursores (MnCO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ y Li_2CO_3) con negro de acetileno y posterior calcinación en atmósfera de gas inerte⁵⁻¹⁶. Se reivindicó que esto da como resultado un tamaño de grano para el $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ no mayor de 10 μm , con una superficie específica BET no menor de 0,5 m^2/gramo ^{5, 6, 8-10, 15}. A un contenido de carbono del 10 % y una densidad de corriente de 0,28 mA/cm^2 se informó de una capacidad de 164 mAh/g para un contenido de Mn de $y = 0,75$ ¹⁶. Desafortunadamente, los autores no indicaron ni la velocidad de carga/descarga ni la carga del material de electrodo activo, pero asumiendo una carga típica de 34 mg/cm^2 citada en su solicitud de patente¹⁵, una densidad de corriente de 0,28 mA/cm^2 se corresponde a 8,2 mA/g , o a una velocidad-C de C/20 (es decir, un tiempo de carga/descarga de 20 horas).

- 40 El pobre rendimiento electroquímico del LiMnPO_4 y del $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ se ha atribuido a sus conductividades electrónicas e iónicas extremadamente bajas^{17, 18}. Por lo tanto, se han realizado muchos esfuerzos para reducir el tamaño de partícula a una escala submicrométrica y revestir tales nanopartículas con carbono conductor, con el fin de disminuir las resistencias eléctricas y a la difusión del Li acortando las distancias para el transporte de los electrones y del litio.

- 45 La precipitación directa del LiMnPO_4 a partir de un medio acuoso produjo partículas de hasta aproximadamente 100 nm, lo que después de la molienda con bolas y con negro de acetileno dieron capacidades reversibles de aproximadamente 70 mAh/g a C/20^{17, 19, 20}. La síntesis hidrotermal del LiMnPO_4 produjo laminillas de 100-200 nm de espesor, que después de su molienda con bolas y con negro de humo, produjeron una capacidad reversible de 68 mAh/g a una densidad de corriente de 1,5 mA/g ²¹. La síntesis en estado sólido del $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}$ mediante molienda con bolas seguido del revestimiento de carbono in situ mediante pirólisis de polipropileno produjo partículas de 100-200 nm y una capacidad de descarga inicial de 143 mAh/g a C/10²². La síntesis en sol-gel del LiMnPO_4 produjo partículas de 140-220 nm, que se redujeron a 90-130 nm mediante molienda con bolas y con negro de acetileno y produjeron 134 mAh/g a C/10²³⁻²⁵. Las nanopartículas de LiMnPO_4 de 20-100 nm se obtuvieron mediante un proceso de poliol, las cuales después de la molienda con bolas y con negro de acetileno dieron una capacidad de aproximadamente 120 mAh/g a C/10^{26, 27}. En conclusión, todavía no se ha informado de un buen rendimiento de la velocidad, es decir, de una alta capacidad a altas velocidades-C.

- 55 El rendimiento de la velocidad es esencial para aplicaciones de alta potencia, tales como los vehículos eléctricos. Se espera que diferentes parámetros físicos sean los responsables de la mala cinética y del rápido envejecimiento de las LMFP (por sus siglas en inglés) ricas en Mn, que incluyen: el gran desajuste de la red en la interfaz entre la fase litiada

y la no litiada; y la distorsión de red de Jahn-Teller asociada con el Mn^{3+} 13, 28-33. De hecho, Kopeć et al.³⁴ informaron recientemente que los iones Mn^{3+} en exceso de una concentración crítica del 60 % experimentan una transición al estado de bajo espín, lo que debería dificultar mucho la deslitiación (carga). Además, los cálculos de los primeros principios de los potenciales redox de la superficie de LMP (por sus siglas en inglés) indican una gran diferencia entre el potencial redox del Li en las capas superficiales (010) y en el resto, lo que crea una barrera de alta energía para que el Li en el resto del material pueda difundirse fuera de la partícula lo que, de ser correcto, haría imposible el inicio y la carga del material³⁵.

Se ha demostrado que la presencia de una capa de interfaz de óxido metálico entre el material de $LiMnPO_4$ y la capa de carbono mejoraba el rendimiento electroquímico, y a velocidades bajas se observó una capacidad cercana a la teórica^{26, 27}.

En concreto, la presencia de una capa de interfaz de óxido de manganeso entre el material de $LiMnPO_4$ y la capa de carbono mejoraba el rendimiento electroquímico. La capa de interfaz de óxido metálico entre el $LiMnPO_4$ y el carbono se puede detectar mediante espectroscopía Raman. Se usó una longitud de onda de excitación de 633 nm para observar la mayor intensidad relativa de las bandas del óxido metálico en comparación con las bandas del fosfato. Es evidente la gran semejanza de su patrón de picos con la hausmanita^{26, 27}. La menor simetría y/o la presencia únicamente en una capa delgada en la interfaz LMP-carbono también pueden ser responsables en algo del ensanchamiento y de la reducción del pico en comparación con el de la hausmanita. La nitidez de las bandas del Mn-O en el LMP sin el oxalato de Mn incluso a una potencia de láser más baja indica que este óxido de manganeso no se ha generado mediante el calentamiento inducido por el láser.

Se muestra que la capa de óxido de manganeso es Mn_3O_4 (hausmanita), β - MnO_2 (pirolusita), MnO (manganosita), $MnOOH$ (groutita) o $Mn_{1.85}O \cdot 6H_2O$ (birnessita)^{26, 27}. El método para preparar la capa de interfaz de óxido de manganeso requirió un $LiMnPO_4$ listo para su uso y molienda junto con una fuente de carbono^{26, 27}. En ningún caso fueron los precursores del $LiMnPO_4$ y el carbono o un precursor de carbono los que se molieron para formar in situ tanto el $LiMnPO_4$ como la capa de interfaz de óxido de manganeso entre el material de $LiMnPO_4$ y la capa de carbono.

Según el estado de la técnica, los fosfatos de metal y litio $LiMPO_4$ deberían contener metales M y fosfato PO_4 en una relación estequiométrica de $M/PO_4 = 1$ para formar un material monofásico puro. Cualquier desviación de la estequiometría nominal generalmente da como resultado la formación de fases de impurezas no deseadas.

Descripción de la invención

La invención se refiere a un nuevo nanocompuesto de fosfato de manganeso y litio, y a un proceso para fabricar dicho nanocompuesto, como se define en las reivindicaciones independientes.

Las realizaciones preferidas de la invención se definen en las reivindicaciones dependientes.

Según la presente invención, se obtiene una buena capacidad incluso a alta velocidad C con un nanocompuesto de fosfato de manganeso y litio con la fórmula general $Li_xMn_yM_{1-y}(PO_4)_z/C$ donde M es al menos otro metal seleccionado de Fe, Ni, Co, Cr, V, Mg, Ca, Al, B, Zn, Cu, Nb, Ti, Zr, La, Ce, Y y $x = 0,8 - 1,1$ e $y = 0,5 - 1,0$ y $z = 1 < z < 1,1$ con un contenido de carbono del 0,5 al 20 % en peso. Parte de los átomos de oxígeno O puede estar sustituidos por flúor F o parte de los iones fosfato PO_4^{3-} pueden estar sustituidos por iones silicato SiO_4^{4-} , iones sulfato SO_4^{2-} , iones vanadato VO_4^{3-} , o iones borato BO_3^{3-} .

El nanocompuesto según la invención se produce mediante la molienda de precursores adecuados de $Li_xMn_yM_{1-y}(PO_4)_z$ con negro de humo electro-conductor con una superficie específica de al menos 80 m^2/g , o con carbón activado con una superficie específica de al menos 200 m^2/g , o con grafito con una superficie específica de al menos 9,5 m^2/g . La molienda reactiva se puede realizar bajo atmósfera inerte o reductora o directamente bajo atmósfera de aire, el resto del oxígeno se consumirá rápidamente por el carbono. Para evitar la oxidación de los metales, se puede aplicar la adición de antioxidantes como vitaminas C o de un agente reductor.

La molienda rompe los enlaces covalentes en el material de carbono y crea átomos de carbono insaturados coordinativamente altamente reactivos (enlaces colgantes) sobre la superficie del carbono con los que pueden reaccionar dichos precursores. Esta reacción mecanoquímica³⁶⁻³⁸ da como resultado un nanocompuesto de dichos precursores y carbono, en donde el tamaño de los diferentes dominios se puede controlar mediante la cantidad y el tipo del material de carbono, así como mediante la intensidad y la duración de la molienda. El tratamiento térmico conduce a la cristalización del $Li_xMn_yM_{1-y}(PO_4)_z$ a temperatura relativamente baja debido a la mezcla íntima de los precursores por la molienda. Esta baja temperatura de cristalización en combinación con el carbono unido covalentemente evita el crecimiento de los cristales y da como resultado el pequeño tamaño de las nanopartículas del $Li_xMn_yM_{1-y}(PO_4)_z$ en íntimo contacto con el carbono conductor requerido para un buen rendimiento de la velocidad.

El negro de acetileno se ha usado con mayor frecuencia para la síntesis de los materiales compuestos de $LiMPO_4$ /carbono mediante molienda^{5-9, 13-15, 39-43}. El negro de acetileno tiene una superficie específica BET de solo aproximadamente 70 m^2/g . Al igual que otros negros de humo convencionales de superficie específica modesta, incluido el Vulcan XC 72R, que consiste en partículas primarias esféricas fusionadas (nódulos) de aproximadamente 10-50 nm de diámetro con una estructura multilaminar del tipo capas de cebolla de grafeno concéntricas como capas

externas, mientras que el núcleo es más amorfo⁴⁴⁻⁴⁶. La compacidad y resiliencia de estos nódulos los hace bastante resistentes a la rotura por molienda (Figuras 24 y 25). Por lo tanto, los nódulos de carbono producen principalmente contactos por puntos con las nanopartículas del material activo, lo que da como resultado un rendimiento electroquímico deficiente (Figura 8) debido a la muy baja conductividad del $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}(\text{PO}_4)_z$. Esto es diferente del LiFePO_4 que es menos aislante, donde se ha informado que los contactos por puntos entre las partículas suficientemente pequeñas y el negro de humo son suficientes para un buen rendimiento⁴⁷. Esto explica por qué el negro de acetileno sólo produce un rendimiento deficiente de la velocidad (Figura 8).

Negros de humo conductores con alta superficie específica según la presente invención son, por ejemplo, los negros de horno Printex® XE 2 (Evonik Degussa) con $950 \text{ m}^2/\text{g}$ y nódulos de carbono fusionados de unos 30 nm de diámetro, así como el Black Pearls® 2000 (Cabot) con $1.500 \text{ m}^2/\text{g}$ y 15 nm de diámetro de partícula. La superficie específica mucho mayor en comparación con la del negro de acetileno a pesar de un tamaño de nódulo similar se debe a una estructura porosa más abierta de estos nódulos, lo que los hace mucho más frágiles frente a la molienda. Por lo tanto, la molienda no sólo rompe las cadenas de los nódulos de carbono fusionados, sino que también rompe el grafeno de las cáscaras de los nódulos, creando enlaces colgantes para la reacción con los precursores del $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}(\text{PO}_4)_z$.

El Ketjenblack® (Akzo Nobel) es otro negro de humo conductor de alta superficie específica ($600\text{-}1.400 \text{ m}^2/\text{g}$). Se obtiene como subproducto en la síntesis del amoníaco y tiene una estructura de cáscara de huevo rota fusionada, que surge a partir de la eliminación de la parte amorfa interna de los nódulos del negro de humo por combustión parcial^{46,48}. Estas cáscaras de aproximadamente 20 nm de diámetro exterior tienen un espesor de solamente unas pocas capas de grafeno y, por lo tanto, se rompen fácilmente mediante la molienda, lo que da como resultado un contacto íntimo de gran superficie con el material activo (Figura 23).

Los carbones activados son otra clase de carbono conductor de alta superficie específica ($200\text{-}3.000 \text{ m}^2/\text{g}$), ejemplos incluyen el Norit® DLC Super 50. Este se obtiene mediante la eliminación reactiva de la parte amorfa interna del carbono mediante un proceso de activación, creando una red de poros. La naturaleza frágil y quebradiza del residuo poroso hace que se rompa fácilmente mediante la molienda, la alta superficie resulta en un contacto íntimo de gran superficie con el material activo.

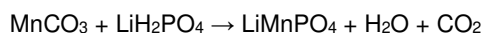
También se pueden obtener nanoláminas de grafito mediante la molienda del grafito⁴⁹⁻⁶⁰. El grafito natural y el sintético consta de láminas de grafeno apiladas, que están unidas únicamente por fuerzas débiles de van der Waals y, por lo tanto, se separan fácilmente mediante las fuerzas cizalladura durante la molienda. Esto produce pilas de grafeno más delgadas que se rompen más fácilmente dentro de los planos del grafeno mediante una molienda adicional, creando enlaces colgantes altamente reactivos en los bordes recién creados. El tiempo de molienda se puede reducir usando grafito expandido, en el que ya se han separado parcialmente las láminas de grafeno mediante intercalación química y expansión térmica. Para reducir aún más el tiempo de molienda, también se puede preparar grafeno en varias láminas o en una sola lámina mediante la oxidación del grafito y su exfoliación posterior⁶¹.

La ruptura de los enlaces carbono-carbono mediante la molienda crea átomos de carbono insaturados coordinativamente altamente reactivos (enlaces colgantes)⁶²⁻⁶⁵. Esta superficie de carbono recién creada puede reaccionar con los otros precursores presentes en el molino.

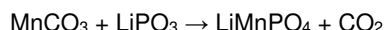
Para la síntesis en estado sólido del LiMnPO_4 mediante la reacción mecanoquímica, se ha informado del uso de carbonato de manganeso(II), dihidrogenofosfato de amonio y carbonato de litio^{5-12, 16, 66}:



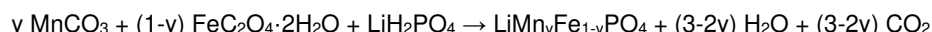
Según la presente invención la liberación del NH_3 tóxico, corrosivo e inflamable durante la molienda se puede evitar con el dihidrogenofosfato de litio:



Esto también reduce la cantidad de agua y de dióxido de carbono producidos en un 50 %. El agua como subproducto se puede evitar por completo empleando metafosfato de litio:



Se pueden obtener soluciones sólidas con fosfato de hierro y litio con por ejemplo oxalato de hierro:

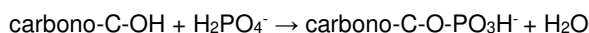
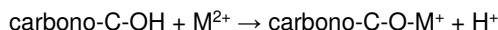


En consecuencia, se pueden sintetizar otros fosfatos de metal y litio y sus soluciones sólidas a partir de los precursores apropiados. En lugar de carbonatos u oxalatos de metal se pueden usar cualquier otra fuente de metal adecuada, tales como óxidos (por ejemplo, MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3), hidróxidos, sales de ácidos carboxílicos (por ejemplo, acetatos) o ácidos hidroxilcarboxílicos (por ejemplo, glicolatos, lactatos, citratos, tartratos). Se pueden emplear otras sales de litio en lugar de LiH_2PO_4 o LiPO_3 , tales como Li_2O , LiOH o Li_2CO_3 . Los iones fosfato también se pueden introducir a partir del ácido fosfórico (HPO_3 o H_3PO_4), así como a partir de cualquier sal de fosfato, siempre que los subproductos no degraden el producto principal.

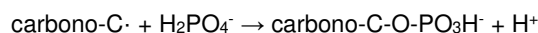
El vapor de agua producido por la reacción mecanoquímica puede reaccionar de forma disociativa con la superficie del carbono recién creada que surge de la ruptura de los enlaces carbono-carbono mediante la molienda, lo que resulta en una hidroxilación de los átomos de carbono insaturados coordinativamente:



- 5 Posteriormente estos grupos hidroxilo pueden reaccionar con el metal de transición $M = \text{Mn}$ o M o con los iones fosfato:



Los átomos de carbono insaturados coordinativamente creados mediante la molienda también pueden reaccionar directamente con la sal metálica o con los iones fosfato:



- 15 A través de estas reacciones químicas de los precursores del $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}(\text{PO}_4)_z$ con los centros de nucleación de la superficie del carbono se crean por el crecimiento, el $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}(\text{PO}_4)_z$ amorfo unido covalentemente mediante la reacción mecanoquímica adicional. Sobre un carbono de superficie específica muy alta (como se obtiene mediante la molienda con negro de humo o con grafito de alta superficie específica) el $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}(\text{PO}_4)_z$ amorfo se dispersa muy finamente, lo que da como resultado un nanocompuesto de tamaño de partícula muy pequeño después del tratamiento de cristalización y un contacto eléctrico de gran área con el carbono conductor, lo que es crucial para un buen rendimiento de velocidad. La unión covalente del $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}(\text{PO}_4)_z$ al carbono a través de puentes de oxígeno (C-O-M o C-O-P) también mejora el contacto eléctrico del material activo de cátodo con el colector de la corriente de la batería, lo que nuevamente es importante para lograr altas densidades de corriente. Un exceso estequiométrico del precursor de metal de transición durante la molienda favorece la formación de una capa de unión de óxido metálico (C-O-M) entre el carbono y el LiMPO_4 , mientras que un exceso de fosfato favorece la unión mediante grupos fosfato (C-O-P).

- 25 La presencia de enlaces covalentes entre el $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}(\text{PO}_4)_z$ y el carbono se puede mostrar mediante diferentes técnicas analíticas, tales como la espectroscopia infrarroja (FTIR, por sus siglas en inglés) y la espectroscopia Raman, o la espectroscopia de rayos X (por ejemplo, XAFS, XANES, XPS, por sus siglas en inglés). Por ejemplo, mediante espectroscopia Raman se ha revelado la formación de una capa intermedia de unión de óxido de manganeso mediante la molienda con bolas del LiMnPO_4 nanocristalino con Ketjenblack® en presencia de una pequeña cantidad de agua²⁷.

- 30 Debido a la íntima mezcla de los precursores del $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}(\text{PO}_4)_z$ mediante la molienda a escala nanométrica, la cristalización se produce a una temperatura moderada (alrededor de 400°C). La baja difusividad térmica a tal baja temperatura de cristalización da como resultado la formación de nanocristales muy pequeños. Además, el carbono unido covalentemente en el nanocompuesto inhibe el crecimiento de los cristales, lo que reduce aún más la difusividad. Por lo tanto, se forma un nanocompuesto de $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}(\text{PO}_4)_z/\text{carbono}$ con $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}(\text{PO}_4)_z$ nanocristalito de un tamaño de cristalito de menos de aproximadamente 100 nm y con un contacto íntimo entre el material activo nanocristalino y el carbono conductor, que es una premisa para un rendimiento electroquímico excelente.

- 35 El tamaño de partícula primaria del $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}(\text{PO}_4)_z$ en el nanocompuesto se puede determinar mediante microscopía electrónica (SEM o TEM, por sus siglas en inglés). El tamaño del cristalito del $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}(\text{PO}_4)_z$ se puede calcular a partir del ensanchamiento de la línea de difracción de rayos X con la ecuación de Scherrer, o más exactamente con el método de Warren-Averbach, o mediante el refinamiento de Rietveld, para tener en cuenta la contribución de la deformación reticular al ensanchamiento de la línea.

- 40 La masa relativa de carbono necesaria para obtener un espesor medio de revestimiento de carbono t sobre las partículas esféricas de fosfato de metal y litio de un radio medio r está dado por:

$$M_{\text{carbono}}/M_{\text{LiMPO}_4} = \rho_{\text{carbono}}/\rho_{\text{LiMPO}_4} \cdot [(1 + t/r)^3 - 1]$$

Para $r = 20 \text{ nm}$ y $t = 1 \text{ nm}$ con $\rho_{\text{carbono}} = 2,2 \text{ g/cm}^3$ y $\rho_{\text{LiMPO}_4} = 3,5 \text{ g/cm}^3$:

$$M_{\text{carbono}}/M_{\text{LiMPO}_4} = 0,1$$

- 45 Por lo tanto, para partículas esféricas de $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}(\text{PO}_4)_z$ de 40 nm de diámetro medio y un revestimiento de carbono denso y continuo de 1 nm de espesor medio sería necesario un 10 % en peso de carbono con respecto a la masa de $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}(\text{PO}_4)_z$. La cantidad necesaria sería mayor para partículas no esféricas ya que una esfera tiene la superficie específica más pequeña para un volumen dado. Esta cantidad sería menor para partículas más grandes de $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}(\text{PO}_4)_z$ o para un revestimiento de carbono más delgado o discontinuo o menos denso.

