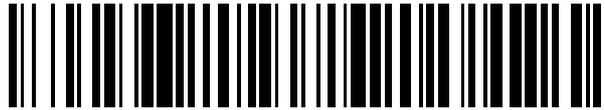


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 052**

51 Int. Cl.:

H01M 4/58 (2010.01)

C01B 25/26 (2006.01)

C01B 25/45 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2015** **E 15168351 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017** **EP 2947713**

54 Título: **Material de electrodo positivo de ion litio de alto voltaje**

30 Prioridad:

20.05.2014 US 201414281924

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

16.02.2018

73 Titular/es:

**THE UNITED STATES OF AMERICA AS
REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE
ARMY (100.0%)
101 Army Pentagon
Washington, DC 20310, US**

72 Inventor/es:

**ALLEN, JAN L.;
ALLEN, JOSHUA L.;
DELP III, SAMUEL A.;
WOLFENSTINE, JEFFERY y
JOW, T. RICHARD**

74 Agente/Representante:

FORTEA LAGUNA, Juan José

ES 2 655 052 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

Material de electrodo positivo de ion litio de alto voltaje

5 **[0001]** La presente invención se refiere, en general, a un material de electrodo positivo, y, en particular, a un material de electrodo positivo de ion litio de alto voltaje.

10 **[0002]** El LiFePO_4 [1] es un material de electrodo positivo de ion Li que se ha visto favorecido por su fuerte tolerancia a la sobrecarga que, a su vez, se ha atribuido a la naturaleza del enlace de oxígeno en el grupo fosfato [2]. Además, es deseable aprovechar la tolerancia a la sobrecarga de un cátodo basado en fosfato en un material que almacene más energía. Una posibilidad es recurrir a olivinos de voltaje más alto, tales como LiMnPO_4 [1] de 4,1 V, LiCoPO_4 [3] de 4,8 V o LiNiPO_4 [4] de 5,1 V, puesto que la energía almacenada es proporcional al voltaje. El LiCoPO_4 , en particular, presenta el potencial de incrementar la energía en \sim un 40 % en comparación con el LiFePO_4 . Además, su estructura electrónica es más favorable que la del LiMnPO_4 y LiNiPO_4 en términos de
15 conductividad polarónica y capacidad para formar polarones, respectivamente [5].

20 **[0003]** Sin embargo, y a pesar de que la investigación inicial sobre el LiCoPO_4 ha dado lugar a mejoras en el régimen de descarga, la pérdida de capacidad ha interrumpido su desarrollo adicional [6-10]. Como tal, es deseable un material de electrodo positivo de ion Li mejorado con una alta capacidad de descarga y baja pérdida de capacidad.

[0004] El documento US2012/273716 divulga un material de electrodo positivo de ion litio de la técnica anterior.

25 **[0005]** Se proporciona un material de electrodo positivo de ion Li. El material presenta una estequiometría nominal de $\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y-z-d}\text{Si}_z\text{Fe}_x\text{M}_y\text{M}'_d(\text{PO}_4)_{1+y/2}$, donde M es un catión trivalente de Cr o Ti, M' es un catión divalente seleccionado de al menos uno de Mn, Ni, Zn, Sr, Cu, Ca y/o Mg, y está en el intervalo de $0,02 \leq y \leq 0,08$, x está en el intervalo de $0,05 \leq x \leq 0,15$, z está en el intervalo de $0 \leq z \leq 0,1$ y d está en el intervalo de $0 \leq d \leq 0,20$. En algunos casos, d está en el intervalo de $0 \leq d \leq 0,10$ y preferentemente en el intervalo de $0 \leq d \leq 0,05$. El material de electrodo positivo de ion Li presenta una capacidad inicial de al menos 120 mAh/g y una capacidad de descarga de al menos 100 mAh/g
30 después de 500 ciclos.

[0006] En algunos casos, y está en el intervalo de $0,04 \leq y \leq 0,06$, x está en el intervalo de $0,08 \leq x \leq 0,12$ y M = Cr o Ti. En todavía otros casos, y = 0,05, x = 0,10 y M = Cr o Ti.

35 **[0007]** En un modo de realización, z y d son iguales a cero, y el material de electrodo positivo de ion Li presenta una estequiometría nominal de $\text{Li}_{1,025}\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,10}\text{Cr}_{0,05}(\text{PO}_4)_{1,025}$, una capacidad inicial de al menos 125 mAh/g y una capacidad de descarga de al menos 105 mAh/g después de 500 ciclos.

40 **[0008]** En otro modo de realización, d es igual a cero, z no es igual a cero, el material de electrodo positivo contiene Si y el material de electrodo positivo de ion Li presenta una estequiometría nominal de $\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y-z}\text{Si}_z\text{Fe}_x\text{M}_y(\text{PO}_4)_{1+y/2}$, donde x e y presentan los valores dados anteriormente y z está en el intervalo de $0 < z \leq 0,1$, preferentemente en el intervalo de $0 < z \leq 0,05$, y más preferentemente en el intervalo de $0 < z \leq 0,02$. En algunos casos, z = 0,01. Además, la adición de Si mejora el rendimiento en amperios-hora del material y, en algunos casos, el rendimiento en amperios-hora está entre un 97-100 % a un régimen de ciclos de C/3.
45

La figura 1 es una representación gráfica de la capacidad de descarga como una función del número de ciclos para muestras de composición $\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{M}_y(\text{PO}_4)_{1+y/2}$ con M = Cr, Ti, Al y Ga, y donde $10\text{Ti}10\text{Fe}$ representa $\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,80}\text{Fe}_{0,10}\text{Ti}_{0,10}(\text{PO}_4)_{1,05}$, $5\text{Ti}10\text{Fe}$ representa $\text{Li}_{1,025}\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,10}\text{Ti}_{0,05}(\text{PO}_4)_{1,025}$, etc.;

50 la figura 2 es una representación gráfica de la capacidad de descarga como una función del número de ciclos para materiales de acuerdo con un modo de realización de la presente invención;

la figura 3 es una ilustración gráfica de la capacidad de descarga a largo plazo como una función del número de ciclos para materiales de acuerdo con un modo de realización de la presente invención;

55 la figura 4 es una representación gráfica de los patrones de difracción de rayos X en polvo para $\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,10}\text{Ti}_{0,10}(\text{PO}_4)_{1,05}$ (parte superior) y $\text{Li}_{1,025}\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,10}\text{Cr}_{0,05}(\text{PO}_4)_{1,025}$ (parte inferior), con los picos señalados con los índices de Miller de la estructura de fosfolivino, grupo espacial Pnma.

60 la figura 5 es una representación gráfica de los patrones de difracción de rayos X en polvo de $\text{Li}_{1,05}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,10}\text{Ti}_{0,10}(\text{PO}_4)_{1,05}$ (parte superior), $\text{Li}_{1,025}\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,10}\text{Ti}_{0,05}(\text{PO}_4)_{1,025}$ (parte central) y $\text{Li}_{1,0125}\text{Co}_{0,875}\text{Fe}_{0,10}\text{Ti}_{0,025}(\text{PO}_4)_{1,0125}$, (parte inferior), con los picos señalados con los índices de Miller de la estructura de fosfolivino, grupo espacial Pnma;

65 la figura 6 es una representación gráfica del voltaje frente a la capacidad de descarga del $\text{Li}_{1,025}\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,10}\text{Cr}_{0,05}(\text{PO}_4)_{1,025}$ como una función del régimen;

la figura 7 es una representación gráfica de la capacidad y el rendimiento en amperios-hora de: (A) $\text{Li}_{1,025}\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,10}\text{Cr}_{0,05}(\text{PO}_4)_{1,025}$; frente a (B) $\text{Li}_{1,025}\text{Co}_{0,84}\text{Si}_{0,01}\text{Fe}_{0,10}\text{Cr}_{0,05}(\text{PO}_4)_{1,025}$;