- 50 El carbono presenta una mayor conductividad eléctrica cuando se encuentra en su modificación de grafito (carbono hibridado sp^2) y dentro de los planos bidimensionales de grafeno basal. Por lo tanto, para una buena conductividad eléctrica de la red del carbono en el nanocompuesto, se prefiere una gran fracción y una extensión suficiente de estos

dominios gráfiticos con el carbono sp^2 . Dado que la baja temperatura del tratamiento térmico de 350-600°C no es suficiente para causar grafitización alguna, es ventajoso que una fracción alta del grafeno ya esté presente en el aditivo de carbono antes de la molienda. Según la presente invención esto se consigue empleando negro de humo electroconductor de gran superficie específica, tal como Printex® XE 2 (Evonik Degussa), Black Pearls® 2000 (Cabot) o Ketjenblack® (Akzo Nobel), grafito con superficie específica de al menos 9,5 m²/g, grafito expandido, grafeno, o carbón activado. La fracción y el tamaño de los dominios del grafeno buen conductor en el nanocompuesto obtenido mediante la molienda se pueden determinar mediante diferentes técnicas analíticas, tales como la espectroscopia Raman (relación de banda-G del grafeno alrededor de 1.580 cm⁻¹ y la banda-D de desorden alrededor de 1.360 cm⁻¹)^{67, 68}, la difracción de rayos X y neutrones, así como la microscopía electrónica (TEM, por sus siglas en inglés). La invención proporciona un material de fosfato de manganeso y litio electroactivo (LiMnPO₄) o una solución sólida de Li_xMn_yM_{1-y}(PO₄)_z donde M es al menos otro metal seleccionado entre Fe, Ni, Co, Cr, V, Mg, Ca, Al, B, Zn, Cu, Nb, Ti, Zr, La, Ce, Y) y $x = 0,8 - 1,1$ e $y = 0,5 - 1,0$ y $z = 1 < z < 1,1$) caracterizado porque comprende una capa de óxido de metal sobre el material de LiMnPO₄, respectivamente el material Li_xMn_yM_{1-y}PO₄. El óxido descrito anteriormente está entre el material de LiMnPO₄, respectivamente el material Li_xMn_yM_{1-y}(PO₄)_z, y un aditivo conductor tal como el carbono. La presencia de la capa de óxido se demuestra mediante la espectroscopia Raman.

A diferencia de otros métodos para preparar la capa de interfaz de óxido de manganeso entre el material de Li_xMn_yM_{1-y}(PO₄)_z y la capa de carbono, este nuevo método prepara in situ tanto el material Li_xMn_yM_{1-y}(PO₄)_z como la capa de interfaz a partir de los precursores del Li_xMn_yM_{1-y}(PO₄)_z.

Se ha demostrado que la presencia de una capa de interfaz de óxido de manganeso entre el material de LiMnPO₄ y la capa de carbono mejoraron el rendimiento electroquímico.

Se muestra que la capa de óxido de manganeso es Mn₃O₄ (hausmanita), β-MnO₂ (pirolusita), MnO (manganosita), MnOOH (groutita) o Mn_{1,85}O·6H₂O (birnessita). El método para preparar la capa de interfaz de óxido de manganeso requirió un LiMnPO₄ listo para su uso y se molió con una fuente de carbono. En ningún caso fueron precursores de LiMnPO₄ y carbón molido para formar in situ tanto el LiMnPO₄ como la capa de interfaz de óxido de manganeso entre el material LiMnPO₄ y la capa de carbono.

Según el estado de la técnica de fosfatos de metal y litio, el LiMPO₄ debe contener metales M y fosfato PO₄ en una relación estequiométrica M/PO₄ = 1 para formar un material monofásico puro. Cualquier desviación de la estequiometría nominal generalmente da como resultado la formación de fases de impurezas que disminuyen el rendimiento electroquímico.

Sorprendentemente, los inventores encontraron que un exceso estequiométrico significativo del 1-10 % de fosfato se puede acomodar en el caso de LiMPO₄ nanocristalino sin pérdida del rendimiento. Esto se logra, por ejemplo, añadiendo un exceso estequiométrico de LiH₂PO₄ como reactivo. Debido a la muy alta superficie específica del LiMPO₄ nanocristalino, el exceso de fosfato se incorpora a la superficie del cristal y forma una superficie terminada con fosfato. Tal terminación con fosfato puede ofrecer varias ventajas (Figuras 15 a 17):

1. La terminación con fosfato favorece la formación de enlaces fuertes entre el revestimiento de carbono y el fosfato de metal y litio: esto da como resultado una mejor adhesión y contacto eléctrico.

2. La terminación con fosfato protege a los iones metálicos Mn y M de la oxidación durante la manipulación del material en el aire.

3. La terminación con fosfato evita la exposición de los iones metálicos Mn y M al electrolito y, por lo tanto, su disolución y posterior reducción en el ánodo, lo que da como resultado una estabilidad mejorada a temperatura elevada.

4. La terminación con fosfato reduce la oxidación catalítica del electrolito al evitar el contacto directo con los iones de los metales de transición Mn y M, lo que mejora la estabilidad a alto voltaje y temperatura.

Cálculo del exceso de fosfato:

El exceso de fosfato molar requerido para la terminación completa con fosfato de una partícula esférica de fosfato de metal y litio de radio r se puede calcular a partir de geometría básica como

$$\frac{n_{superficie}}{n_{volumen}} = \frac{3}{r} * \sqrt{\frac{M}{\rho * N_A}}$$

con

$n_{superficie}$ = número promedio de unidades de fórmula de fosfato de metal y litio en la superficie de la partícula

$n_{volumen}$ = número de unidades de fórmula de fosfato de metal y litio en el volumen de la partícula

r = radio de la partícula

M = masa molar del fosfato de metal y litio

ρ = densidad de la partícula

N_A = Número de Avogadro

Por ejemplo, en el caso de una nanopartícula de $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4$ esférica de 50 nm de diámetro:

5 $r = 25 \text{ nm}$, $M = 158 \text{ g/mol}$, $\rho = 3,4 \text{ g/cm}^3$ da $n_{\text{superficie}}/n_{\text{volumen}} = 0,05$

Por tanto, sería necesario un exceso de fosfato del 5 % en moles para la terminación completa con fosfato de esta nanopartícula.

Dado que el verdadero polvo de fosfato de metal y litio consiste en partículas no esféricas con una distribución de tamaños, esto es únicamente una aproximación. El exceso de fosfato óptimo se debe determinar experimentalmente.

10 Un exceso de fosfato demasiado bajo da como resultado una terminación parcial de fosfato donde parte de los iones de metal de transición permanecen expuestos en la superficie (Figura 15b). Esto no ofrecerá todas las ventajas de una terminación completa con fosfato (Figura 15c). Por otro lado, un exceso de fosfato demasiado grande formará una capa más gruesa con difosfato (Figura 15d) u oligómeros superiores de fosfato en la superficie de la partícula. Esto impide tanto el intercambio de electrones con el revestimiento de carbono como el intercambio del litio con el electrolito

15 y, por lo tanto, degrada el rendimiento de la batería a alta velocidad de carga o descarga.

La Figura 18 muestra el rendimiento electroquímico de una batería de litio con nanocompuesto de $\text{Li}_{1,04}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}(\text{PO}_4)_{1,04}/\text{C}$ al 10 % que contiene un 4 % de fosfato de litio en exceso (Ejemplo 7).

El aumento del exceso del fosfato en el material al 10 % da como resultado la aparición de nuevas fases cristalinas, tales como el $\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7$ y otros polifosfatos, que se pueden detectar mediante difracción de rayos X (Figura 19). Estas

20 nuevas fases cristalinas pueden tener beneficios que incluyen una estabilidad electroquímica mejorada, pero pueden tener una capacidad electroquímica reducida.

Ejemplos

Ejemplo 1 (Referencia): Síntesis del nanocompuesto de LiMnPO_4/C

25 Se molió una mezcla de 3,45 g de MnCO_3 (99,9%, Aldrich) + 3,12 g de LiH_2PO_4 (99%, Aldrich) + 1 g de Ketjenblack® EC600JD (Akzo Nobel) en un recipiente de acero endurecido de 250 ml de capacidad con 12 bolas de acero endurecido de 20 mm de diámetro en un molino de bolas planetario (PM 100, Retsch) a 500 rpm durante 2 horas. El polvo obtenido se calentó hasta 450°C en 30 minutos y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora bajo una corriente de argón + 8 % de hidrógeno.

Ejemplo 2 (Referencia): Síntesis del nanocompuesto de $\text{LiMn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{PO}_4/\text{C}$ (18 % de Ketjenblack®)

30 Se molió una mezcla de 3,105 g de MnCO_3 (99,9%, Aldrich) + 0,54 g de $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (99 %, Fluka) + 3,12 g LiH_2PO_4 (99%, Aldrich) + 1 g de Ketjenblack® EC600JD como se describe en el Ejemplo 1 y se calentó a 350, 450 o 550°C durante 1 hora bajo argón + 8 % de hidrógeno.

La Figura 1 (Referencia) muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido del nanocompuesto obtenido a 450°C, que indica un tamaño de partícula primaria del orden de 50 nm para el componente de $\text{LiMo}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{PO}_4$ más

35 brillante.

La Figura 2 (Referencia) muestra los patrones de difracción de rayos X de las tres muestras, lo que indica una cristalización deficiente después de 1 hora a 350°C, mientras que la muestra calentada durante el mismo tiempo a 450°C es $\text{LiMn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{PO}_4$ bien cristalizado sin impurezas aparentes. A partir del ensanchamiento de la línea, se calculó un tamaño medio de cristalito de 60 nm con una deformación insignificante con el método de Warren-Averbach. Esto

40 concuerda con el tamaño de partícula primaria en el orden de 50 nm observado en la imagen SEM (Figura 1 (Referencia)).

Tabla 1

Parámetros de red	$\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/10 \text{ \% de Ketjenblack EC600JD}$	$\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4$ (Yamada 2001)	LiMnPO_4 de referencia	LiFePO_4 de referencia
a	10,419 Å	10,44 Å	10,446 Å	10,34 Å
b	6,079 Å	6,09 Å	6,103 Å	6,01 Å
c	4,731 Å	4,736 Å	4,744 Å	4,692 Å
V	299,70 Å ³	301,6 Å ³	302,44 Å ³	291,6 Å ³

Ejemplo 3 (Referencia): Síntesis de Nanocompuestos de $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4$ /10 % de C con diferentes materiales de carbono

Se molió una mezcla de 2,76 g de MnCO_3 (99,9%, Aldrich) + 1,08 g de $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (99 %, Fluka) + 3,12 g de LiH_2PO_4 (99%, Aldrich) + 0,5 g de carbono y se trató térmicamente como se describe en el Ejemplo 1. Se compararon los siguientes materiales de carbono:

5 Ketjenblack® EC-300J (Akzo Nobel, 800 m^2/g)

Ketjenblack® EC-600JD (Akzo Nobel, 1400 m^2/g)

Printex® XE 2 (Degussa, 950 m^2/g)

Black Pearls® 2000 (Cabot, 1500 m^2/g)

Negro de acetileno Shawinigan C-55 (70 m^2/g)

10 Vulcan XC 72R (270 Mns^2/g)

Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT, por sus siglas en inglés)

Grafito de alta superficie Timrex® HSAG300 (Timcal, 280 m^2/g)

Grafito Timrex® KS4 (Timcal, 26 m^2/g)

Grafito Timrex® KS6 (Timcal, 20 m^2/g)

15 Grafito Timrex® SFG6 (Timcal, 17 m^2/g)

Grafito Timrex® MB15 (Timcal, 9,5 m^2/g)

Carbón activado Norit® DLC Super 50 (Norit, 1.600 m^2/g)

Ejemplo 4 (referencia): Síntesis de nanocompuestos de $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4$ /10 % de C con una combinación de materiales de carbono

20 Se molió una mezcla de 5,52 g de MnCO_3 (99,9%, Aldrich) + 2,16 g de $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (99 %, Fluka) + 6,24 g LiH_2PO_4 (99%, Aldrich) + 0,8 g de celulosa (microcristalina, Aldrich) + 0,4 g de Ketjenblack® EC600JD (Akzo Nobel) + 0,4 g de grafito Timrex® SFG 44 (Timcal) en un recipiente de acero endurecido de 250 ml de capacidad con 12 bolas de acero endurecido de 20 mm de diámetro en un molino de bolas planetario (PM 100, Retsch) a 500 rpm durante 2 horas. El polvo obtenido se calentó hasta 600°C en 10 minutos y se mantuvo a esta temperatura durante 20 minutos bajo una corriente de argón.

Ejemplo 5 (Referencia): Síntesis de nanocompuestos de $\text{LiMn}_{0,9}\text{V}_{0,05}(\text{PO}_4)_{0,9}(\text{VO}_4)_{0,05}$ /10 % de C

30 Se molió una mezcla de 6,21 g de MnCO_3 (99,9%, Aldrich) + 0,636 g de LiVO_3 (99,9 %, Alfa Aesar) + 5,62 g de LiH_2PO_4 (99%, Aldrich) + 1 g de Ketjenblack® EC600JD en un recipiente de acero endurecido de 250 ml de capacidad con 12 bolas de acero endurecido de 20 mm de diámetro en un molino de bolas planetario (PM 100, Retsch) a 400 rpm durante 2 horas. El polvo obtenido se calentó hasta 500°C en 10 minutos y se mantuvo a esta temperatura durante 20 minutos bajo una corriente de argón.

Ejemplo 6 (Referencia): Síntesis de nanocompuesto de $\text{LiMn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{PO}_4$ /10 % de C

35 Se molió una mezcla de 6,21 g de MnCO_3 (99,9%, Aldrich) + 1,77 g de $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99,998 %, Aldrich) + 6,24 g de LiH_2PO_4 (99%, Aldrich) + 1 g de Ketjenblack® EC600JD en un recipiente de acero endurecido de 250 ml de capacidad con 12 bolas de acero endurecido de 20 mm de diámetro en un molino de bolas planetario (PM 100, Retsch) a 400 rpm durante 2 horas. El polvo obtenido se calentó hasta 500°C en 10 minutos y se mantuvo a esta temperatura durante 20 minutos bajo una corriente de argón.

Ejemplo 7: Síntesis de nanocompuestos de $\text{Li}_{1,04}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}(\text{PO}_4)_{1,04}$ /10 % de C con un 4 % de exceso de fosfato de litio

40 Se molió una mezcla de 2,62 g de MnCO_3 (99,9%, Aldrich) + 1,08 g de $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (99 %, Fluka) + 3,12 g de LiH_2PO_4 (99%, Aldrich) + 0,5 g de grafito Timrex SFG 6L (Timcal) y se trató con calor como se describe en el Ejemplo 1.

Las curvas c y d de la Figura 21 muestran los espectros Raman de las muestras preparadas con un 5 y un 10 % de exceso de LiH_2PO_4 descrito en el Experimento 7, respectivamente. Se comparan con un material equivalente preparado sin exceso de fosfato (curva b) como en el Ejemplo 3). Longitud de onda de excitación 633 nm. El cambio en los espectros frente a la curva b del Ejemplo 3 es ilustrativo de una interfaz diferente.

45

Ejemplo 8 (Referencia): Preparación de cátodos de $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}(\text{PO}_4)_z/\text{C}$ y baterías de litio secundarias con dichos cátodos

Se mezcló 1 g de nanocompuesto de $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4/\text{C}$ como se obtuvo en los Ejemplos anteriores con 20 mg de nano fibras de carbono (CNF, por sus siglas en inglés) y 75 mg de PVdF (por sus siglas en inglés, poli(difluoruro de vinilideno)) en NMP (N-metil-2-pirrolidinona). Esta dispersión se raspó sobre una hoja de aluminio revestida con carbono y se secó a 120°C al vacío. Los electrodos se comprimieron en discos de Ø 23 mm con un espesor de aproximadamente 30 µm y una carga de material activo de aproximadamente 3,0 mg/cm². Las celdas se ensamblaron en accesorios Swagelok™ usando una lámina de metal de Li como contraelectrodo con un separador de polímero microporoso (Celgard 2400™) y un electrolito de LiPF_6 1M en carbonato de etileno (EC, por sus siglas en inglés) y carbonato de dimetilo (DMC, por sus siglas en inglés) 1:1 (en volumen) + 1 % de VC.

Las propiedades electroquímicas de los electrodos de $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4/\text{C}$ se midieron mediante carga/descarga galvanostática y voltamperometría cíclica con un Arbin BT 2000, Las Figuras de Referencia 3, 5, 7 y 8 muestran el rendimiento electroquímico a diferentes velocidades de descarga. Las Figuras de Referencia 4 y 6 muestran la estabilidad en el ciclo a una velocidad de carga/descarga de 1 C.

Ejemplo 9 (Referencia):

Se preparó LMP/carbono puro mediante reacción en estado sólido.

Se molió una mezcla de 3,45 g de MnCO_3 (99,9%, Aldrich) + 3,12 g de LiH_2PO_4 (99%, Aldrich %) + 1 g de Ketjenblack® EC600JD (Akzo Nobel) en un recipiente de acero endurecido de 250 ml de capacidad con 12 bolas de acero endurecido de 20 mm de diámetro en un molino de bolas planetario (PM 100, Retsch) a 500 rpm durante 2 horas. El polvo obtenido se calentó hasta 450°C en 30 minutos y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora bajo una corriente de argón + 8 % de hidrógeno. Alternativamente, se intercambió el 20 % del MnCO_3 con oxalato de Mn.

La Figura 20 (Referencia) muestra los espectros (Labram HR, Horiba Jobin-Yvon, $\lambda = 633$ nm) del LMP puro/carbono preparado mediante reacción en estado sólido como se describe en el Ejemplo 9, en un caso con un 20 % de oxalato de Mn (curvas e y f), y en el otro caso sin oxalato de Mn (curvas c y d). En cada caso, se usan dos potencias de láser (D0,6 significa mayor potencia de láser). A modo de comparación, se muestran los espectros de la hausmanita Mn_3O_4 (b) y también del MnO_2 (a).

En todos los espectros del LMP, está presente la banda de aproximadamente 645 cm⁻¹. Tiene la intensidad relativa más alta en el LMP sin oxalato de Mn tomado a la menor potencia de láser. La misma muestra medida a una potencia de láser más alta muestra una señal relativamente débil de Mn_3O_4 . La muestra preparada con un 20 % de oxalato de Mn presenta espectros muy similares bajo ambas potencias de láser. Los parámetros de las posibles bandas del Mn-O en la muestra sin oxalato de Mn a la menor potencia de láser (espectro d en la Figura 20) son muy cercanos a los de la hausmanita en términos de posición y FWHM (por sus siglas en inglés). En los otros espectros para el LMP, estas bandas están más reducidas y ensanchadas, hacia el espectro del " MnO_2 ".

La gran semejanza de su patrón de picos con la hausmanita es evidente, aunque no inequívoca. La menor simetría y/o la presencia únicamente en una capa delgada en la interfaz LMP-carbono también puede ser responsable de cierto ensanchamiento y reducción de los picos en comparación con la hausmanita. La nitidez de las bandas del Mn-O en el LMP sin oxalato de Mn incluso con una potencia de láser más baja indica que este óxido de manganeso no se ha generado mediante el calentamiento inducido por el láser.

No se puede descartar una presencia parcial de otro óxido de Mn, por ejemplo bixbyita, $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_3$. La pérdida de la señal del Mn-O con el aumento de la potencia del láser en esta muestra (sin oxalato de Mn) es intrigante, así como casi la misma señal en la otra muestra (con oxalato de Mn) a ambas potencias de láser.

Ejemplo 10 (Referencia)

Se molió una mezcla de 2,76 g de MnCO_3 (99,9%, Aldrich) + 1,08 g de $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99 %, Fluka) + 3,12 g de LiH_2PO_4 (99%, Aldrich) + 0,5 g de Ketjenblack® EC600JD como se describe en el Ejemplo 1 (Referencia) y se calentó a 450°C durante 1 hora en atmósfera de argón/ H_2 . Se preparó un experimento comparativo con las mismas condiciones, excepto que se usó la misma cantidad de Vulcan XC72R o negro de acetileno C-55 de Shawinigan en lugar de Ketjenblack® EC600JD (Akzo Nobel)

Los datos de caracterización y el rendimiento electroquímico se dan en la Tabla 2. El rendimiento electroquímico del material de cátodo preparado con Ketjenblack® EC600JD (Akzo Nobel) se acerca al valor teórico, mientras que el material de cátodo preparado con negro de acetileno C-55 de Shawinigan muestra un rendimiento electroquímico más bajo y el material preparado con Vulcan XC72-R es inactivo electroquímicamente.

En la Figura 22 (Referencia) se muestran los espectros Raman de estos tres materiales de cátodo. El material de cátodo de $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4/\text{C}$ preparado con Ketjenblack® EC600JD (Akzo Nobel) muestra la señal de la hausmanita más intensa a aproximadamente 650 nm, mientras que el material de $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4/\text{C}$ preparado con Vulcan XC72R no contiene esta señal.

Tabla 2: Caracterización y rendimiento electroquímico del material de cátodo de $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4/\text{C}$ preparado con Ketjenblack 600, Negro de acetileno C55 y Vulcan 72R, respectivamente.

Muestra	$\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4$ + 10 % de carbono	BET Carbono m^2/g	BET Muestra m^2/g	a / Å	b / Å	c / Å	V / Å ³	Tamaño cristales nm	Capacidad a 1 C (mAh/g)
v150208	Ketjenblack EC-600JD	1.400	88	10,420	6,081	4,736	300,2	51	132
f26020	negro de acetileno C-55	70	35	10,416	6,073	4,733	299,4	52	99
g150208	Vulcan XC 72R	270	46	10,424	6,081	4,736	300,2	47	0

Las figuras se analizan de manera más detallada a continuación:

- 5 La Figura 1a (Referencia) muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido de alta resolución (HRSEM, por sus siglas en inglés) del nanocompuesto de $\text{LiMn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{PO}_4/\text{C}$ (18 % de Ketjenblack EC600JD) según el Ejemplo 2 después de calentar durante 1 hora bajo argón/8 % de hidrógeno a 450°C. El tamaño de la partícula primaria es del orden de 50 nm para el componente de $\text{LiMn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{PO}_4$ más brillante.
- 10 La Figura 1b (Referencia) muestra una imagen HRSEM del nanocompuesto de $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{C}$ (10 % de Ketjenblack EC600JD) según el Ejemplo 3.
- La Figura 1c (Referencia) muestra una imagen TEM del nanocompuesto de $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{C}$ (10 % de Ketjenblack EC600JD) según el Ejemplo 3.
- 15 La Figura 2a (Referencia) muestra los patrones de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) del nanocompuesto de $\text{LiMn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{PO}_4/\text{C}$ (18 % de Ketjenblack EC600JD) según el Ejemplo 2 después de calentar durante 1 hora bajo argón/8 % de hidrógeno a diferentes temperaturas. Sólo se observan picos débiles de XRD después de 1 hora a 350°C, lo que indica una cristalización deficiente, mientras que la muestra calentada durante el mismo tiempo a 450°C es $\text{LiMn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{PO}_4$ bien cristalizado sin impurezas aparentes. El calentamiento a 550°C conduce a un aumento adicional de las intensidades de los picos y a una ligera reducción de las anchuras de los picos.
- 20 A partir del ensanchamiento de la línea a 450°C, se calculó un tamaño promedio de cristalito de 60 nm con una deformación insignificante con el método de Warren-Averbach. Esto concuerda con el tamaño de partícula primaria en el orden de 50 nm observado en la imagen SEM (Figura 1).
- La Figura 2b (Referencia) muestra el patrón de XRD del nanocompuesto de $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{C}$ (10 % de Ketjenblack EC600JD) con el refinamiento de Rietveld según el Ejemplo 3 y los datos del cristal de la Tabla 1 procedentes del patrón de XRD.
- 25 Tamaño promedio del cristalito a partir del ensanchamiento de la línea de XRD $L = 51$ nm
- Superficie específica BET $A = 88$ m^2/g
- La Figura 3 (Referencia) representa el rendimiento electroquímico de dos baterías de litio diferentes con un cátodo de nanocompuesto de $\text{LiMn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{PO}_4/\text{C}$ (18 % de Ketjenblack EC600JD, Ejemplo 2) a diferentes velocidades de descarga en ciclos entre 2,7 y 4,4 V frente al litio. Se alcanza una capacidad de 150 mAh/g de material activo a D/10, Incluso a una velocidad de descarga a 5D, se obtiene una capacidad tan alta como 130 mAh/g.
- 30 La Figura 4 (Referencia) muestra la estabilidad cíclica (a 1 C y C/10 cada décimo ciclo, cargada hasta 4,25 V) de las baterías de litio de la Figura 3 (Referencia) con un cátodo de nanocompuesto de $\text{LiMn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{PO}_4/\text{C}$ (18 % de Ketjenblack EC600JD, Ejemplo 2 (Referencia)).
- La Figura 5 (Referencia) muestra el rendimiento electroquímico de una batería de litio con un cátodo de nanocompuesto de $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{C}$ (10 % de Ketjenblack EC600JD, Ejemplo 3 (Referencia)) a diferentes velocidades de descarga en ciclos entre 2,7 y 4,4 V frente al litio. Se obtiene una capacidad de 145 mAh/g de material activo a D/10, A una velocidad de descarga a 5D, la capacidad sigue siendo mayor de 110 mAh/g.
- 35 La Figura 6a (Referencia) muestra la estabilidad cíclica a 21°C (velocidad de descarga 1 C y C/10 cada décimo ciclo, cargada hasta 4,25 V) de una batería de litio según la Figura 5 (Referencia) con un cátodo de nanocompuesto de $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{C}$ (10 % de Ketjenblack EC600JD, Ejemplo 3 (Referencia)).
- 40

Condición de carga:	CCCV 2,7 – 4,25 V vs. Li
Descarga:	Velocidad C calculada a partir de 150 mAh/g
Cátodo:	LiMn _{0,8} Fe _{0,2} PO ₄ /C + 2 % de CNF + 7,5 % de PVDF
Carga:	2,7 mg/cm ²
Electrólito:	LP30 + 1 % de VC

La Figura 6b (Referencia) muestra la estabilidad cíclica a 50°C (velocidad de descarga 5 C, cargada hasta 4,25 V) de una batería de litio según la Figura 5 (Referencia) con un cátodo de nanocompuesto de LiMn_{0,8}Fe_{0,2}PO₄/C (10 % de Ketjenblack EC600JD, Ejemplo 3 (Referencia)).

Condición de carga:	CCCV 2,7 – 4,25 V vs. Li
Descarga:	Velocidad C calculada a partir de 150 mAh/g
Cátodo:	LiMn _{0,8} Fe _{0,2} PO ₄ /C + 2 % de CNF + 7,5 % de PVDF
Carga:	5,4 mg/cm ²
Electrólito:	LP30 + 1 % de VC

5

La Figura 7 (Referencia) muestra el rendimiento electroquímico de las baterías de litio con cátodos de nanocompuestos de LiMn_{0,8}Fe_{0,2}PO₄/10 % de C preparados a partir de diferentes fuentes de carbono (Ejemplo 3 (Referencia)) en ciclos entre 2,7 y 4,4 V frente al litio:

Δ Ketjenblack EC-300J (Akzo Nobel, 800 m²/g)

10 □ Ketjenblack EC-600JD (Akzo Nobel, 1.400 m²/g)

▲ Black Pearl 2000 (Cabot, 1.500 m²/g)

◆ Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT)

■ Grafito de alta superficie Timrex HSAG300 (Timcal, 280 m²/g)

15 Ketjenblack EC-600JD y el grafito de alta superficie Timrex HSAG300 de muestran el mejor rendimiento con una capacidad de 145 mAh/g a D/10 y más de 110 mAh/g a 5D.

La Figura 8 (Referencia) muestra el rendimiento electroquímico de las baterías de litio con cátodos de nanocompuestos de LiMn_{0,8}Fe_{0,2}PO₄/C al 10 % preparados a partir de diferentes fuentes de carbono (Ejemplo 3 (Referencia)) en ciclos entre 2,7 y 4,4 V frente al litio:

▲ Ketjenblack EC-600JD (Akzo Nobel, 1.400 m²/g)

20 ◆ Grafito Timrex KS4 (Timcal, 26 m²/g)

◇ Timrex SFG6 grafito (Timcal, 17 m²/g)

□ Grafito Timrex MB15 (Timcal, 9,5 m²/g)

Δ Negro de acetileno C-55 de Shawinigan (70 m²/g)

25 Los tres grafitos diferentes ofrecen un rendimiento comparable al del Ketjenblack EC-600JD. El negro de acetileno de C-55 de Shawinigan ofrece una capacidad mucho menor, especialmente a velocidades de descarga más altas.

Figura 9 (Referencia)

Espectros Raman de carbonos puros y de nanocompuestos de LiMn_{0,8}Fe_{0,2}PO₄/10% de carbono (Ejemplo 3 (referencia)) en la región de la banda-G gráfica alrededor de 1.600 cm⁻¹ y la banda-D del carbono desordenado alrededor de 1.350 cm⁻¹.

30 Los carbonos son:

KB600: Ketjenblack EC600JD (Akzo Nobel, 1.400 m²/g)

KB300: Ketjenblack EC300J (Akzo Nobel, 800 m²/g)

C55: negro de acetileno Shawinigan (70 m²/g)

KS6: Grafito Timrex (Timcal, 20m²/g)

Figura 10 (Referencia)

- 5 Voltamograma cíclico de un cátodo de nanocompuesto de LiMn_{0,8}Fe_{0,2}PO₄/C (10 % de Ketjenblack EC600JD, Ejemplo 3 (Referencia))

Figura 11 (Referencia)

Curvas de descarga de una batería de litio con un cátodo de nanocompuesto de LiMn_{0,8}Fe_{0,2}PO₄/C (10 % de Ketjenblack EC600JD, Ejemplo 3 (Referencia)) a 21°C

Condición de carga:	CCCV 2,7 - 4,4 V vs. Li
Descarga:	Velocidad C calculada a partir de 150 mAh/g
Electrodo:	LiMn _{0,8} Fe _{0,2} PO ₄ /C + 2 % de CNF + 7,5 % de PVDF
Carga:	4,6 mg/cm ²
Electrólito:	1M LiPF ₆ / EC / DMC 1:1 + 2 % de VC

- 10 Figura 12 (Referencia)

Curvas de descarga de una batería de litio con un cátodo de nanocompuesto de LiMn_{0,8}Fe_{0,2}PO₄/C (10 % de Ketjenblack EC600JD, Ejemplo 3 (Referencia)) a 50°C

Condición de carga:	CCCV 2,7 - 4,4 V vs. Li
Descarga:	Velocidad C calculada a partir de 150 mAh/g
Electrodo:	LiMn _{0,8} Fe _{0,2} PO ₄ /C + 2 % de CNF + 7,5 % de PVDF
Carga:	4,4 mg/cm ²
Electrólito:	1M LiPF ₆ / EC / DMC 1:1 + 1 % de VC

Figura 13 (Referencia)

- 15 Estado de carga de la celda por análisis de XRD

Electrodo de celda de botón

0,1C durante 2~3 ciclos

2,0 V: descarga de 0,01C y CV a 2,0 V → Li_{≈1}Mn_{0,8}Fe_{0,2}PO₄

3,4 V: carga de 0,1 C y CV a 3,4 V → Li_{≈0,95}Mn_{0,8}Fe_{0,2}PO₄

- 20 4,0 V: carga de 0,1 C y CV a 4,0 V → Li_{≈0,7}Mn_{0,8}Fe_{0,2}PO₄

4,4 V: carga de 0,1 C y CV a 4,4 V → Li_{≈0}Mn_{0,8}Fe_{0,2}PO₄

Después de CV, desmontaje de la celda de botón y limpieza con EMC, luego secado en horno de vacío a 60°C

Figura 14 (Referencia)

Patrones de XRD del cátodo a diferentes estados de carga

- 25 2,0 V → Li_{≈1}Mn_{0,8}Fe_{0,2}PO₄

3,4 V → Li_{≈0,95}Mn_{0,8}Fe_{0,2}PO₄

4,0 V → Li_{≈0,7}Mn_{0,8}Fe_{0,2}PO₄, todavía una sola fase de olivino con parámetros de red reducidos

4,4 V → Li_{≈0}Mn_{0,8}Fe_{0,2}PO₄, nueva fase

Figura 15

Vista lateral esquemática de la superficie de la partícula de fosfato de metal y litio con diferentes terminaciones (los iones de litio que compensan la carga se omiten para mayor claridad)

Figura 16

- 5 Representación bidimensional simplificada de la red del fosfato de metal y litio con a) superficie estequiométrica y b) la misma superficie con terminación de fosfato (en la red tridimensional real, los iones metálicos M tienen coordinación octaédrica).

Figura 17

- 10 Representación bidimensional simplificada de la red del fosfato de metal y litio con a) superficie terminada de hidróxido metálico y b) la misma superficie con terminación de fosfato (en la red tridimensional real, los iones metálicos M tienen coordinación octaédrica).

La Figura 18 muestra el rendimiento electroquímico de una batería de litio con un nanocompuesto de $\text{Li}_{1,04}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}(\text{PO}_4)_{1,04}/10\%$ de C que contiene un 4 % de fosfato de litio en exceso (Ejemplo 7).

- 15 La Figura 19 muestra los patrones de XRD de los nanocompuestos de $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{C}$ (10 % de Ketjenblack EC600JD) con composición estequiométrica, y con un exceso de LiH_2PO_4 del 5 % y del 10 %, respectivamente.

- 20 La Figura 20 (Referencia) muestra los espectros Raman del LiMnPO_4 puro + carbono preparado como se describe en el Ejemplo 9 (Referencia), en un caso con un 20 % de oxalato de Mn (curvas e y f), en el otro caso sin oxalato de Mn (curvas c y d), junto con el del MnO_2 (curva a) y el de la hausmanita Mn_3O_4 de Aldrich (curva b). El espectro (c) es el LMP sin oxalato de Mn, muestra F101_B_5. El espectro (d) es el LMP sin oxalato de Mn, muestra F101_B_6. El espectro (e) es el LMP con oxalato de Mn, muestra F101_A_4. El espectro (f) es el LMP con oxalato de Mn, muestra F101_A_5. En cada caso, se usan dos potencias de láser (D0,6 significa mayor potencia de láser). Longitud de onda de excitación 633 nm. Los espectros se compensan para mayor claridad. Los espectros se normalizan a la intensidad de la banda $\nu_1(\text{PO}_4)$ (en el caso de muestras del LMP).

- 25 Ambos óxidos de manganeso medidos (curvas a y b) se caracterizan por una banda intensa alrededor de $640\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, y por algunas bandas menos intensas entre $300\text{ y }500\text{ cm}^{-1}$. En el caso del MnO_2 , todas las bandas son muy anchas y están reducidas. Además, están presentes algunas otras bandas, por ejemplo a 520 cm^{-1} . La explicación de la similitud se basa en la mayor estabilidad frente al láser de la hausmanita entre los óxidos de manganeso. Por lo tanto, algunos de los otros óxidos de manganeso tienden a aproximarse al Mn_3O_4 durante la observación Raman. En todos los espectros del LMP, está presente la banda de aproximadamente 645 cm^{-1} . Tiene la intensidad relativa más alta en el LMP sin oxalato de Mn tomada a menor potencia de láser. Por otro lado, la misma muestra medida a una potencia de láser más alta muestra una señal relativamente débil del Mn_3O_4 . La muestra preparada con un 20 % de oxalato de Mn presenta espectros muy similares bajo ambas potencias de láser. Los parámetros de las posibles bandas del Mn-O en la muestra sin oxalato de Mn a menor potencia de láser (espectro d en la Figura 20) son muy cercanos a los de la hausmanita en términos de posición y FWHM. En los otros espectros del LMP, estas bandas están más reducidas y ensanchadas, hacia el espectro del " MnO_2 ".

- 30 La gran semejanza de su patrón de picos con la hausmanita es evidente, aunque no inequívoca. La menor simetría y/o la presencia únicamente en una capa delgada en la interfaz LMP-carbono también pueden ser responsable de cierto ensanchamiento y reducción de los picos en comparación con la hausmanita. La nitidez de las bandas del Mn-O en el LMP sin oxalato de Mn incluso a menor potencia de láser indica que este óxido de manganeso no se ha generado mediante el calentamiento inducido por el láser.

- 40 No se puede descartar una presencia parcial de otro óxido de Mn, por ejemplo bixbyita, $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_3$. La pérdida de la señal del Mn-O con el aumento de la potencia del láser en esta muestra (sin oxalato de Mn) es intrigante, así como casi la misma señal en la otra muestra (con oxalato de Mn) a ambas potencias de láser.

- 45 La Figura 21 muestra los espectros (Labram HR, Horiba Jobin-Yvon, $\lambda\ 633\text{ nm}$) de mezclas de LMP/LFP/carbono preparadas como se describe en el Ejemplo 2 y en el Ejemplo 7, comparando dos condiciones de calcinación que pueden conducir a diferentes cantidades de interfaz de oxidación.

- 50 Calcinación en argón puro (curva A, muestra HPLLMP66) vs. argón/hidrógeno (curva B, muestra HPLLMP67). Sin embargo, no fue posible medir las dos muestras con la misma potencia de láser. La muestra HPLLMP66 (bajo Ar - Curva A) no dio ninguna señal además del carbono en D2, mientras que la muestra HPLLMP67 (bajo Ar/H_2 , la curva B) mostró cambios ópticos (es decir, quemado) durante la irradiación a D1. Aunque un espectro de acumulación a D1 era aproximadamente similar al de D2, no fue posible una exposición más larga para adquirir un espectro de mejor calidad. Dicha reacción cambiante al láser ya apunta a una naturaleza diferente de los materiales calcinados en Ar y Ar/H_2 , y de sus interfaces.

El ensanchamiento observado de las bandas en la curva A de la muestra HPLLMP66 está causado por la mayor

potencia del láser. Una señal del Fe_2O_3 ligeramente alta en esta muestra y una banda $\nu_4(\text{PO}_4)$ significativamente más intensa a 625 cm^{-1} en la curva B de la muestra HPLLMP67 (Ar/H_2) apuntan a un estado más reducido de la muestra calcinada bajo Ar/H_2 , y a un estado más oxidado de la muestra calcinada solo bajo argón, lo que ya se anticipaba. Esto es indicativo de una interfaz modificada.

5 Las curvas c y d en la Figura 21 muestran mezclas de LMP/LFP/carbono preparadas con un 5 y un 10 % de exceso de LiH_2PO_4 , respectivamente (a la misma potencia de láser) que se prepararon como en el Ejemplo 7. En estas muestras, las señales del Fe_2O_3 y del Mn_3O_4 son menos intensas, pero aún obvias. La banda $\nu_1(\text{PO}_4)$ también es más estrecha en $1,5\text{ cm}^{-1}$ para la muestra con un exceso del 10 % de LiH_2PO_4 . El cambio en los espectros frente a la curva b del Ejemplo 3 es ilustrativo de una interfaz diferente.

10 La Figura 22 (Referencia) muestra los espectros Raman del material de cátodo de $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4/\text{C}$ preparado en el Ejemplo 3 (Referencia) con Ketjenblack® EC600JD (Akzo Nobel) $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4/\text{C}$, Vulcan XC72R y Negro de acetileno C55 medidos con LabRam HR, Horiba JY. La longitud de onda de excitación del láser fue de 633 nm y los espectros están normalizados a la vibración $\nu_1\text{ PO}_4$ a 945 cm^{-1} .

Figura 23 (Referencia)

15 Imagen HRTEM de nanocompuesto de $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{C}$ con un 10 % de Ketjenblack® EC-600JD (Akzo Nobel, 1400 m^2/g) (Ejemplo 3 (Referencia)) que muestra un contacto íntimo de gran área entre el carbono y el material activo nanocristalino (franjas reticulares).