5 la figura 8 es una representación gráfica de la capacidad y el rendimiento en amperios-hora de: (A) $\text{Li}_{1,025}\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,10}\text{Ti}_{0,05}(\text{PO}_4)_{1,025}$; frente a (B) $\text{Li}_{1,025}\text{Co}_{0,84}\text{Si}_{0,01}\text{Fe}_{0,10}\text{Ti}_{0,05}(\text{PO}_4)_{1,025}$;

la figura 9 es una representación gráfica de un patrón de difracción de rayos X en polvo de $\text{Li}_{1,025}\text{Co}_{0,84}\text{Si}_{0,01}\text{Fe}_{0,10}\text{Cr}_{0,05}(\text{PO}_4)_{1,025}$; y

10 la figura 10 es una representación gráfica de un patrón de difracción de rayos X en polvo de $\text{Li}_{1,025}\text{Co}_{0,84}\text{Si}_{0,01}\text{Fe}_{0,10}\text{Ti}_{0,05}(\text{PO}_4)_{1,025}$.

15 **[0009]** Se proporciona un material de electrodo positivo de ion Li mejorado con una capacidad inicial de al menos 120 mAh/g y una capacidad de descarga de al menos 100 mAh/g después de 500 ciclos. En algunos casos, el material de electrodo positivo de ion Li mejorado presenta una capacidad inicial de al menos 125 mAh/g y una capacidad de descarga de al menos 105 mAh/g después de 500 ciclos. Además, el material puede contener Si, que proporciona un rendimiento en amperios-hora de hasta entre un 97-100 % a un régimen de ciclos de C/3.

20 **[0010]** Se aprecia que la capacidad mejorada y la pérdida de capacidad drásticamente reducida son extraordinarias con respecto al LiCoPO_4 . El uso de una modificación doble en la composición incrementa la capacidad de descarga desde ~ 100 mAh/g a aproximadamente 130 mAh/g en los casos lo más favorables para la modificación del LiCoPO_4 con Ti y Fe o Cr y Fe, a la par que se retiene la retención de la capacidad de descarga del LiCoPO_4 sustituido únicamente con Fe. La modificación en la composición adicional que incluya Si incrementa la vida en ciclos y mejora en gran medida el rendimiento en amperios-hora hasta entre un 97-100 % a un régimen de ciclos de C/3.

30 **[0011]** El material presenta una estequiometría nominal de $\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y-z-d}\text{Si}_z\text{Fe}_x\text{M}_y\text{M}'_d(\text{PO}_4)_{1+y/2}$, donde M es un catión trivalente de Cr o Ti, M' es un catión divalente seleccionado de al menos uno de Mn, Ni, Zn, Sr, Cu, Ca y/o Mg, y está en el intervalo de $0,02 \leq y \leq 0,08$, x está en el intervalo de $0,05 \leq x \leq 0,15$, z está en el intervalo de $0 \leq z \leq 0,1$ y d está en el intervalo de $0 \leq d \leq 0,20$. En algunos casos, y está en el intervalo de $0,04 \leq y \leq 0,06$, x está en el intervalo de $0,08 \leq x \leq 0,12$ y M = Cr o Ti. En todavía otros casos, y = 0,05, x = 0,10 y M = Cr o Ti.

35 **[0012]** El material de electrodo positivo también puede contener Si y el material de electrodo positivo de ion Li puede presentar una estequiometría nominal de $\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y-z}\text{Si}_z\text{Fe}_x\text{M}_y(\text{PO}_4)_{1+y/2}$, donde x e y presentan los valores dados anteriormente y z está en el intervalo de $0 < z \leq 0,1$, preferentemente en el intervalo de $0 < z \leq 0,05$, y más preferentemente en el intervalo de $0 < z \leq 0,02$. En algunos casos, z = 0,01.

40 **[0013]** A fin de enseñar mejor la invención, pero no limitar su alcance de ninguna manera, a continuación se analizan un procedimiento de síntesis en estado sólido para fabricar el material de $\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y-z-d}\text{Si}_z\text{Fe}_x\text{M}_y\text{M}'_d(\text{PO}_4)_{1+y/2}$ y uno o más ejemplos del material de la invención.

45 **[0014]** Se prepararon muestras de $\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{M}_y(\text{PO}_4)_{1+y/2}$ con M = Cr, Ti, Al y/o Ga, $0 < y \leq 0,10$ y $0 \leq x \leq 0,2$ por medio de una vía en estado sólido. Se molieron en un molino de bolas cantidades estequiométricas de $\text{Co}(\text{OH})_2$, LiH_2PO_4 , Cr_2O_3 , TiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Ga_2O_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y/o negro de acetileno (5 % en peso del producto final) durante 90 minutos. Entonces, se calentó la mezcla a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ a 700°C bajo N_2 fluyente y, entonces, la mezcla de reactivos se mantuvo a esta temperatura durante 12 h. Se prepararon mezclas de $\text{Li}_{1,025}\text{Co}_{0,84}\text{Si}_{0,01}\text{Fe}_{0,10}\text{M}_{0,05}(\text{PO}_4)_{1,025}$ con M = Cr o Ti por medio del mismo procedimiento usando $\text{Si}(\text{OOCCH}_3)_4$ como la fuente de Si.

50 **[0015]** Se identificaron la(s) fase(s) cristalina(s) resultante usando difracción de rayos X en polvo. Se obtuvieron los datos de rayos X usando un difractómetro Rigaku Ultima III. Se calcularon las constantes reticulares a partir de las posiciones de los picos usando el refinamiento de Rietveld del patrón obtenido en una geometría de haz paralelo. Para las pruebas electroquímicas, se fabricó un electrodo compuesto mediante un procedimiento de recubrimiento en suspensión. Usando N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente, se usó una suspensión para recubrir un sustrato de lámina de Al para producir un electrodo compuesto de aproximadamente un 80 % en peso del material activo, un 10 % en peso de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), un 8 % en peso de carbono super P y un 2 % en peso del material compuesto de nanotubo de carbono conductor (CheapTubes.com). Se cortó la película de electrodo en pequeños discos con un área de $0,97\text{ cm}^2$ y se secó bajo una lámpara de infrarrojos en aire antes de su uso. En una sala seca (punto de rocío $< -50^\circ\text{C}$), se ensamblaron pilas de tipo botón activas/de Li (Hohsen Al-clad CR2032) usando 3 capas de Celgard® 2400 como separador y una solución de LiPF_6 1,0 molal en una mezcla 3:7 (% en peso) de electrolito de carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilo y metilo (EMC) con un 1 % en peso del HFIP. Además, se usaron 100-150 μl de electrolito por pila de tipo botón y se realizaron las pruebas electroquímicas usando un dispositivo de pruebas Maccor Series 4000. Para el cálculo del régimen de C, se adoptó una capacidad de $\sim 150\text{ mA h g}^{-1}$.

[0016] La sustitución de los elementos, además de Fe por Co, incluyendo Cr, Ti, Al y Ga, incrementó la capacidad de descarga del LiCoPO_4 sustituido con Fe, a la par que se mantenía la larga vida en ciclos. Sin vincularse a ninguna teoría, una estequiometría nominal, $\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{M}_y(\text{PO}_4)_{1+y/2}$, ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Al}$ y/o Ga) que favorece la sustitución en el sitio de Co y las lagunas catiónicas, mostró un rendimiento favorable, puesto que la sustitución en el sitio de Li bloquea la conducción del ion Li. Además, la estequiometría anterior favorece la presencia de lagunas catiónicas que pueden potenciar la conductividad del ion Li.