Figura 24 (Referencia)

20 Imagen HRTEM de nanocompuesto de $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{C}$ con un 10 % de negro de acetileno C-55 de Shawinigan (70 m^2/g) (Ejemplo 3 (Referencia)) que muestra las estructuras multilaminares del tipo capas de cebollas del negro de humo intactas que solo hacen contactos por puntos con los nanocristales prismáticos del material activo.

Figura 25 (Referencia)

25 Imagen HRTEM de nanocompuesto de $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{C}$ con un 10 % de negro de acetileno C-55 de Shawinigan (70 m^2/g) (Ejemplo 3 (Referencia)) que muestra carbono multilaminar del tipo capas de cebollas y un nanocristal de material activo (franjas reticulares) sin revestimiento de carbono.

Figura 26 (Referencia)

Imagen HRTEM de nanocompuesto de $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{C}$ con un 10 % de Vulcan XC 72R (270 m^2/g) (Ejemplo 3 (Referencia)) que muestra las estructuras multilaminares del tipo capas de cebollas del carbono intactas.

Referencias

- 30 1. Howard, W. F.; Spotnitz, R. M., Theoretical evaluation of high-energy lithium metal phosphate cathode materials in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* 2.007, 165, (2), 887-891. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.12.046>
2. Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B., Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society* 1.997, 144, (4), 1.188-1.194. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1837571>
- 35 3. Goodenough, J. B., Cathode materials for secondary (rechargeable) lithium batteries. US5910382 1999. <http://www.google.com/patents?id=RYEZAAAAEBAJ&dq=goodenough>
4. Goodenough, J. B., Cathode materials for secondary (rechargeable) lithium batteries. US6514640 2003. <http://www.google.com/patents?id=-L4NAAAAEBAJ&dq=goodenough>
- 40 5. Yamada, A.; Li, G.; Azuma, H., Positive electrode active material, non-aqueous electrolyte secondary battery. US7217474 2007. <http://www.google.com/patents?id=BPhAAAAEBAJ&dq=7217474>
6. Yamada, A.; Li, G.; Azuma, H., Positive electrode active material, non-aqueous electrolyte secondary battery. US7147969 2006. <http://www.google.com/patents?id=oJd9AAAAEBAJ&dq=7147969>
7. Okawa, T.; Hosoya, M.; Kuyama, J.; Fukushima, Y., Non-aqueous electrolyte secondary cell with a lithium metal phosphate cathode. US7122272 2006. <http://www.google.com/patents?id=dhh7AAAAEBAJ&dq=7122272>
- 45 8. Li, G., Positive electrode material and battery using the same. US7029795 2006. <http://www.google.com/patents?id=AoN3AAAAEBAJ&dq=7029795>
9. Li, G., Positive electrode active material and non-aqueous electrolyte cell. US6749967 2004. <http://www.google.com/patents?id=8fAPAAAAEBAJ&dq=6749967> <http://www.freepatentsonline.com/6749967.html>
10. Yamada, A.; Li, G.; Azuma, H., Positive electrode active material, non-aqueous electrolyte secondary battery.

US6632566 2003. <http://www.google.com/patents?id=t58NAAAAEBAJ&dq=Guohua+Li>

11. Li, G. H.; Azuma, H.; Tohda, M., LiMnPO₄ as the cathode for lithium batteries. *Electrochemical and Solid State Letters* 2.002, 5, (6), A135-A137. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1475195>
- 5 12. Yamada, A.; Chung, S. C., Crystal chemistry of the olivine-type Li(Mn_yFe_{1-y})PO₄ and (Mn_yFe_{1-y})PO₄ as possible 4 V cathode materials for lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society* 2.001, 148, (8), A960-A967. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1385377>
13. Yamada, A.; Hosoya, M.; Chung, S. C.; Kudo, Y.; Hinokuma, K.; Liu, K. Y.; Nishi, Y., Olivine-type cathodes achievements and problems. *Journal of Power Sources* 2.003, 119, 232-238. [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00239-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00239-8)
- 10 14. Li, G.; Yamada, A.; Azuma, H., Method for manufacturing active material of positive plate and method for manufacturing nonaqueous electrolyte secondary cell. EP1094532 2001.
15. Li, G.; Yamada, A., Positive electrode active material and non-aqueous electrolyte cell. Patent 2001, US 20010055718. <http://www.freepatentsonline.com/20010055718.html>
16. Li, G. H.; Azuma, H.; Tohda, M., Optimized LiMn_yFe_{1-y}PO₄ as the cathode for lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society* 2.002, 149, (6), A743-A747. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1473776>
17. Delacourt, C.; Laffont, L.; Bouchet, R.; Wurm, C.; Leriche, J. B.; Morcrette, M.; Tarascon, J. M.; Masquelier, C., Toward understanding of electrical limitations (electronic, ionic) in LiMPO₄ (M = Fe, Mn) electrode materials. *Journal of the Electrochemical Society* 2.005, 152, A913-A921. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1884787>
- 20 18. Molenda, J.; Ojczyk, W.; Marzec, J., Electrical conductivity, and reaction with lithium of LiFe_{1-y}Mn_yPO₄ olivine-type cathode materials. *Journal of Power Sources* 2007, 174, (2), 689-694. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.238>
19. Delacourt, C.; Poizot, P.; Morcrette, M.; Tarascon, J. M.; Masquelier, C., One-step low-temperature route for the preparation of electrochemically active LiMnPO₄ powders. *Chemistry of Materials* 2.004, 16, (1), 93-99. <http://dx.doi.org/10.1021/cm030347b>
- 25 20. Delacourt, C.; Wurm, C.; Reale, P.; Morcrette, M.; Masquelier, C., Low temperature preparation of optimized phosphates for Li-battery applications. *Solid State Ionics* 2.004, 173, (1-4), 113-118. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2004.07.061>
21. Fang, H. S.; Li, L. P.; Li, G. S., Hydrothermal synthesis of electrochemically active LiMnPO₄. *Chemistry Letters* 2.007, 36, 436-437. <lr a ISI>: // WOS:000246058000043
- 30 22. Mi, C. H.; Zhang, X. G.; Zhao, X. B.; Li, H. L., Synthesis and performance of LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄/nano-carbon webs composite cathode. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* 2.006, 129, (1-3), 8-13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2005.11.015>
23. Drezen, T.; Kwon, N.-H.; Bowen, P.; Teerlinck, I.; Isono, M.; Exnar, I., Effect of particle size on LiMnPO₄ cathodes. *Journal of Power Sources* 2.007, 174, (2), 949-953. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.203>
- 35 24. Kwon, N. H.; Drezen, T.; Exnar, I.; Teerlinck, I.; Isono, M.; Graetzel, M., Enhanced electrochemical performance of mesoparticulate LiMnPO₄ for lithium ion batteries. *Electrochemical and Solid State Letters* 2.006, 9, (6), A277-A280, <http://dx.doi.org/10.1149/1.2191432>
25. Kwon Roth, N. H., Mesoscopic manganese based cathode materials for high voltage lithium ion batteries. Tesis Doctoral, ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE 2.006. <http://library.epfl.ch/theses/?nr=3502>
- 40 26. Exnar, I.; Drezen, T., Synthesis of nanoparticles of lithium metal phosphate positive material for lithium secondary battery PCT/IB2006/051061 2.006. <http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?wo=2007113624>
27. Exnar, I.; Drezen, T.; Franco; Zukalova; Miners, J.; Kavan, L., Carbon Coated Lithium Manganese Phosphate Cathode Material. EPA N°. 07112490.3.
28. Yamada, A.; Kudo, Y.; Liu, K. Y., Reaction mechanism of the olivine-type Li-x(Mn_{0.6}Fe_{0.4})PO₄ (0 ≤ x ≤ 1). *Journal of the Electrochemical Society* 2.001, 148, (7), A747-A754. <http://link.aip.org/link/?JES/148/A747/1>
- 45 29. Yamada, A.; Chung, S. C., Crystal chemistry of the olivine-type LiMn_yFe_{1-y}PO₄ and Mn_yFe_{1-y}PO₄ as possible 4 V cathode materials for lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society* 2.001, 148, (8), A960-A967. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1385377>
30. Yamada, A.; Kudo, Y.; Liu, K. Y., Phase diagram of Li-x(Mn_yFe_{1-y})PO₄ (0 ≤ x, y ≤ 1). *Journal of the Electrochemical Society* 2.001, 148, (10), A1153-A1158.

31. Yamada, A.; Masao, Y.; Yuki, T.; Noriyuki, S.; Ryoji, K., Fast Charging LiFePO₄. *Electrochemical and Solid-State Letters* 2.005, 8, (1), A55-A58. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1836117>
32. Yamada, A.; Takei, Y.; Koizumi, H.; Sonoyama, N.; Kanno, R.; Itoh, K.; Yonemura, M.; Kamiyama, T., Electrochemical, magnetic, and structural investigation of the Li_x(Mn_yFe_{1-y})PO₄ olivine phases. *Chemistry of Materials* 2.006, 18, (3), 804-813.
33. Meethong, N.; Huang, H. Y. S.; Speakman, S. A.; Carter, W. C.; Chiang, Y. M., Strain accommodation during phase transformations in olivine-based cathodes as a materials selection criterion for high-power rechargeable batteries. *Advanced Functional Materials* 2.007, 17, 1.115-1.123.
34. Kopeć, M.; Yamada, A.; Kobayashi, G.; Nishimura, S.; Kanno, R.; Mauger, A.; Gendron, F.; Julien, C. M., Structural and magnetic properties of Li_x(Mn_yFe_{1-y})PO₄ electrode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* 2.009, en prensa, prueba corregida. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.096>
35. Wang, L.; Zhou, F.; Ceder, G., Ab Initio Study of the Surface Properties and Nanoscale Effects of LiMnPO [sub 4]. *Electrochemical and Solid-State Letters* 2.008, 11, (6), A94-A96. <http://link.aip.org/link/?ESL/11/A94/1>
36. Boldyrev, V. V., Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Russian Chemical Reviews* 2.006, 75, (3), 177-189. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2006v075n03ABEH001205>
37. Suryanarayana, C., *Mechanical Alloying and Milling*. Marcel Dekker: Nueva York, 2004.
38. Tarascon, J. M.; Morcrette, M.; Saint, J.; Aymard, L.; Janot, R., On the benefits of ball milling within the field of rechargeable Li-based batteries. *Comptes Rendus Chimie* 2.005, 8, (1), 17-26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2004.12.006>
39. Hosoya, M.; Takahashi, K.; Fukushima, Y., Cathode active material, method for preparation thereof, non-aqueous electrolyte cell and method for preparation thereof. EP1184920 2002. <http://www.freepatentsonline.com/EP1184920.html>
40. Hosoya, M.; Takahashi, K.; Fukushima, Y., Cathode active material, method for preparation thereof, non-aqueous electrolyte cell and method for preparation thereof. EP1193783 2.002. <http://www.freepatentsonline.com/EP1193783.html>
41. Hosoya, M.; Takahashi, K.; Fukushima, Y., Method for the preparation of cathode active material and method for the preparation of a non-aqueous electrolyte cell. EP1193784 2.002. <http://www.freepatentsonline.com/EP1193784.html>
42. Hosoya, M.; Takahashi, K.; Fukushima, Y., Method for the preparation of cathode active material and method for the preparation of a non-aqueous electrolyte cell. EP1193786 2.007. <http://www.freepatentsonline.com/EP1193786.html>
43. Hosoya, M.; Takahashi, K.; Fukushima, Y., Method for the preparation of cathode active material and method for the preparation of a non-aqueous electrolyte cell. EP1193787 2.002. <http://www.freepatentsonline.com/EP1193787.html>
44. Wissler, M., Graphite, and carbon powders for electrochemical applications. *Journal of Power Sources* 2.006, 156, (2), 142-150, <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TH1-4JRVB7F-1/2/a12b20d1243a2f3a9322962574213d5c>
45. Ozawa, M.; Osawa, E., Carbon Blacks as the Source Materials for Carbon, en "Carbon Nanotechnology", Dai, L. (Ed.), Cap. 6, pág. 127-151, Elsevier: Dordrecht, 2.006. 2.006.
46. Tashima, D.; Kurosawatsu, K.; Uota, M.; Karashima, T.; Sung, Y. M.; Otsubo, M.; Honda, C., Space charge behaviors of electric double layer capacitors with nanocomposite electrode. *Surface & Coatings Technology* 2.007, 201, (9-11), 5.392-5.395. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.045>
47. Gaberscek, M.; Dominko, R.; Jamnik, J., Is small particle size more important than carbon coating? An example study on LiFePO₄ cathodes. *Electrochemistry Communications* 2.007, 9, (12), 2.778-2.783.
48. Nelson, J. R.; Wissing, W. K., Morphology of Electrically Conductive Grades of Carbon-Black. *Carbon* 1.986, 24, (2), 115-121. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(86\)90104-1](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(86)90104-1)
49. Antisari, M. V.; Montone, A.; Jovic, N.; Piscopiello, E.; Alvani, C.; Pilloni, L., Low energy pure shear milling: A method for the preparation of graphite nano-sheets. *Scripta Materialia* 2.006, 55, (11), 1.047-1.050, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.08.002>
50. Wong, S. C.; Sutherland, E. M.; Uhl, F. M., Materials processes of graphite nanostructured composites using ball

- milling. *Materials and Manufacturing Processes* 2.006, 21, (2), 159-166. <http://dx.doi.org/10.1081/AMP-200068659>
51. Drofenik, M.; Makovec, D.; Kosak, A.; Kristl, M., Synthesis of carbon nanostructures with mechanical alloying. *Progress in Advanced Materials and Processes* 2.004, 453-454, 213-217. <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&lr=&cluster=12937135160538548640>
- 5 52. Chen, X. H.; Yang, H. S.; Wu, G. T.; Wang, M.; Deng, F. M.; Zhang, X. B.; Peng, J. C.; Li, W. Z., Generation of curved or closed-shell carbon nanostructures by ball-milling of graphite. *Journal of Crystal Growth* 2.000, 218, (1), 57-61. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00486-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00486-3)
53. Chen, Y.; Fitz Gerald, J. D.; Chadderton, L. T.; Chaffron, L., Nanoporous carbon produced by ball milling. *Applied Physics Letters* 1.999, 74, (19), 2.782-2.784. <http://dx.doi.org/10.1063/1.124012>
- 10 54. Huang, J. Y.; Yasuda, H.; Mori, H., Highly curved carbon nanostructures produced by ball-milling. *Chemical Physics Letters* 1.999, 303, (1-2), 130-134. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)00131-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00131-1)
55. Harker, H.; Horsley, J. B.; Robson, D., Active Centres Produced in Graphite by Powdering. *Carbon* 1.971, 9, (1), 1-&. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(71\)90139-4](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(71)90139-4)
- 15 56. Hentsche, M.; Hermann, H.; Gemming, T.; Wendrock, H.; Wetzig, K., Nanostructured graphite prepared by ball-milling at low temperatures. *Carbon* 2.006, 44, (4), 812-814. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2005.10.037>
57. Salver-Disma, F.; Tarascon, J. M.; Clinard, C.; Rouzaud, J. N., Transmission electron microscopy studies on carbon materials prepared by mechanical milling. *Carbon* 1.999, 37, (12), 1.941-1.959. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00059-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00059-7)
- 20 58. Janot, R.; Guerard, D., Ball-milling: the behavior of graphite as a function of the dispersal media. *Carbon* 2.002, 40, (15), 2.887-2.896. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00223-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00223-3)
59. Ong, T. S.; Yang, H., Effect of atmosphere on the mechanical milling of natural graphite. *Carbon* 2.000, 38, (15), 2-077-2-085. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00064-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00064-6)
- 25 60. Salver-Disma, F.; Du Pasquier, A.; Tarascon, J. M.; Lassegues, J. C.; Rouzaud, J. N., Physical characterization of carbonaceous materials prepared by mechanical grinding. *Journal of Power Sources* 1.999, 82, 291-295. [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00205-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00205-0)
61. Geim, A. K.; Novoselov, K. S., The rise of graphene. *Nature Materials* 2.007, 6, (3), 183-191.
62. Jiang, D. E.; Sumpter, B. G.; Dai, S., Unique chemical reactivity of a graphene nanoribbon's zigzag edge. *Journal of Chemical Physics* 2.007, 126, (13). <http://dx.doi.org/10.1063/1.2715558>
- 30 63. Enoki, T.; Kobayashi, Y.; Fukui, K. I., Electronic structures of graphene edges and nanographene. *International Reviews in Physical Chemistry* 2.007, 26, 609-645. <http://dx.doi.org/10.1080/01442350701611991>
64. Hermann, H.; Schubert, T.; Gruner, W.; Mattern, N., Structure, and chemical reactivity of ball-milled graphite. *Nanostructured Materials* 1.997, 8, (2), 215-229. [http://dx.doi.org/10.1016/S0965-9773\(97\)00010-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0965-9773(97)00010-X)
- 35 65. Francke, M.; Hermann, H.; Wenzel, R.; Seifert, G.; Wetzig, K., Modification of carbon nanostructures by high energy ball-milling under argon and hydrogen atmosphere. *Carbon* 2.005, 43, (6), 1.204-1.212. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2004.12.013>
66. Li, G. H.; Kudo, Y.; Liu, K. Y.; Azuma, H.; Tohda, M., X-ray absorption study of $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$). *Journal of the Electrochemical Society* 2.002, 149, (11), A1414-A1418. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1510768>
67. Tuinstra, F.; Koenig, J. L., Raman Spectrum of Graphite. *Journal of Chemical Physics* 1.970, 53, (3), 1126- &. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1674108>
- 40 68. Nakamizo, M.; Honda, H.; Inagaki, M., Raman spectra of ground natural graphite. *Carbon* 1.978, 16, (4), 281-283. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(78\)90043-X](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(78)90043-X)
69. Okawa, T.; Hosoya, M.; Kuyama, J.; Fukushima, Y., Non-aqueous electrolyte secondary cell. EP1195837 2.002 <http://www.freepatentsonline.com/EP1195837.html>

REIVINDICACIONES

1. Un nanocompuesto de fosfato de manganeso y litio/carbono adecuado como un material de cátodo para pilas electroquímicas recargables, con la fórmula general $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}(\text{PO}_4)_z/\text{C}$ donde M es al menos otro metal seleccionado de Fe, Ni, Co, Cr, V, Mg, Ca, Al, B, Zn, Cu, Nb, Ti, Zr, La, Ce, Y, $x = 0,8 - 1,1$, $y = 0,5 - 1,0$, $1,0 < z < 1,1$, con un contenido de carbono del 0,5 al 20 % en peso, obtenible mediante la molienda de precursores de $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}(\text{PO}_4)_z$ con:-
 - a) negro de humo electro-conductor con una superficie específica de al menos 80 m²/g
 - (b) grafito con una superficie específica de al menos 9,5 m²/g o
 - (c) carbón activado con una superficie específica de al menos 200 m²/g
- en donde el precursor de fosfato para el fosfato de metal y litio se usa en exceso estequiométrico con respecto a los precursores de metal.
2. Nanocompuesto de fosfato de manganeso y litio/carbono según la Reivindicación 1, en donde dichos precursores se muelen con dicho negro de humo o dicho grafito, y posteriormente se calientan para su cristalización.
3. Nanocompuesto de fosfato de manganeso y litio/carbono según una de las reivindicaciones anteriores en donde el precursor de litio para el fosfato de metal y litio es LiH_2PO_4 , Li_2HPO_4 , LiPO_3 , Li_3PO_4 , Li_2O , LiOH o Li_2CO_3 .
4. Nanocompuesto de fosfato de manganeso y litio/carbono según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el precursor de fosfato para el fosfato de metal y litio es LiH_2PO_4 , Li_2HPO_4 , LiPO_3 , Li_3PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ o ácido fosfórico (HPO_3 o H_3PO_4).
5. Nanocompuesto de fosfato de manganeso y litio/carbono según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende puentes de oxígeno entre el compuesto de $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}(\text{PO}_4)_z$ y el carbono.
6. Nanocompuesto de fosfato de manganeso y litio/carbono según la Reivindicación 5, en donde dichos puentes de oxígeno consisten en al menos una capa de unión de óxido de metal.
7. Nanocompuesto de fosfato de manganeso y litio/carbono según la Reivindicación 6, en donde dicha capa de unión de óxido de metal es una capa de unión de óxido de manganeso.
8. Nanocompuesto de fosfato de manganeso y litio/carbono según la Reivindicación 7, en donde dicha capa de unión de óxido de manganeso consiste en Mn_3O_4 (hausmanita), $\beta\text{-MnO}_2$ (pirolusita), MnO (manganosita), MnOOH (groutita) o $\text{Mn}_{1,85}\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (birnessita).
9. Nanocompuesto de fosfato de manganeso y litio/carbono según la Reivindicación 5, en donde dichos puentes de oxígeno consisten en al menos una capa de unión de fosfato.
10. Nanocompuesto de fosfato de manganeso y litio/carbono según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el precursor de fosfato para el fosfato de metal y litio se añade en exceso estequiométrico con respecto a los precursores de metal para favorecer la formación de una capa de unión de fosfato entre el carbono y el fosfato de metal y litio.
11. Nanocompuesto de fosfato de manganeso y litio/carbono según una de las reivindicaciones anteriores en el que el precursor de litio para el fosfato de metal y litio se añade en exceso estequiométrico con respecto a los precursores de metal para favorecer la formación de una capa de unión de fosfato entre el carbono y el fosfato de metal y litio.
12. Un nanocompuesto de fosfato de metal y litio/carbono según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la dimensión de la sección transversal de las partículas de $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}(\text{PO}_4)_z$ determinada mediante microscopía electrónica no es mayor de 200 nm.
13. Un nanocompuesto de fosfato de metal y litio/carbono según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el tamaño promedio del cristalito de los dominios del $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}(\text{PO}_4)_z$ determinado mediante difracción de rayos X no es mayor de 100 nm.
14. Un proceso para la producción de un nanocompuesto de fosfato de manganeso y litio/carbono según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, con la fórmula general $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}(\text{PO}_4)_z/\text{C}$ donde M es al menos otro metal, $x = 0,8 - 1,1$, $y = 0,5 - 1,0$, $1,0 < z < 1,1$, y con un contenido de carbono del 0,5 al 20 % en peso, proceso que comprende la molienda de un precursor adecuado de $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}(\text{PO}_4)_z$ con
 - a) negro de humo electro-conductor con una superficie específica de al menos 80 m²/g
 - (b) grafito con una superficie específica de al menos 9,5 m²/g o
 - (c) carbón activado con una superficie específica de al menos 200 m²/g

en donde el precursor de fosfato para el fosfato de metal y litio se añade en exceso estequiométrico con respecto al precursor de metal.

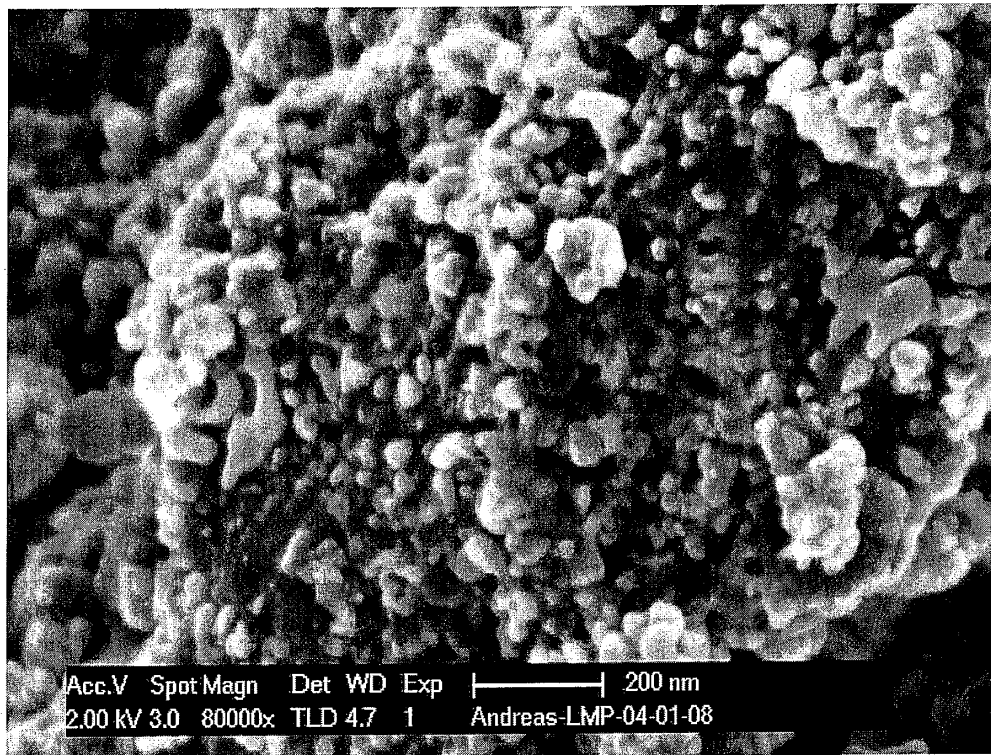


Figura 1a

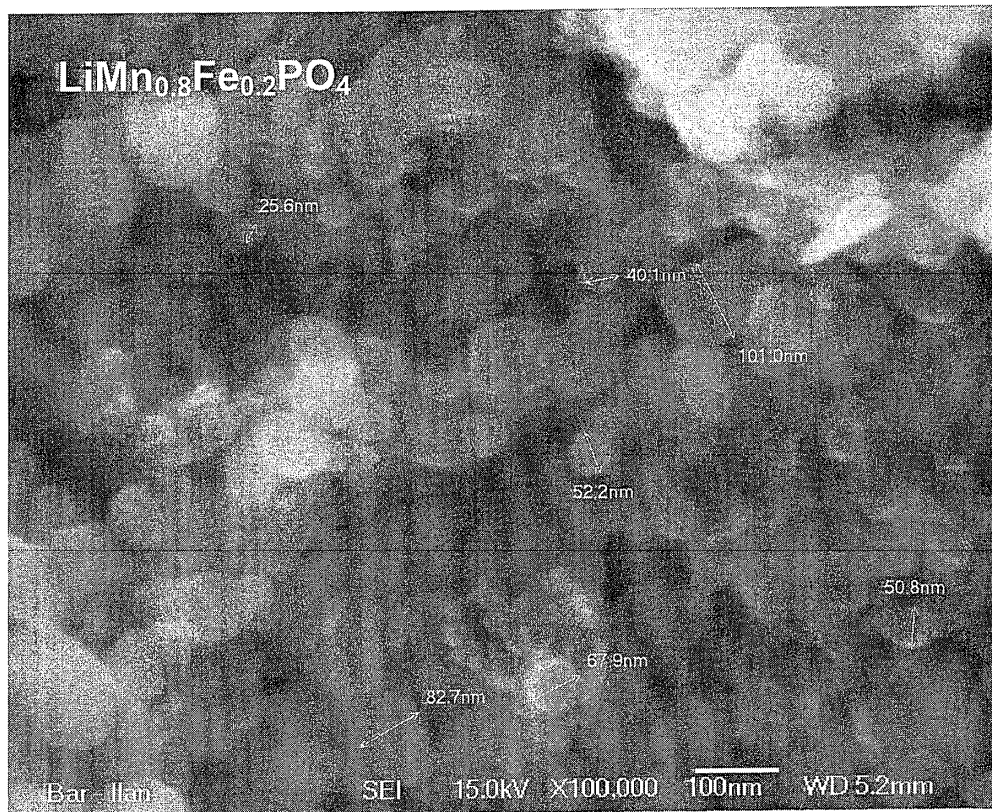


Figura 1b

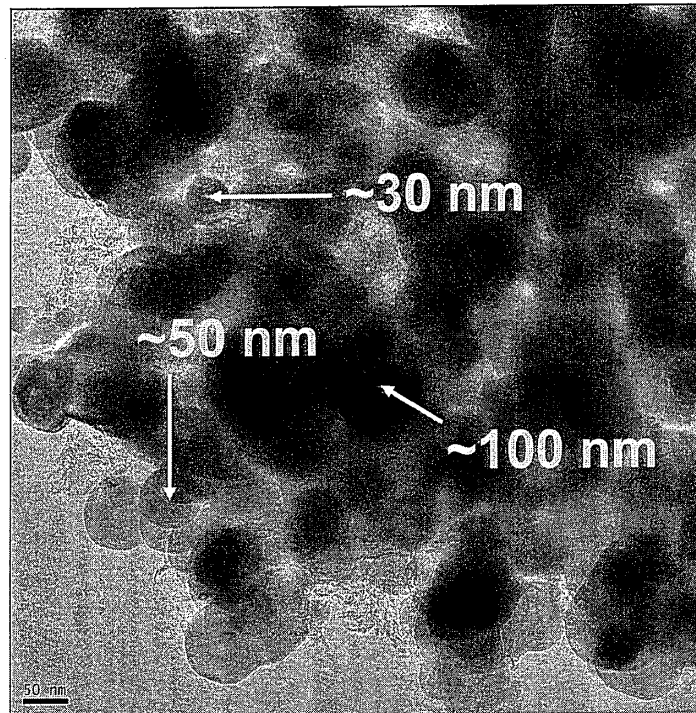


Figura 1c

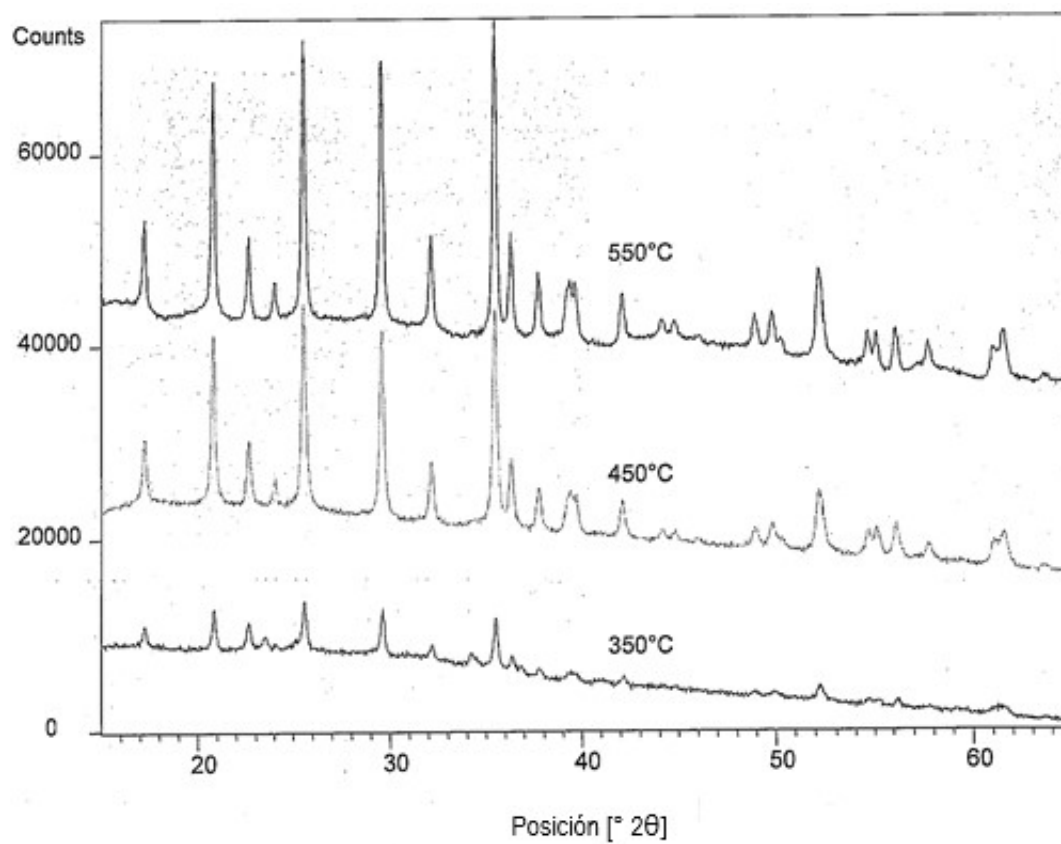


Figura 2a

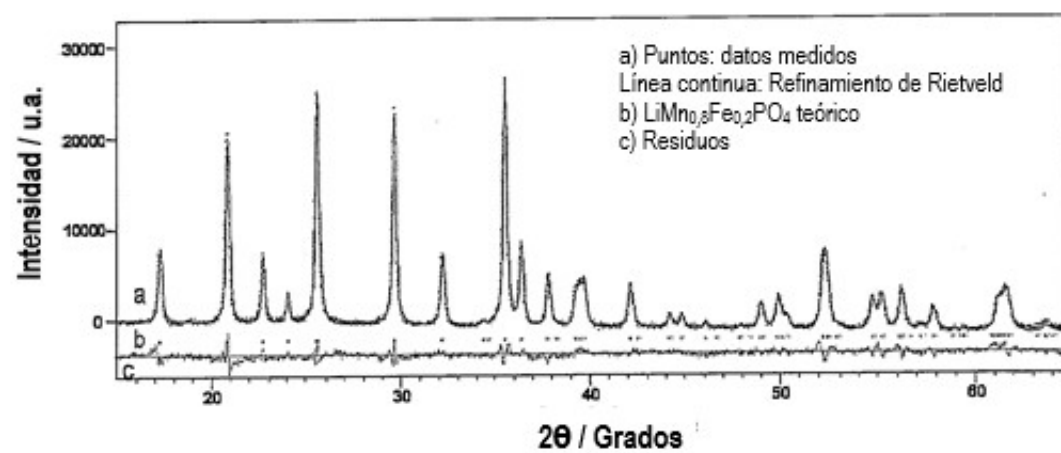


Figura 2b

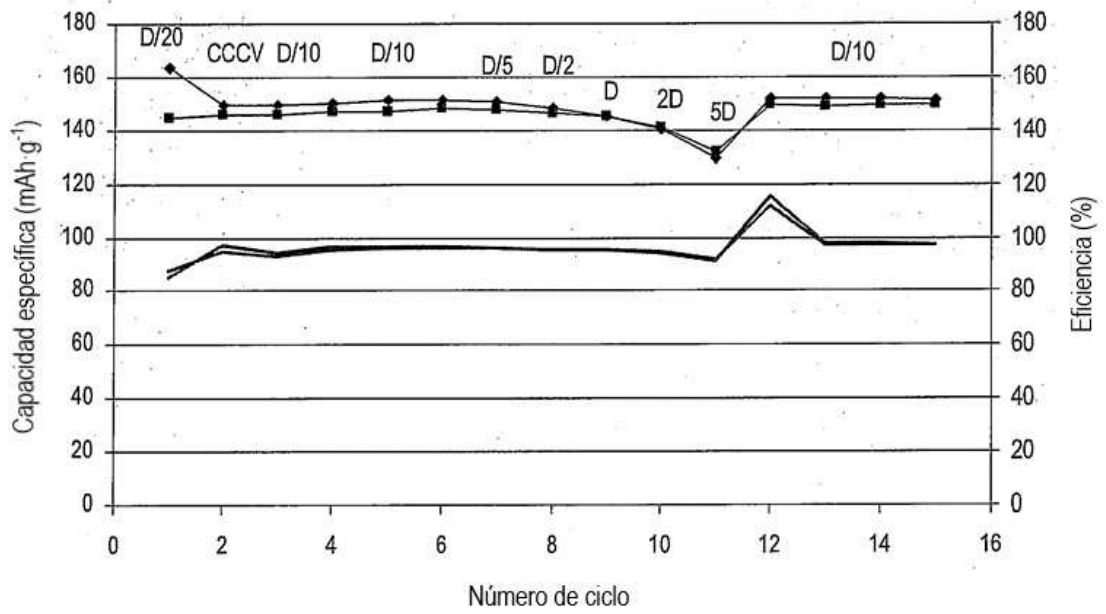


Figura 3

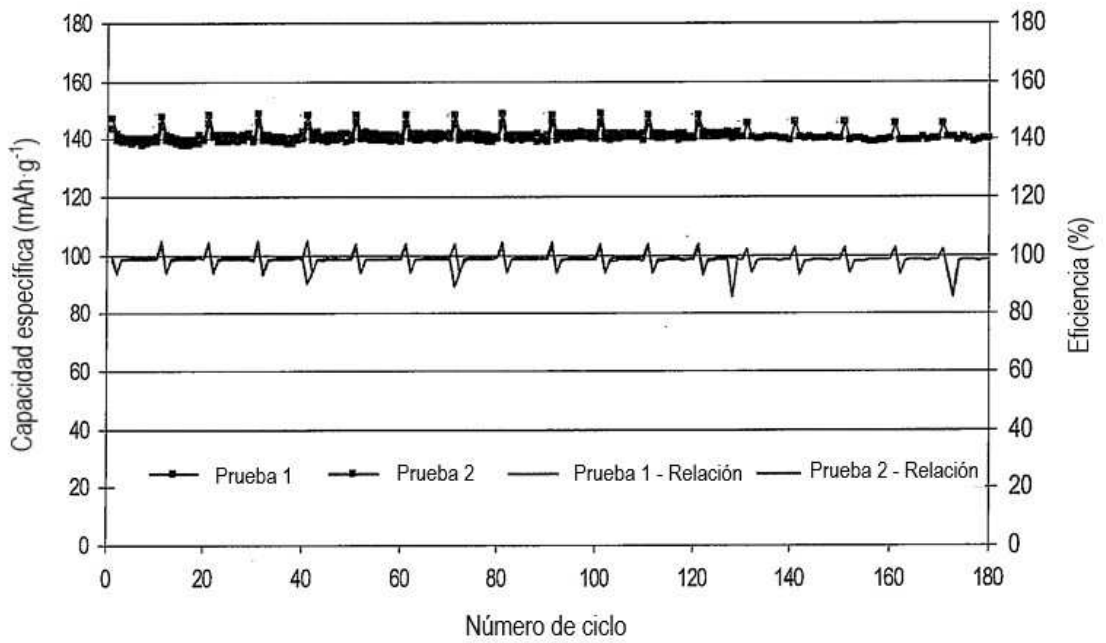


Figura 4

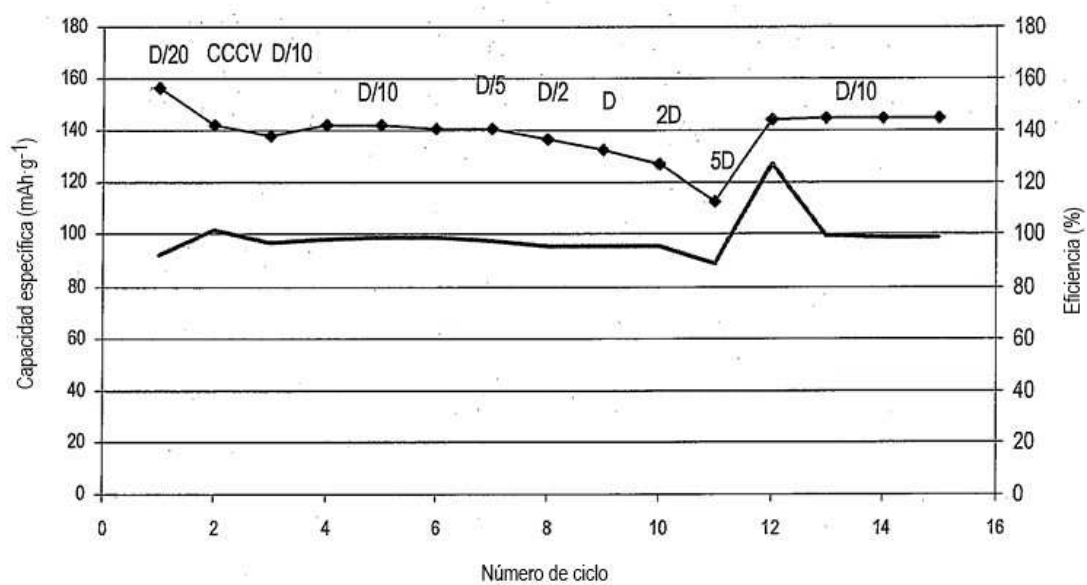


Figura 5

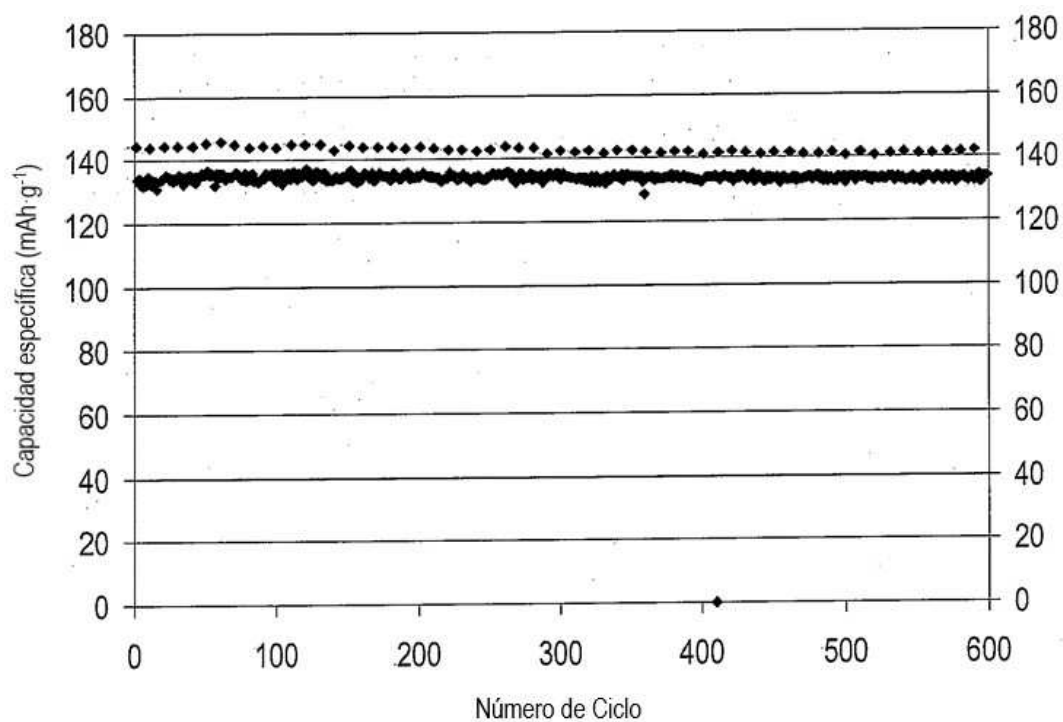


Figura 6a

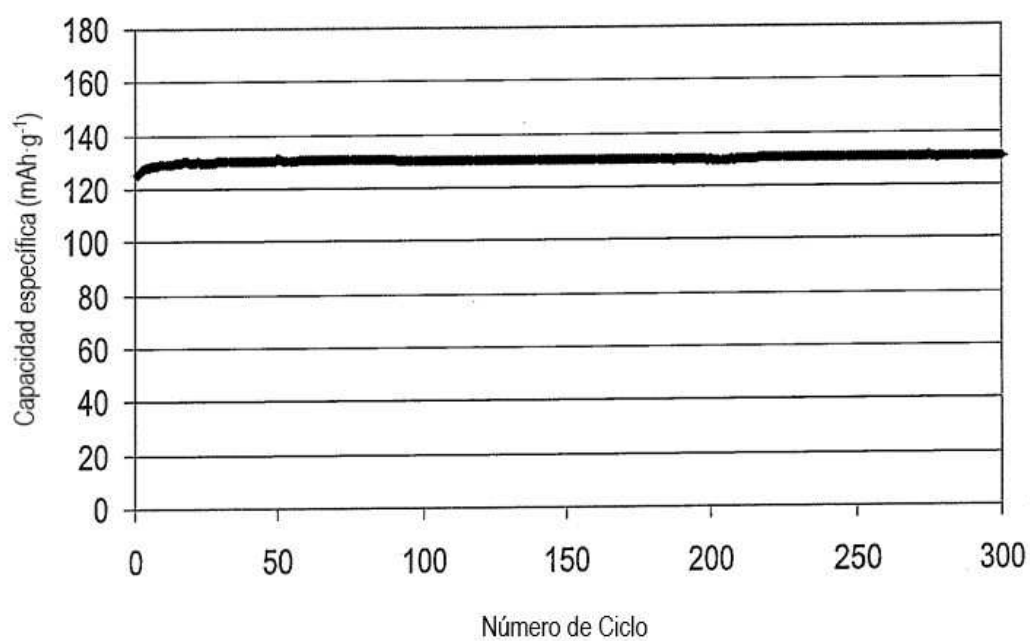


Figura 6b

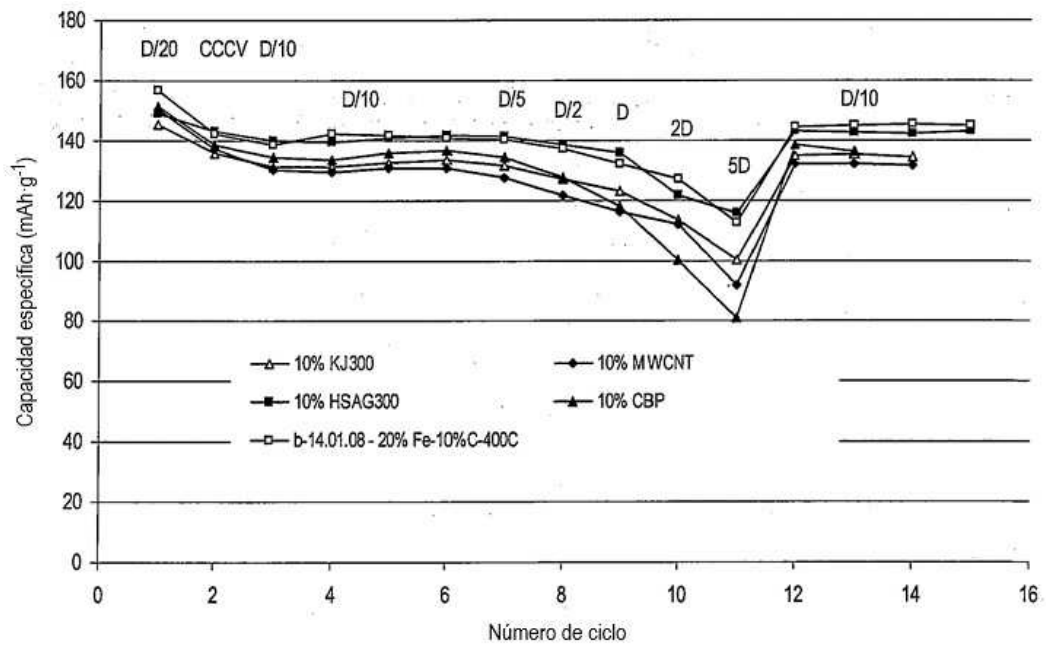


Figura 7

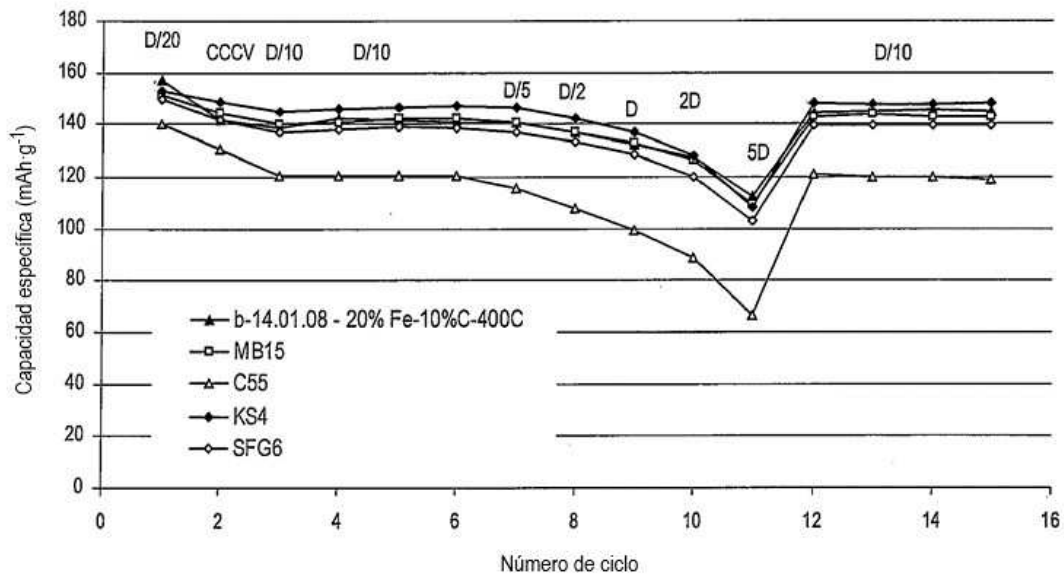


Figura 8

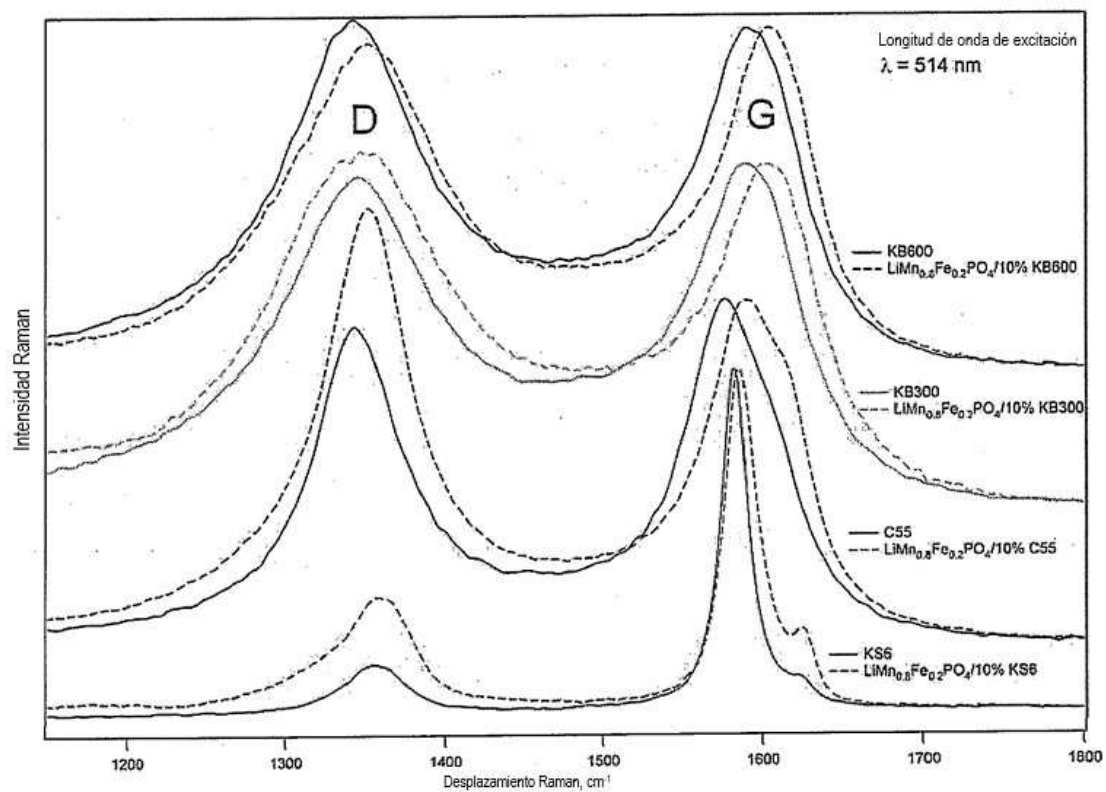


Figura 9

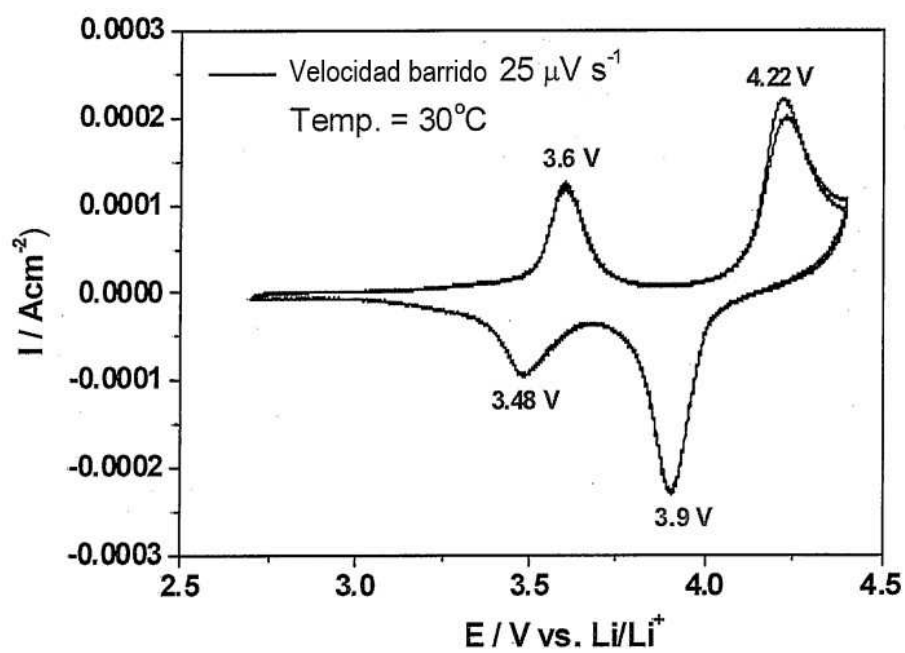


Figura 10