[0017] Haciendo referencia a la figura 1, se muestra la capacidad como una función del ciclo para una serie de composiciones diferentes. Las modificaciones dobles con Ti, Fe y Cr, Fe mostraron la capacidad de descarga y la vida en ciclos lo más favorables. Además, se descubrió que un nivel de composición era de 0,10 para Fe y de 0,05 para Ti o Cr. Todas las muestras mostraron una vida en ciclos superior en comparación con el LiCoPO_4 y una capacidad de descarga incrementada con respecto al LiCoPO_4 sustituido únicamente con Fe, señalado con $20\text{Fe}(\text{ARL})$ en la figura y correspondiente a la estequiometría nominal de $\text{LiCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4$.

[0018] La figura 2 muestra el efecto de las modificaciones dobles en la composición con Ti, Fe y Cr, Fe sobre la pérdida de capacidad al nivel impurificador optimizado de 0,10 para Fe y 0,05 para Ti o Cr. Todas las muestras, incluyendo la muestra de control de LiCoPO_4 no sustituido, se sometieron a ciclos entre 3,5 y 5 V usando LiPF_6 1 M en 3:7 en peso de carbonato de etileno: electrolito de carbonato de etilo y metilo que contenía un 1 % en peso del aditivo de electrolito de HFIP. Se cargaron las pilas usando una corriente constante de C/3 a 5 V seguido de un voltaje constante de 5 V hasta que la corriente fuera de menos de C/15. Se aprecia que los términos "C", "C/3", "C/15", etc., se refieren al régimen de C usado por la industria de las baterías para clasificar la corriente de carga y de descarga de una batería. Por ejemplo, una batería descargada de 1000 mAh a un régimen de 1C proporciona idealmente una corriente de 1000 mA durante una hora, mientras que un régimen de descarga de C/2 para una batería de 1000 mAh proporciona idealmente una corriente de 500 mA durante dos horas.

[0019] Como se muestra en la figura 2, la muestra de control de LiCoPO_4 no sustituido mostró una seria pérdida de capacidad. Sin embargo, la sustitución con Fe en el LiCoPO_4 ($\text{LiCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4$ nominal) presentó una reducción significativa de la pérdida de capacidad con respecto al LiCoPO_4 no sustituido. Además, se muestra el incremento de la capacidad de descarga mediante la modificación de la composición adicional con otro elemento además de Fe. Por ejemplo, la muestra de $\text{Li}_{1,025}\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,10}\text{Cr}_{0,05}(\text{PO}_4)_{1,025}$ mostró una mejor retención de la capacidad con el ciclado, a pesar de presentar una capacidad de descarga inicial ligeramente más pequeña que el $\text{Li}_{1,025}\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,10}\text{Ti}_{0,05}(\text{PO}_4)_{1,025}$.

[0020] La figura 3 compara el ciclado a largo plazo de la composición $\text{Li}_{1,025}\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,10}\text{Cr}_{0,05}(\text{PO}_4)_{1,025}$ con respecto al $\text{LiCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4$. El LiCoPO_4 sustituido con Fe retuvo aproximadamente un 80 % de su capacidad en el ciclo 500.^o (89 de 108 mAh g^{-1} de capacidad inicial). El LiCoPO_4 sustituido doblemente con Cr y Fe presentó una capacidad inicial más alta que el LiCoPO_4 sustituido con Fe, pero también retuvo aproximadamente un 80 % de la capacidad en el ciclo 500.^o (107 de 131 mAh g^{-1} de capacidad inicial).

[0021] La figura 4 es una comparación de los patrones de XRD de $\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{0,90-y}\text{Fe}_{0,10}\text{Cr}_y(\text{PO}_4)_{1+y/2}$, donde $y = 0,05$ y 0,10. Como se observa en el patrón de XRD más abajo, el $\text{Li}_{1,025}\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,10}\text{Cr}_{0,05}(\text{PO}_4)_{1,025}$ forma una estructura de fosfolivino sin otras fases detectables mediante XRD. Se puede indexar el patrón a la estructura de fosfolivino, lo que confirma que estaba presente una única fase. A partir del análisis de Rietveld de los datos de difracción de rayos X, se determinó que el volumen de celda unitaria del $\text{Li}_{1,025}\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,10}\text{Cr}_{0,05}(\text{PO}_4)_{1,025}$ era de $282,9 \text{ \AA}^3$. Además, se enumeran los parámetros reticulares en la tabla 1 a continuación en comparación con el LiCoPO_4 [11] y el $\text{LiCo}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{PO}_4$ [12]. Los volúmenes de celda unitaria del LiCoPO_4 y del $\text{LiCo}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{PO}_4$ son $284,3 \text{ \AA}^3$ y $285,1 \text{ \AA}^3$, respectivamente. Esta disminución en el volumen de celda unitaria para $\text{Li}_{1,025}\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,10}\text{Cr}_{0,05}(\text{PO}_4)_{1,025}$ es consistente con la sustitución del considerablemente más pequeño Cr^{3+} con seis enlaces coordinados (radio iónico eficaz = $0,615 \text{ \AA}$ [13]) por Co^{2+} (radio iónico eficaz = $0,745 \text{ \AA}$ [13]) y Fe^{2+} (radio iónico eficaz = $0,780 \text{ \AA}$ [13]) y la presencia de lagunas catiónicas que se requieren para mantener la neutralidad de la carga. La disminución en el volumen de celda unitaria para LiCoPO_4 sustituido con Cr, Fe resulta de una disminución en los parámetros reticulares a y b con poco cambio en el parámetro c .

[0022] Sin vincularse a ninguna teoría, el rendimiento electroquímico de descarga mejorado probablemente puede resultar de la conductividad iónica y/o electrónica incrementadas. Por supuesto, la conductividad del ion Li es una función de la concentración de los iones Li y la movilidad de los iones Li. Puesto que existe poca diferencia en la concentración de los iones Li entre el LiCoPO_4 modificado y el LiCoPO_4 no modificado, la movilidad de los iones Li incrementada es una hipótesis probable para la mejora en la capacidad de descarga y la capacidad de régimen (régimen mostrado en la figura 6) del LiCoPO_4 sustituido con Cr, Fe con respecto al LiCoPO_4 .

Tabla 1

Composición nominal	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V(Å ³)
LiCoPO ₄	10,2048	5,9245	4,7017	284,3
LiCo _{0,9} Fe _{0,1} PO ₄	10,2175	5,9335	4,7025	285,1
Li _{1,025} Co _{0,85} Fe _{0,10} Cr _{0,05} (PO ₄) _{1,025}	10,1703	5,9204	4,6991	282,9
Li _{1,025} Co _{0,85} Fe _{0,10} Ti _{0,05} (PO ₄) _{1,025}	10,2019	5,9299	4,6976	284,2
Li _{1,025} Co _{0,84} Si _{0,01} Fe _{0,10} Cr _{0,05} (PO ₄) _{1,025}	10,2009	5,9314	4,6999	284,4
Li _{1,025} Co _{0,84} Si _{0,01} Fe _{0,10} Ti _{0,05} (PO ₄) _{1,025}	10,2060	5,9308	4,6986	284,4

5 **[0023]** Cuando se preparó un contenido en Cr más alto, Li_{1,05}Co_{0,8}Fe_{0,10}Cr_{0,10}(PO₄)_{1,05}, el patrón de XRD mostró un pico adicional alrededor de los 25 grados 2θ que concuerda con el Li₉Cr₃P₈O₂₉. Esto está en consonancia con los resultados electroquímicos que mostraron un nivel óptimo de 0,05 para Cr, puesto que a un contenido en Cr más alto aparece una segunda fase no electroquímicamente activa (Li₉Cr₃P₈O₂₉).