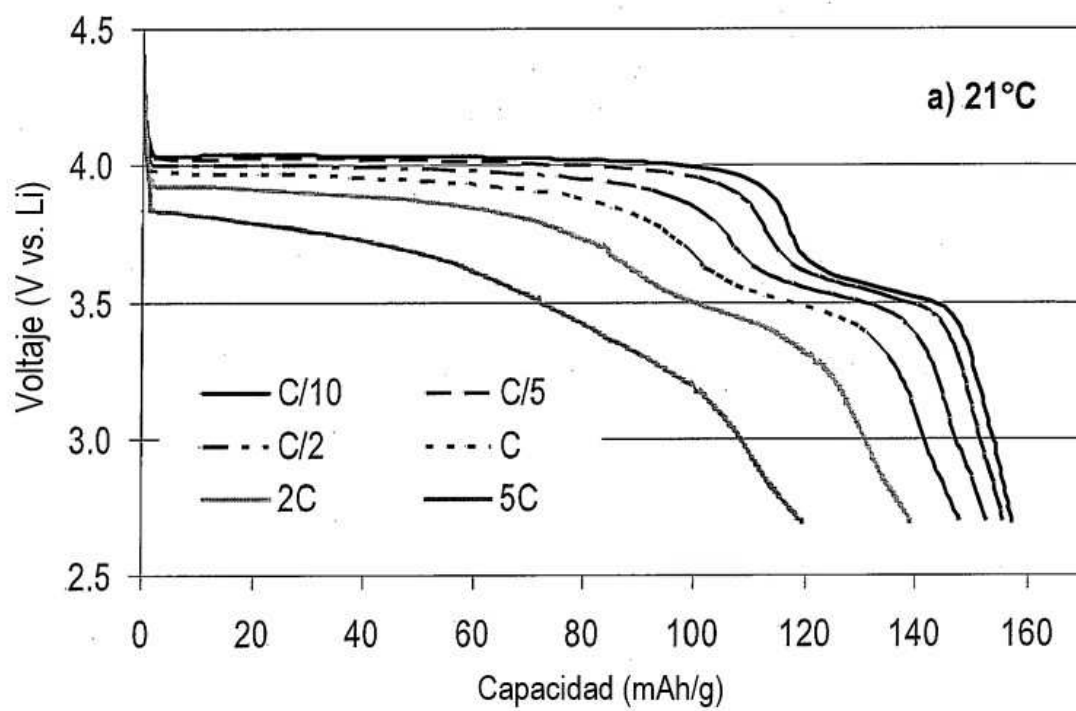


Figura 11

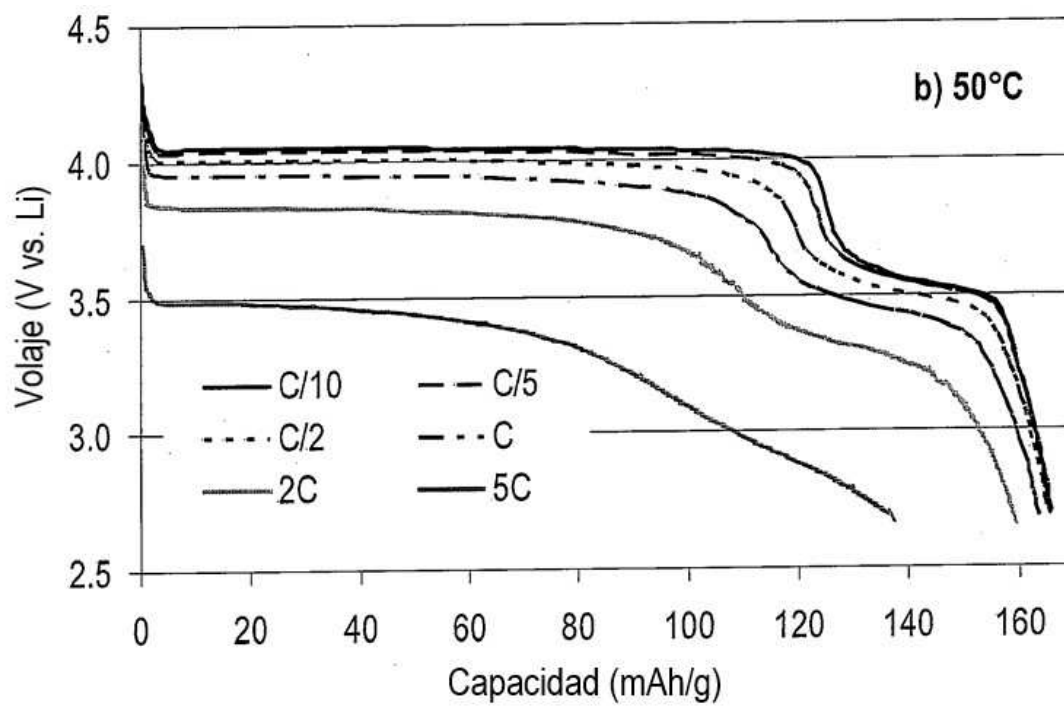


Figura 12

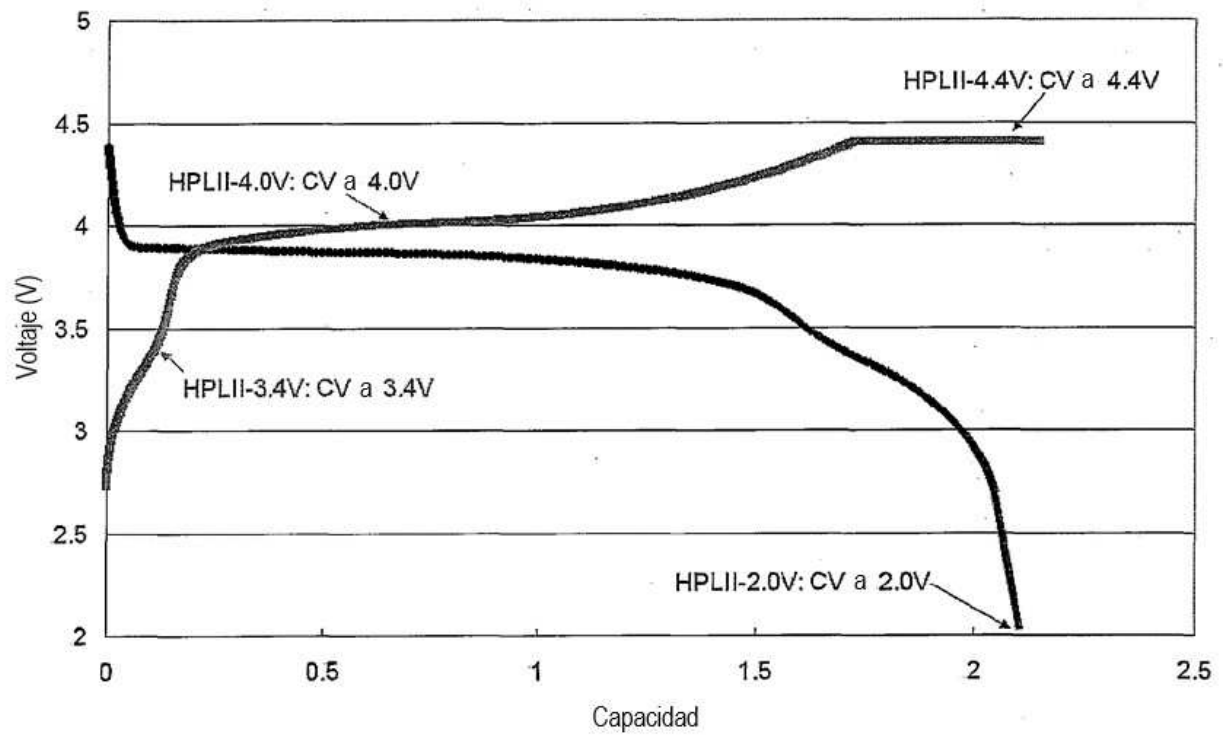


Figura 13

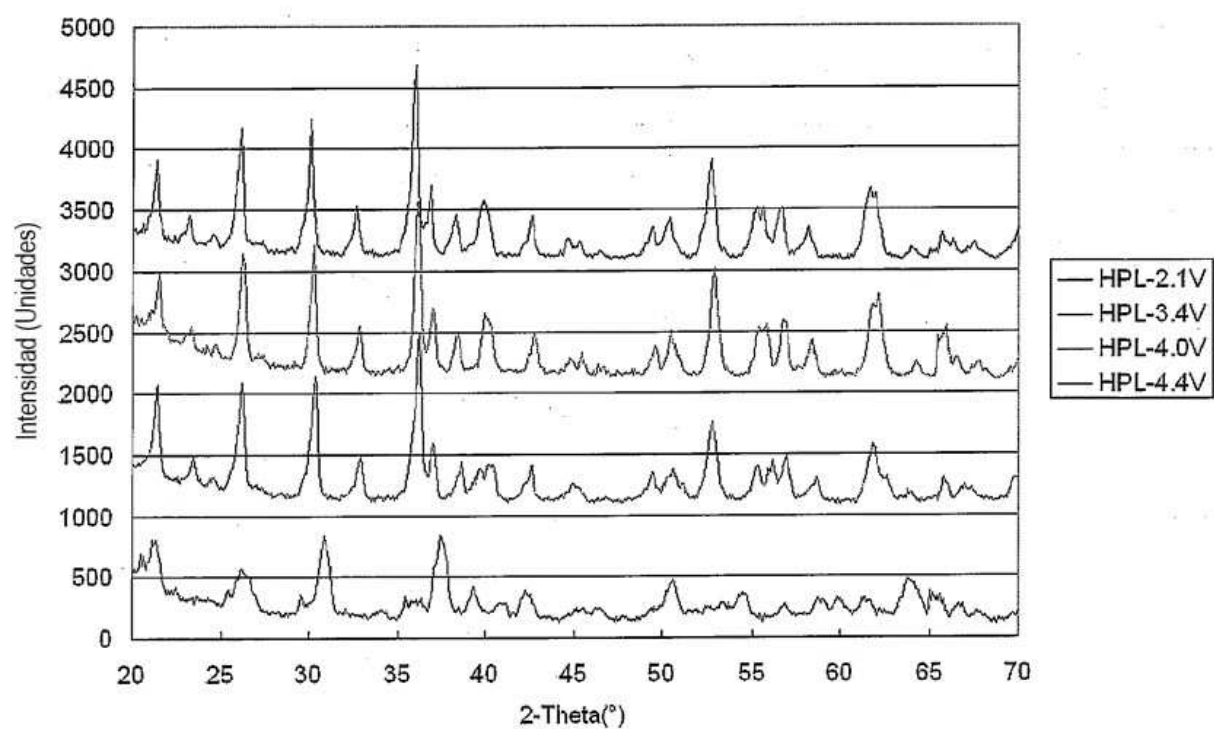
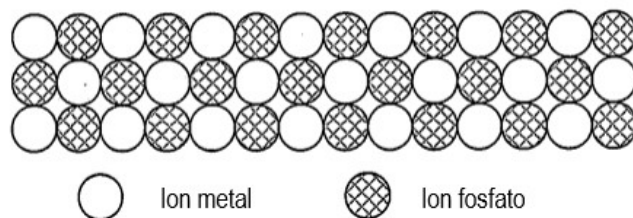
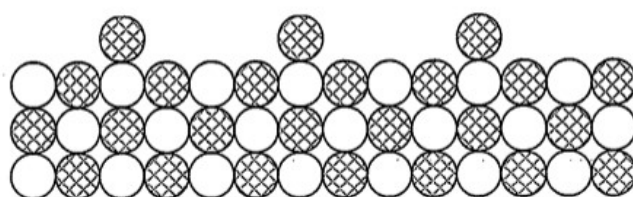


Figura 14

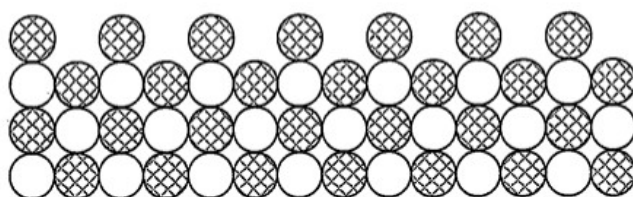
a) Superficie estequiométrica



b) Superficie parcialmente terminada con fosfato



c) Superficie completamente terminada con fosfato



d) Superficie parcialmente terminada con difosfato

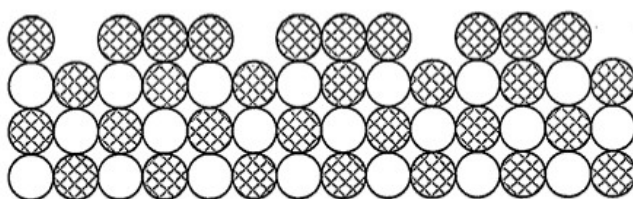
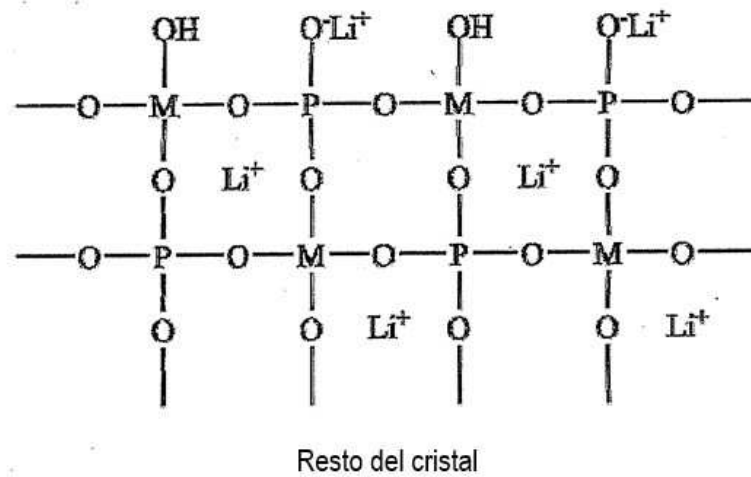


Figura 15

a) Superficie estequiométrica



b) Superficie terminada con fosfato

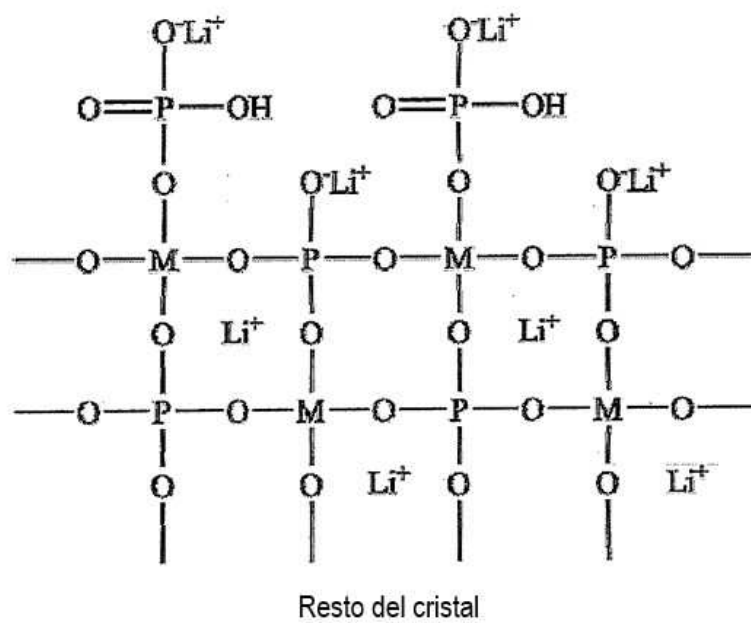
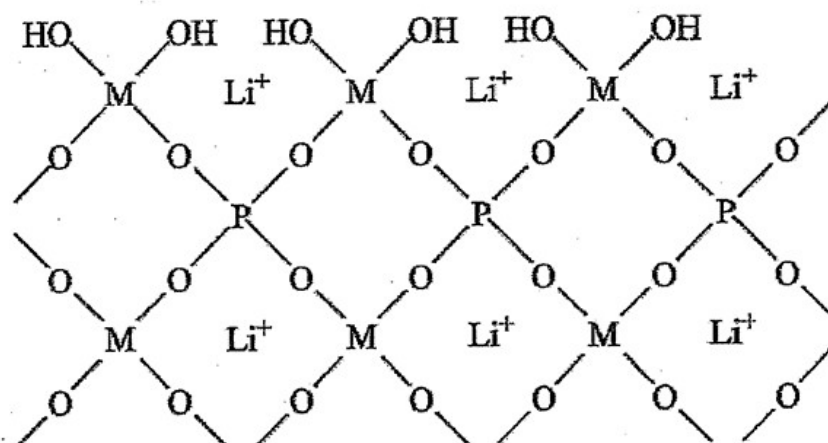


Figura 16

a) Superficie terminada con hidróxido de metal



b) Superficie terminada con fosfato

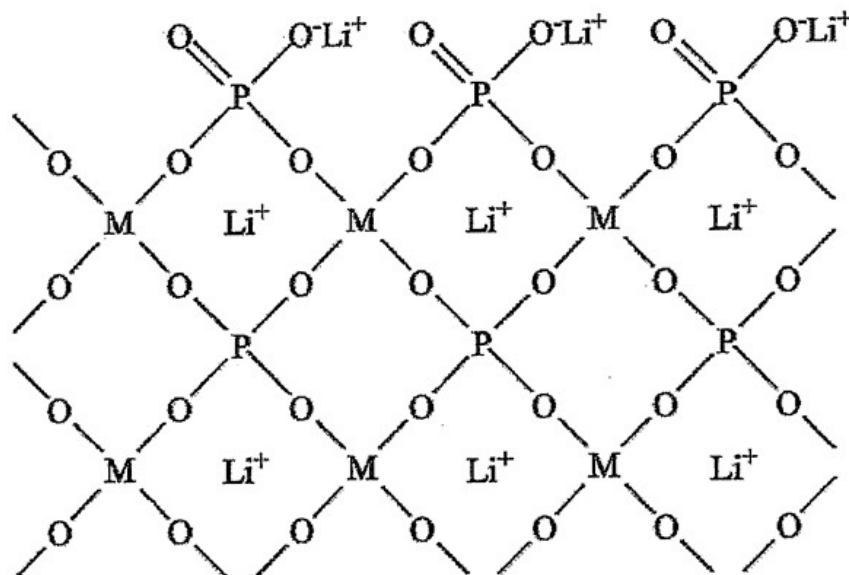


Figura 17

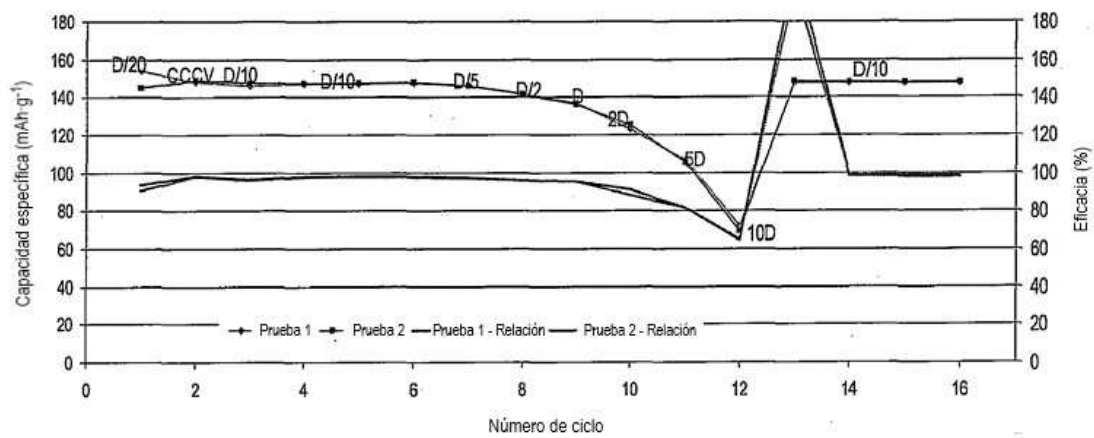


Figura 18

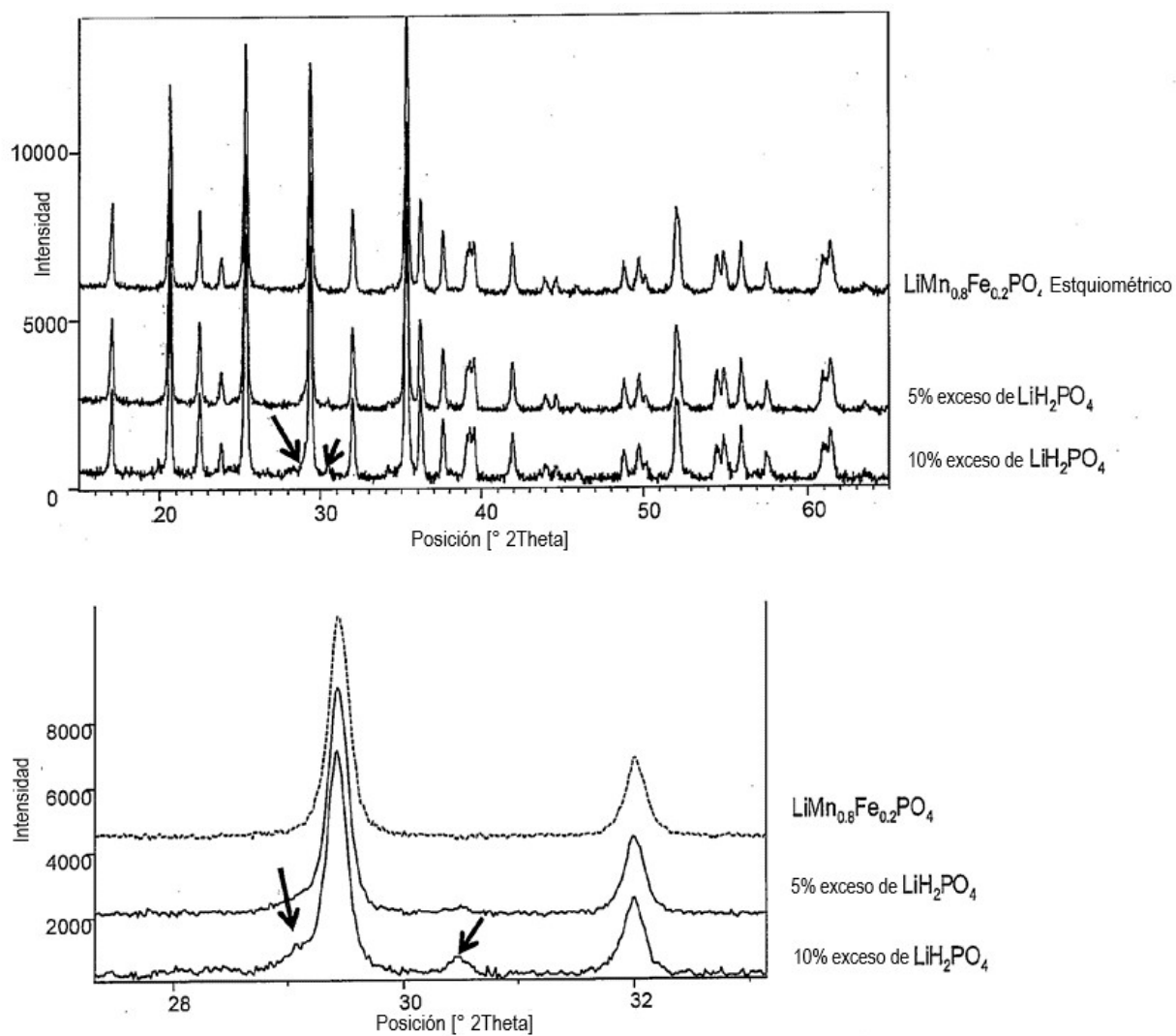


Figura 19

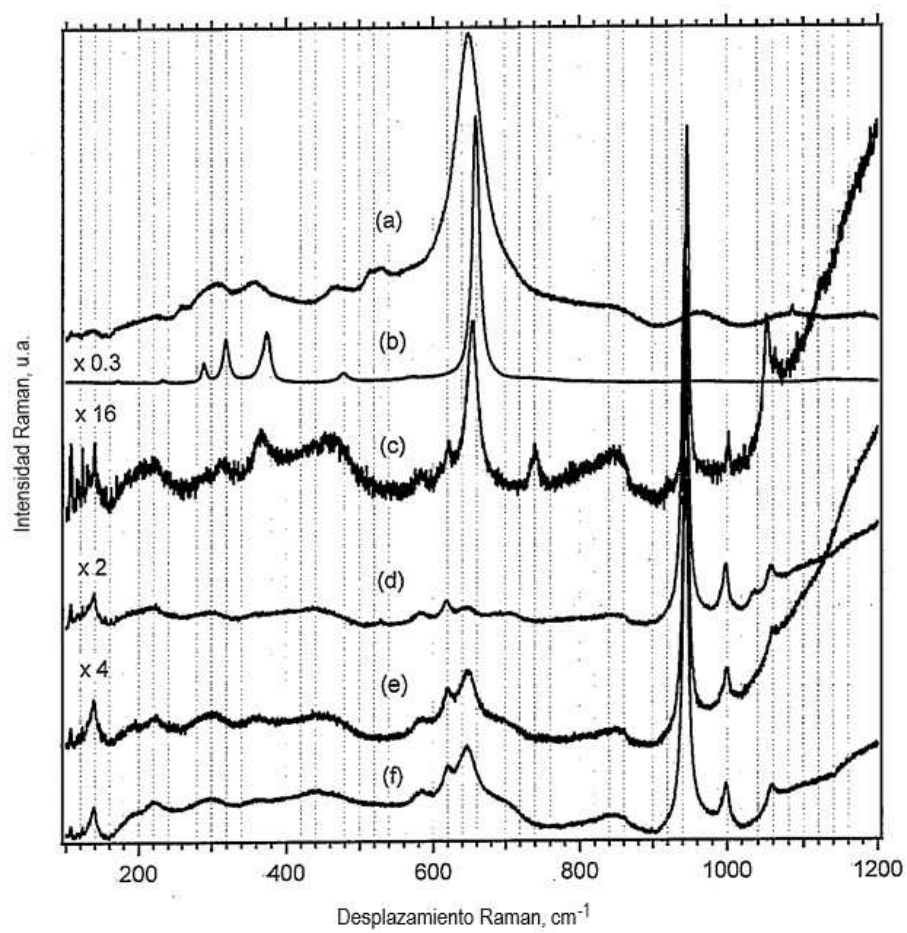


Figura 20