10 **[0024]** La figura 5 compara los patrones de XRD del Li_{1+y/2}Co_{0,90-y}Fe_{0,10}Ti_y(PO₄)_{1+y/2}, donde y = 0,025, 0,05 y 0,10. El patrón concuerda con el LiCoPO₄, salvo para un pico ancho a aproximadamente los 24,5 grados 2θ que se puede asignar a una fase similar a LiTi₂(PO₄)₃ que está presente en todas las muestras que contienen Ti. Esta fase secundaria crece a medida que el nivel de Ti se incrementa. Se determinó que un volumen de celda unitaria del Li_{1,025}Co_{0,85}Fe_{0,10}Ti_{0,05}(PO₄)_{1,025} era de 284,4 Å³. Además, se enumeran los parámetros reticulares en la tabla 1 en comparación con el LiCoPO₄ [11] y el LiCo_{0,9}Fe_{0,1}PO₄ [12]. Los volúmenes de celda unitaria del LiCoPO₄ y del LiCo_{0,9}Fe_{0,1}PO₄ son 284,3 Å³ y 285,1 Å³, respectivamente. La celda unitaria ligeramente más pequeña es coherente con la sustitución de Ti⁴⁺ (0,65 Å) o bien Ti³⁺ (0,67 Å) por Co²⁺ (0,745 Å)[13].

20 **[0025]** La presencia de la fase secundaria similar a LiTi₂(PO₄)₃ sugiere que el mecanismo para incrementar el rendimiento electroquímico del LiCoPO₄ sustituido con Ti, Fe puede diferir del de el LiCoPO₄ sustituido con Cr, Fe. Como se analiza previamente, a un nivel de sustitución de 0,05 para Cr, se obtiene una sustitución voluminosa por Co. En cambio, todas las muestras de LiCoPO₄ modificado con Ti, Fe contienen una pequeña fracción de una fase similar a LiTi₂(PO₄)₃ y, por lo tanto, se sugiere que la mejora en el rendimiento electroquímico para el LiCoPO₄ modificado con Ti, Fe puede resultar de efecto beneficioso que esta fase presenta sobre la conductividad del ion Li del LiCoPO₄ sustituido.

25 **[0026]** La fase similar a LiTi₂(PO₄)₃ presenta la estructura de nasicón y se sabe que es un excelente conductor del ion Li como resultado de las características estructurales de la estructura de nasicón, que favorecen la alta conductividad del ion Li. Además, la interfaz de dos materiales que conducen iones Li puede dar lugar a una conductividad del ion Li incrementada en órdenes de magnitud en ambos lados de la interfaz a través de un efecto sinérgico.

30 **[0027]** Una vez mostradas las mejoras en la pérdida de capacidad a causa de las modificaciones dobles en la composición del LiCoPO₄, los efectos favorables de la modificación de la composición sobre la capacidad del Li_{1,025}Co_{0,85}Fe_{0,10}Cr_{0,05}(PO₄)_{1,025} como una función del régimen se muestran en la figura 6. Se representan las curvas de descarga típicas a los tres regímenes, C/10, C/2 y C. La capacidad a C/10 es aproximadamente de 132 mAh/g. A un régimen de 1C la capacidad es aproximadamente de 126 mAh/g, de esta manera, el material muestra una excelente capacidad de régimen. Se sugiere que las mejoras resultan de la conducción del ion Li potenciada.

35 **[0028]** Además de lo anterior, se mejoró el rendimiento en amperios-hora de la composición nominal de Li_{1,025}Co_{0,84}Si_{0,01}Fe_{0,10}M_{0,05}(PO₄)_{1,025} con M = Cr o Ti añadiendo Si. La capacidad de descarga como una función del ciclo y la vida en ciclos se muestra en la figura 7 para Li_{1,025}Co_{0,84}Si_{0,01}Fe_{0,10}Cr_{0,05}(PO₄)_{1,025} con respecto a su análogo libre de Si. Como se muestra en la figura, se observó una mejora significativa en el rendimiento en amperios-hora y en la vida en ciclos. El Li_{1,025}Co_{0,84}Si_{0,01}Fe_{0,10}Ti_{0,05}(PO₄)_{1,025} mostró una mejora similar en el rendimiento en amperios-hora y una mejora incluso mayor en la vida en ciclos como se muestra en la figura 8.

40 **[0029]** El patrón de difracción de rayos X de la composición nominal Li_{1,025}Co_{0,84}Si_{0,01}Fe_{0,10}Cr_{0,05}(PO₄)_{1,025} se muestra en la figura 9. Existe un pico alrededor de los 25 grados que no se corresponde con la estructura de fosfolivino. Esto se puede referir a Si o bien ser Li₉Cr₃P₈O₂₉, como se analiza previamente. Las constantes reticulares (véase la tabla 1) muestran una disminución en el volumen de celda unitaria con respecto al LiFe_{0,10}Co_{0,90}PO₄, pero el volumen de celda unitaria es más grande que en Li_{1,025}Co_{0,85}Fe_{0,10}Cr_{0,05}(PO₄)_{1,025} y sugiere que la inclusión de Si en la composición de partida reduce la cantidad de Cr que se puede sustituir en el LiCoPO₄. Sin embargo, el volumen de celda unitaria reducido con respecto al LiFe_{0,10}Co_{0,90}PO₄ indica que todavía tiene lugar alguna sustitución en el sitio reticular de Co. Desde una perspectiva cristalocímica, es más probable que el Cr (radio eficaz = 0,615 Å [13]) se sustituya por Co (radio iónico eficaz de 0,745 Å [13]) que el Si (radio iónico eficaz de 0,40 Å [13]). El patrón de difracción de rayos X de la composición nominal Li_{1,025}Co_{0,84}Si_{0,01}Fe_{0,10}Ti_{0,05}(PO₄)_{1,025} se muestra en la figura 10. Existe un pico alrededor de los 24,6 grados 2θ que no se corresponde con la estructura de

fosfolivino. Este pico se puede atribuir a un $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, pero no se realizó una asignación definitiva, puesto que solo es evidente 1 pico y se encuentra en la misma región que la fase similar a $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ analizada anteriormente para las muestras que contienen Ti. Se descubrió que el volumen de celda unitaria (tabla 1) para esta muestra era de $284,41 \text{ \AA}^3$, lo que no indica ningún cambio del análogo libre de Si en la incertidumbre de la medición.