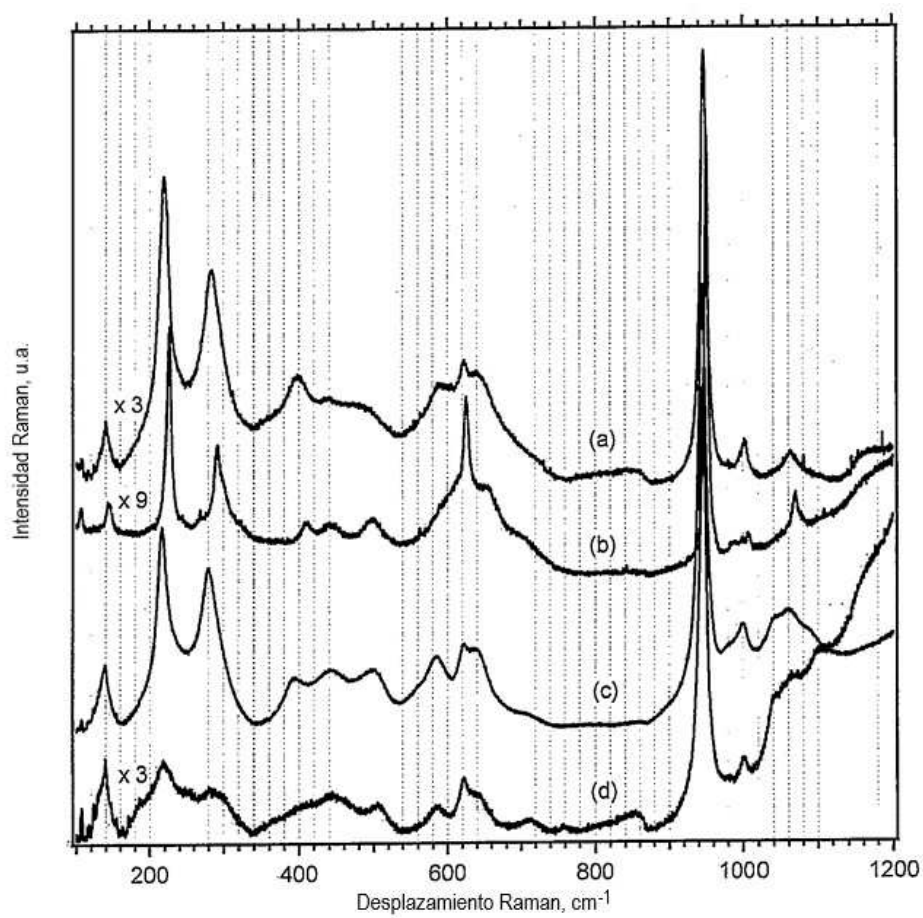


Figura 21

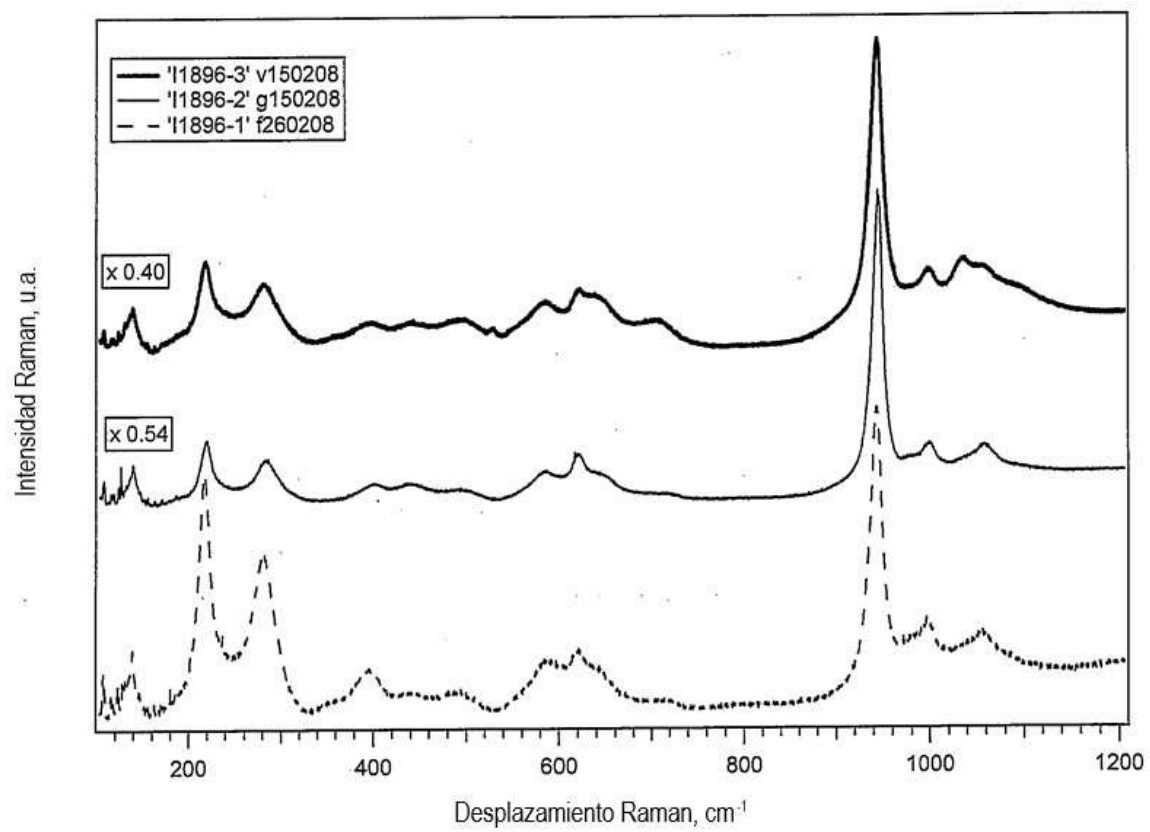


Figura 22

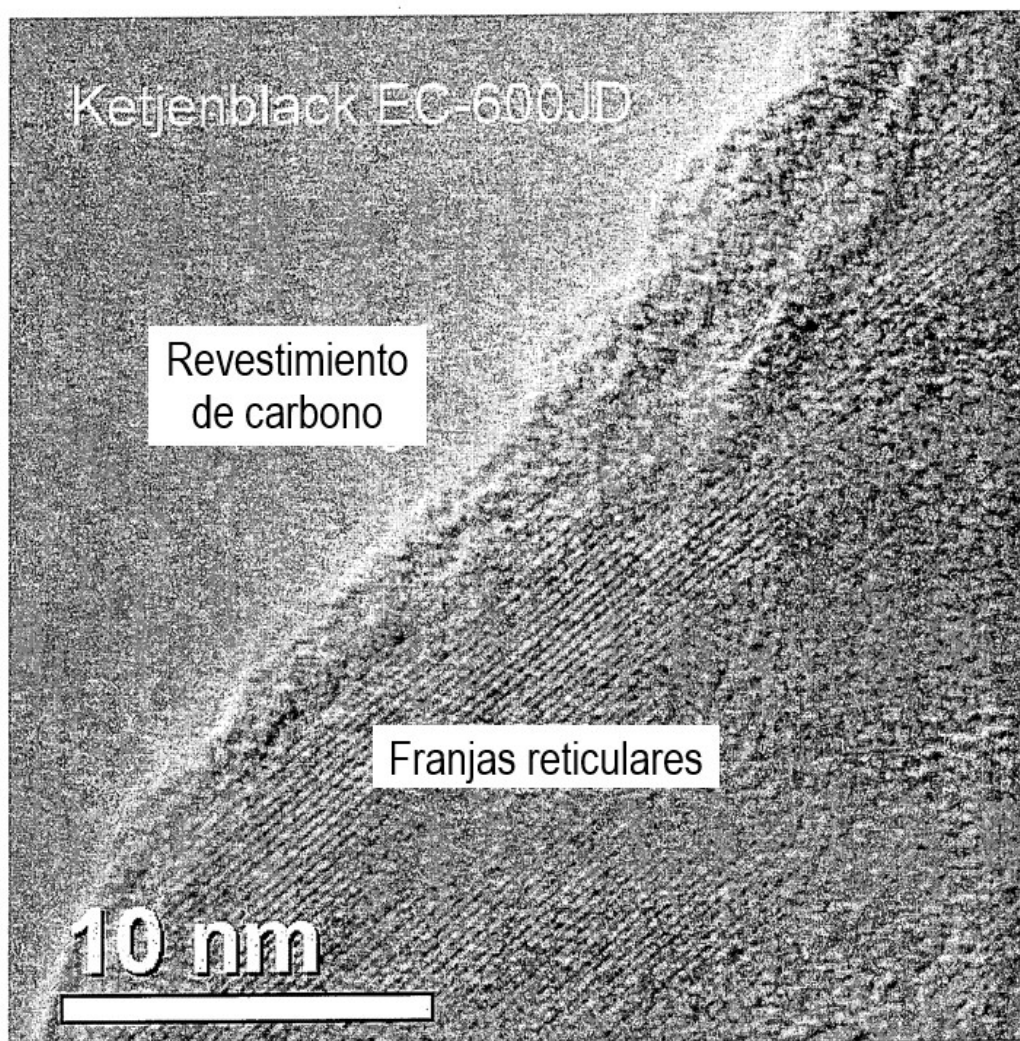


Figura 23

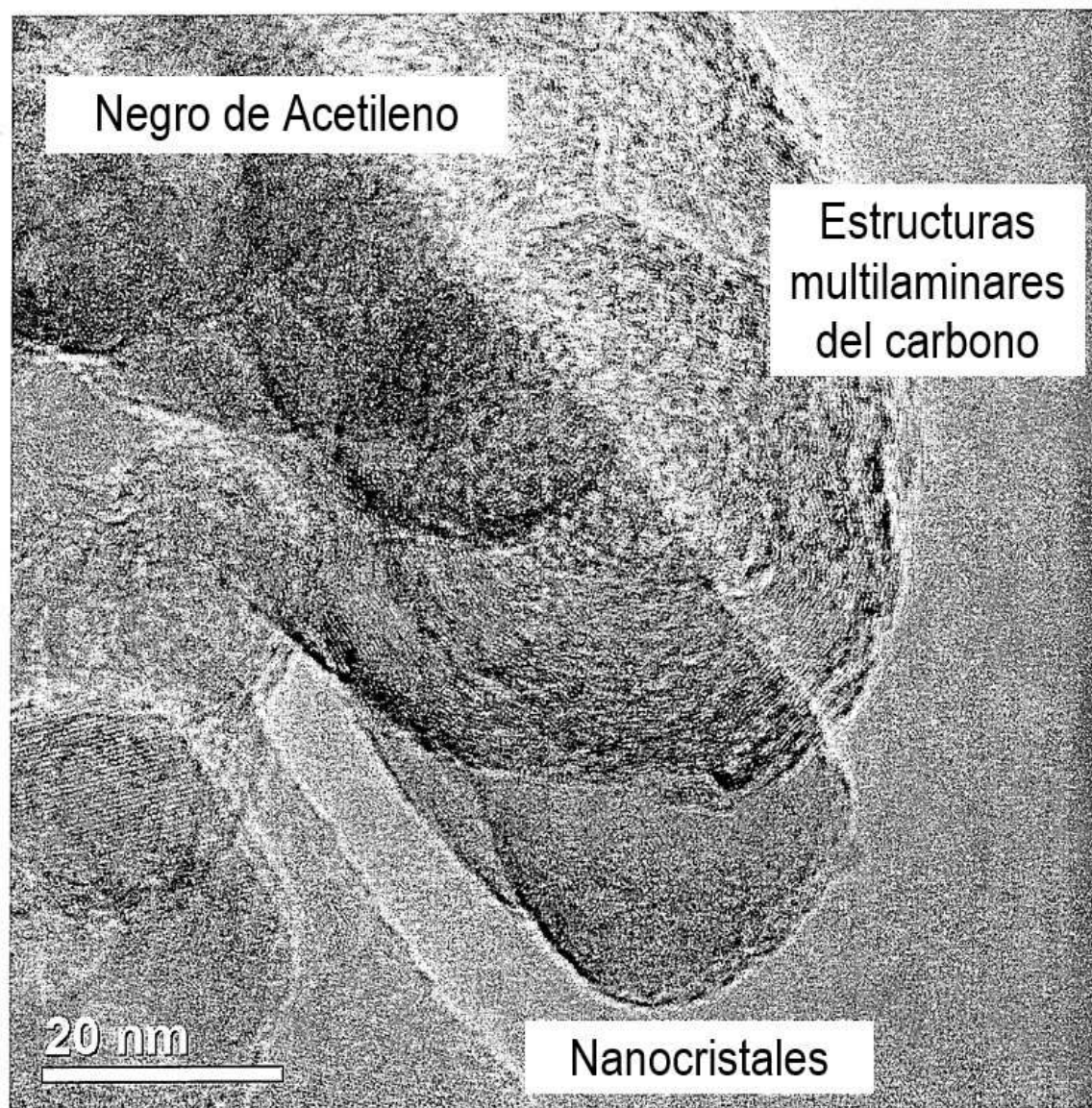


Figura 24

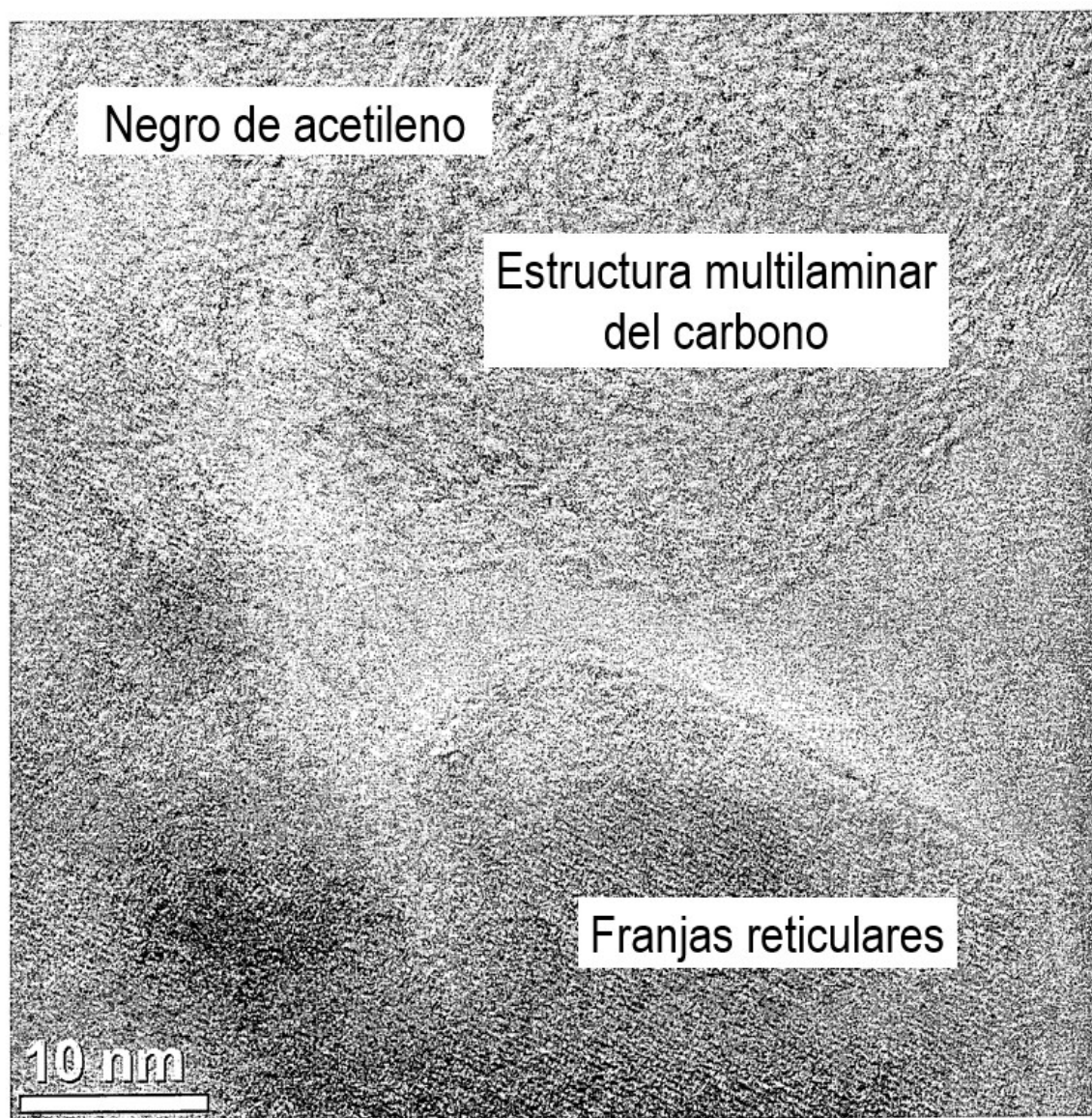


Figura 25

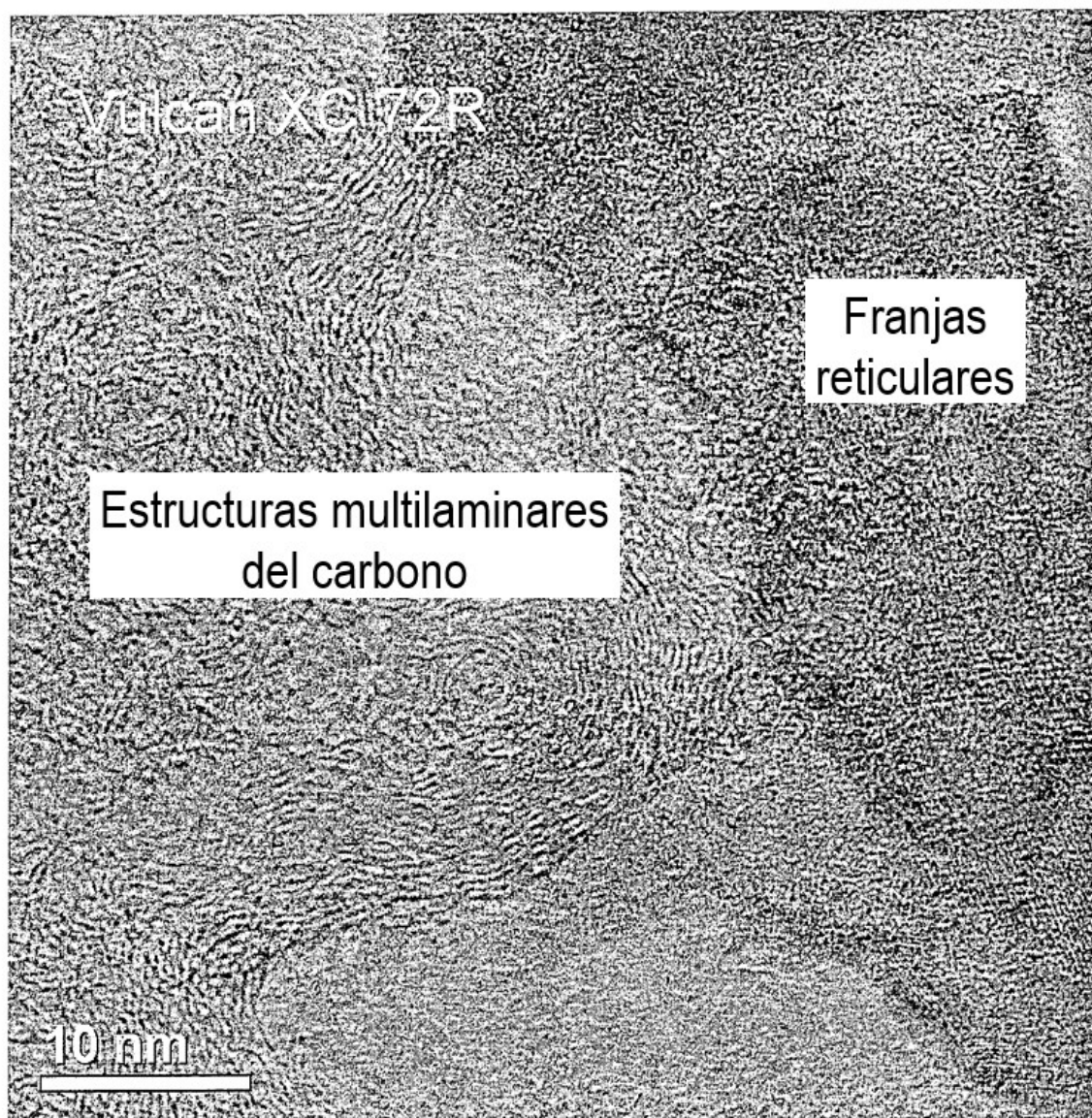


Figura 26