5

[0030] El alcance de la invención se define por las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un material de electrodo positivo que comprende Li, Co, Fe y fosfato, **caracterizado por que** comprende:
- 5 un material de electrodo positivo de ion Li que presenta una estequiometría nominal de:
- $$\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y-z-d}\text{Si}_z\text{Fe}_x\text{M}_y\text{M}'_d(\text{PO}_4)_{1+y/2}$$
- 10 donde M es un catión trivalente de Cr, M' es un catión divalente seleccionado de al menos uno de Mn, Ni, Zn, Sr, Cu, Ca y/o Mg, y está en el intervalo de $0,02 \leq y \leq 0,08$, x está en el intervalo de $0,05 \leq x \leq 0,15$, z está en el intervalo de $0 \leq z \leq 0,10$ y d está en el intervalo de $0 \leq d \leq 0,20$.
2. Un material de electrodo positivo que comprende Li, Co, Fe y fosfato, **caracterizado por que** comprende:
- 15 un material de electrodo positivo de ion Li que presenta una estequiometría nominal de:
- $$\text{Li}_{1+y/2}\text{Co}_{1-x-y-z-d}\text{Si}_z\text{Fe}_x\text{M}_y\text{M}'_d(\text{PO}_4)_{1+y/2}$$
- 20 donde M es un catión trivalente de Ti, M' es un catión divalente seleccionado de al menos uno de Mn, Ni, Zn, Sr, Cu, Ca y/o Mg, y está en el intervalo de $0,02 \leq y \leq 0,08$, x está en el intervalo de $0,05 \leq x \leq 0,15$, z está en el intervalo de $0 \leq z \leq 0,10$ y d está en el intervalo de $0 \leq d \leq 0,20$.
3. El material de electrodo positivo de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho material de electrodo positivo de ion Li presenta una capacidad inicial de al menos 120 mAh/g.
- 25 4. El material de electrodo positivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho material de electrodo positivo de ion Li presenta una capacidad de descarga de al menos 100 mAh/g después de 500 ciclos.
- 30 5. El material de electrodo positivo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que $z = 0$.
6. El material de electrodo positivo de la reivindicación 5, en el que y está en el intervalo de $0,04 \leq y \leq 0,06$ y x está en el intervalo de $0,08 \leq x \leq 0,12$.
- 35 7. El material de electrodo positivo de la reivindicación 6, en el que $y = 0,05$ y $x = 0,10$.
8. El material de electrodo positivo de cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3 a 7, en el que $M = \text{Cr}$ y dicho material de electrodo positivo de ion Li presenta una capacidad inicial de al menos 125 mAh/g y una capacidad de descarga de al menos 105 mAh/g después de 500 ciclos.
- 40 9. El material de electrodo positivo de la reivindicación 7, en el que $M = \text{Ti}$.
10. El material de electrodo positivo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, 8 y 9, en el que z está en el intervalo de $0 < z \leq 0,1$.
- 45 11. El material de electrodo positivo de la reivindicación 10, en el que dicho material de electrodo positivo de ion Li presenta un rendimiento en amperios-hora entre un 97-100% a un régimen de ciclos de C/3.
12. El material de electrodo positivo de la reivindicación 10 u 11, en el que z está en el intervalo de $0 < z \leq 0,05$.
- 50 13. El material de electrodo positivo de la reivindicación 12, en el que z está en el intervalo de $0 < z \leq 0,02$.
14. El material de electrodo positivo de la reivindicación 13, en el que $z = 0,01$.
- 55 15. El material de electrodo positivo de la reivindicación 14, en el que $d = 0$.
16. Uso del material de electrodo positivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 como un material de electrodo positivo de ion litio de alto voltaje.

FIG. 1

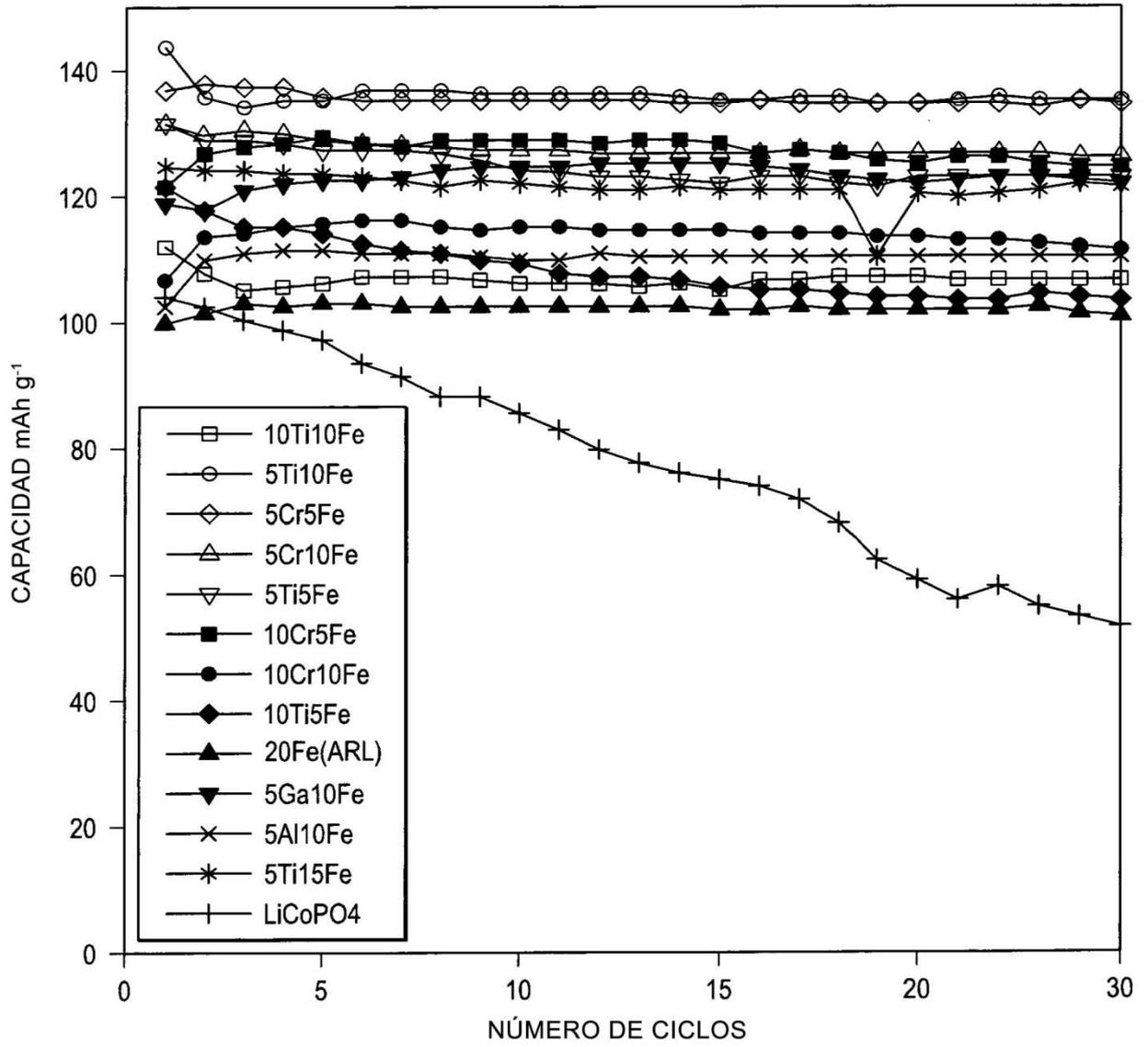


FIG. 2

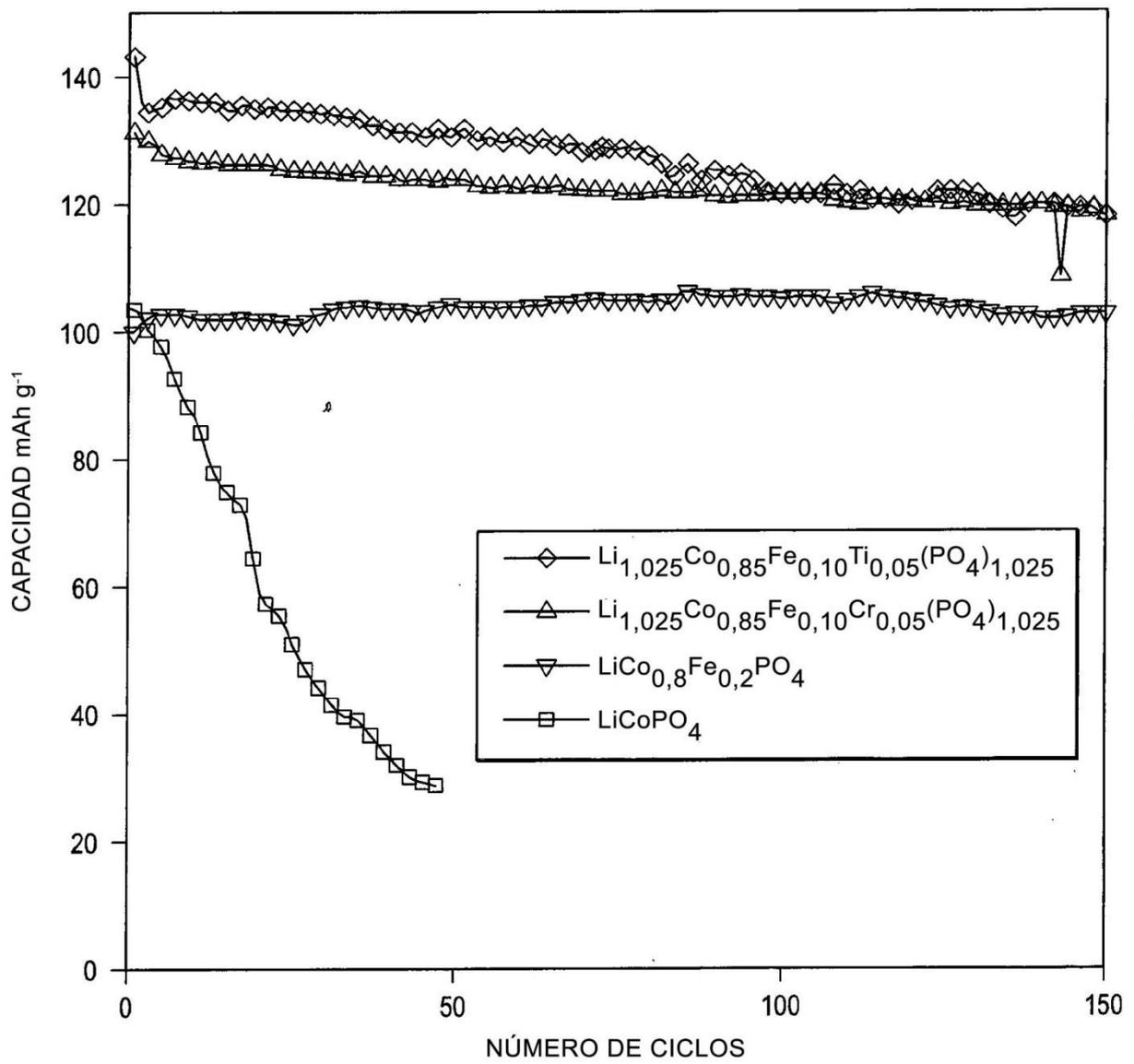


FIG. 3

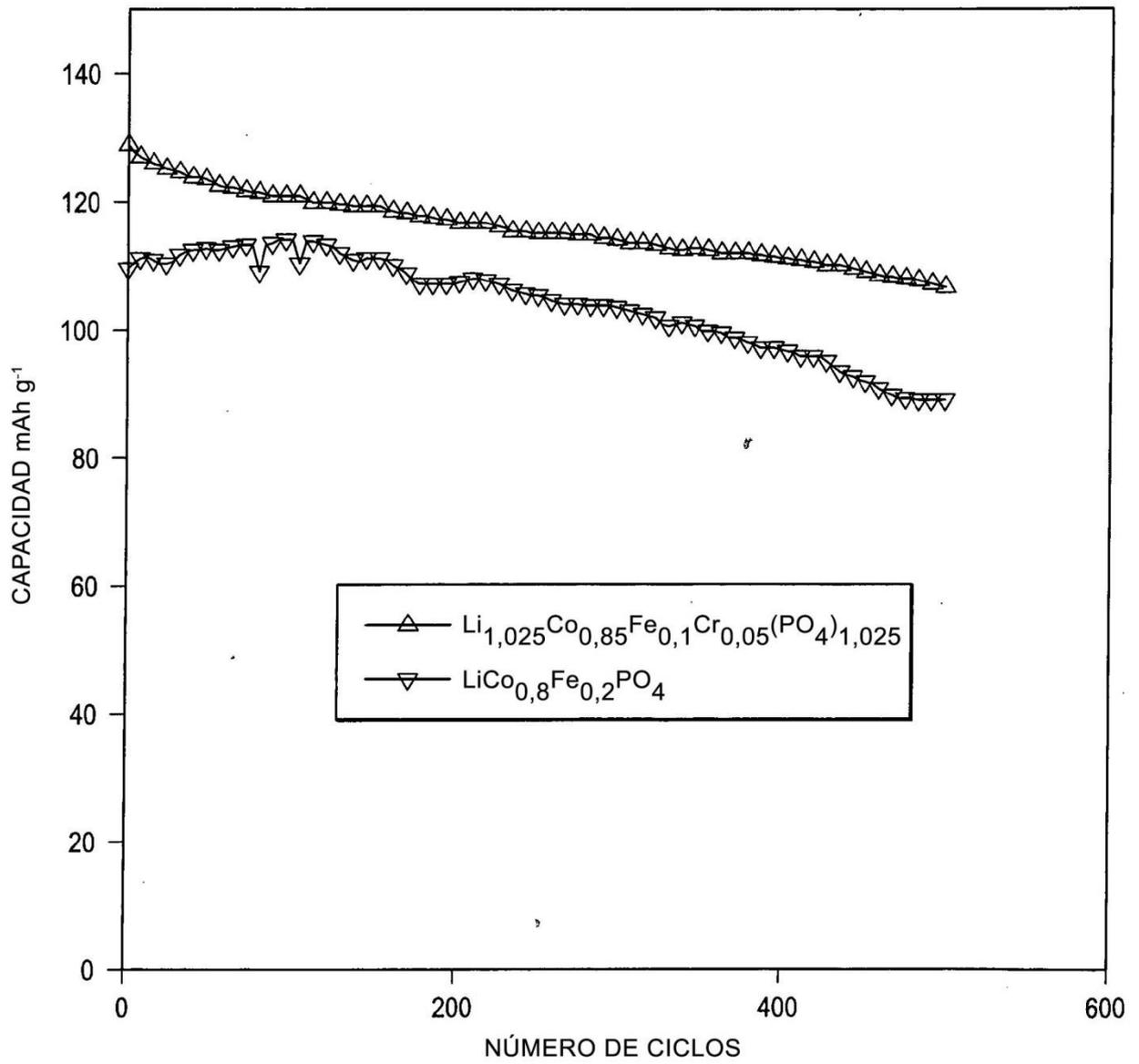
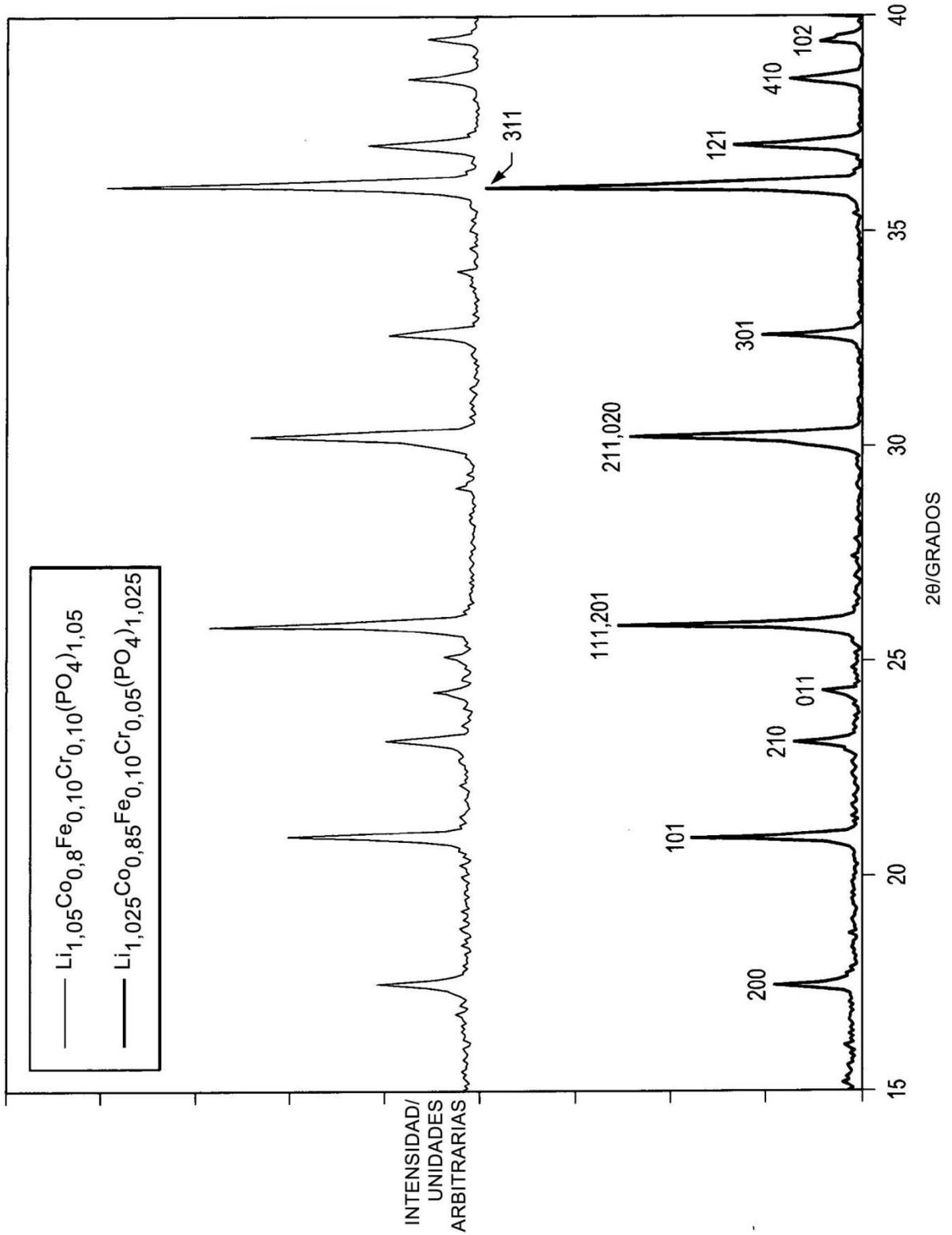


FIG. 4



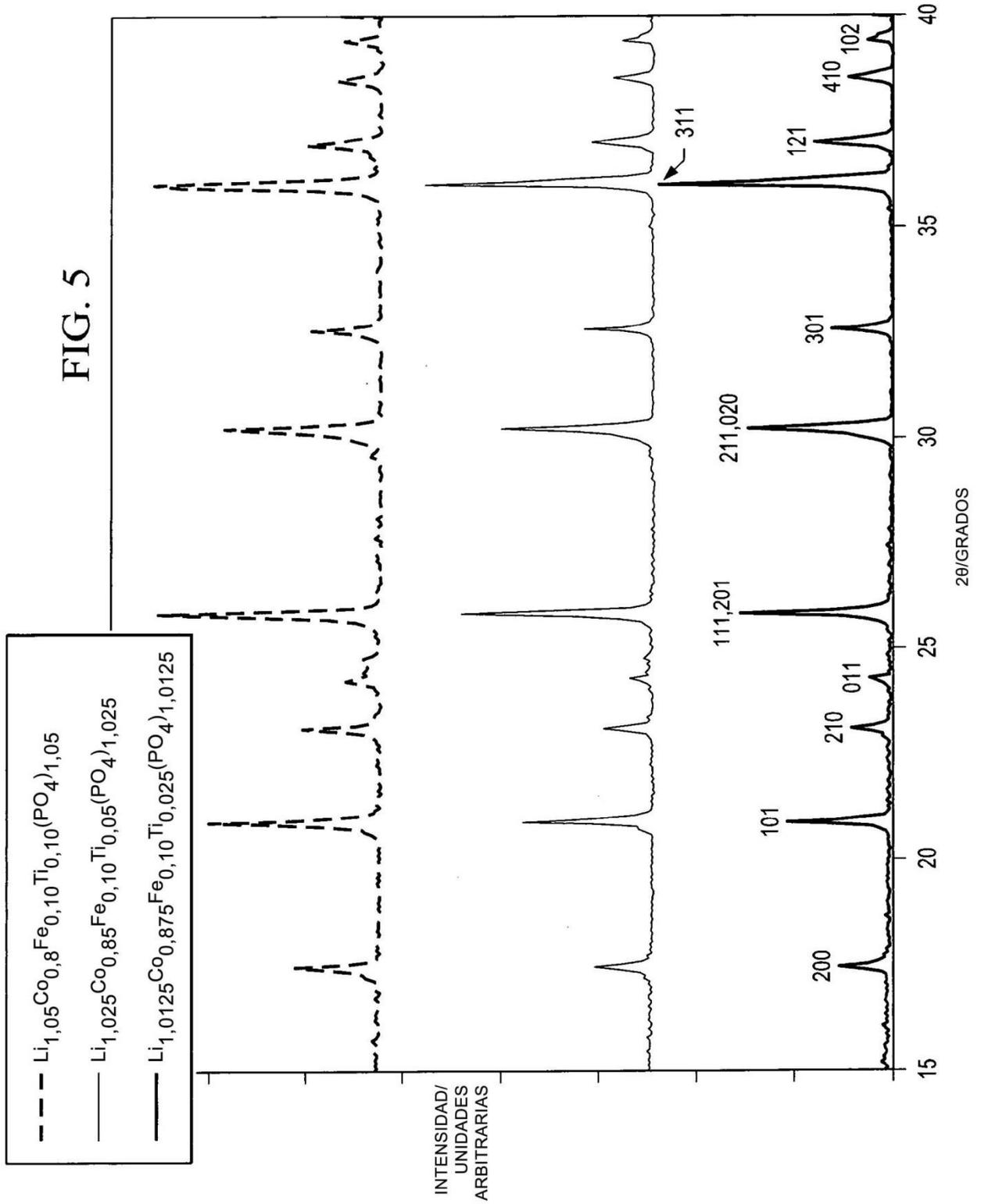
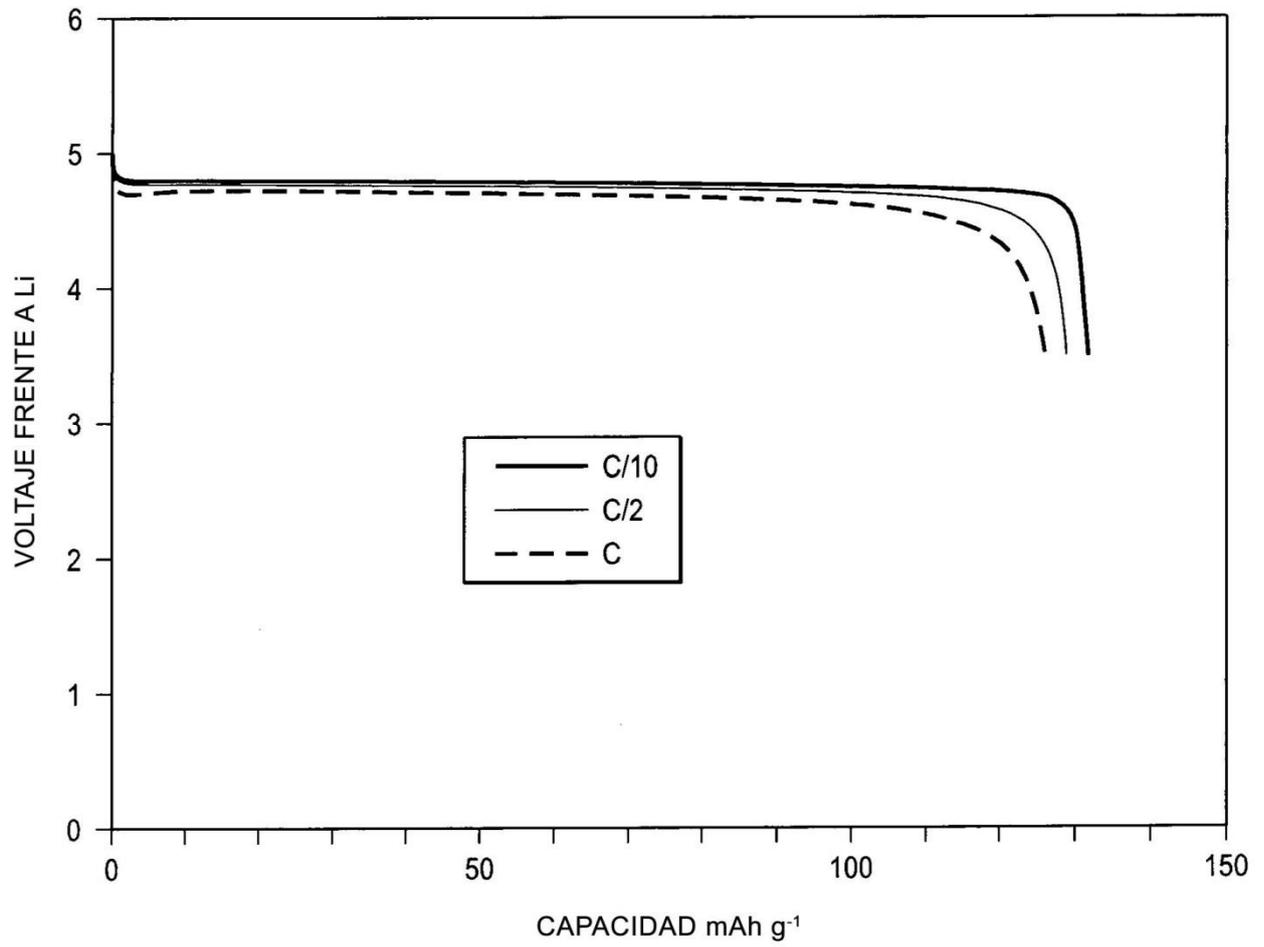


FIG. 6



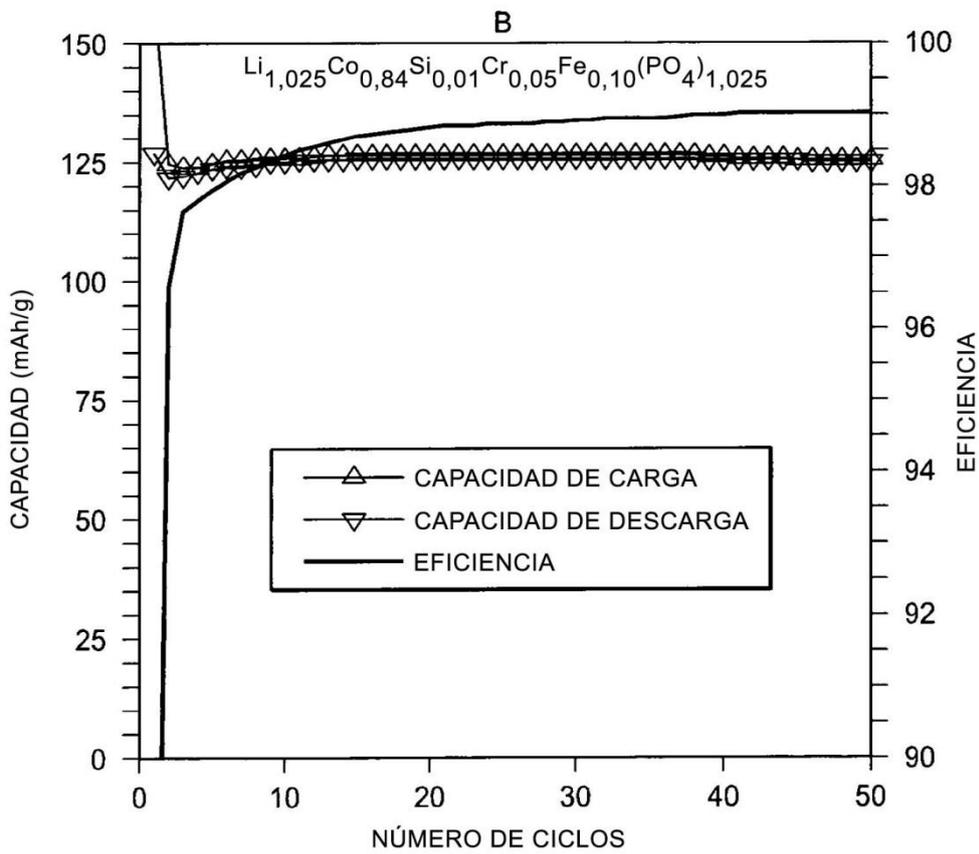
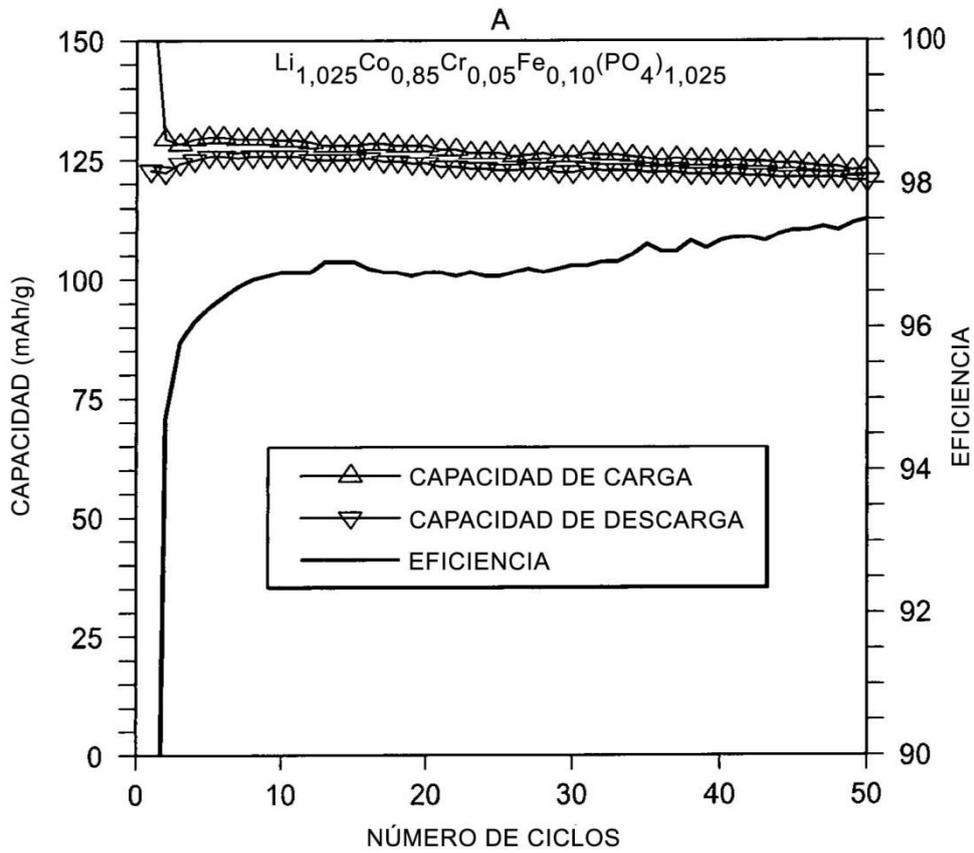


FIG. 7

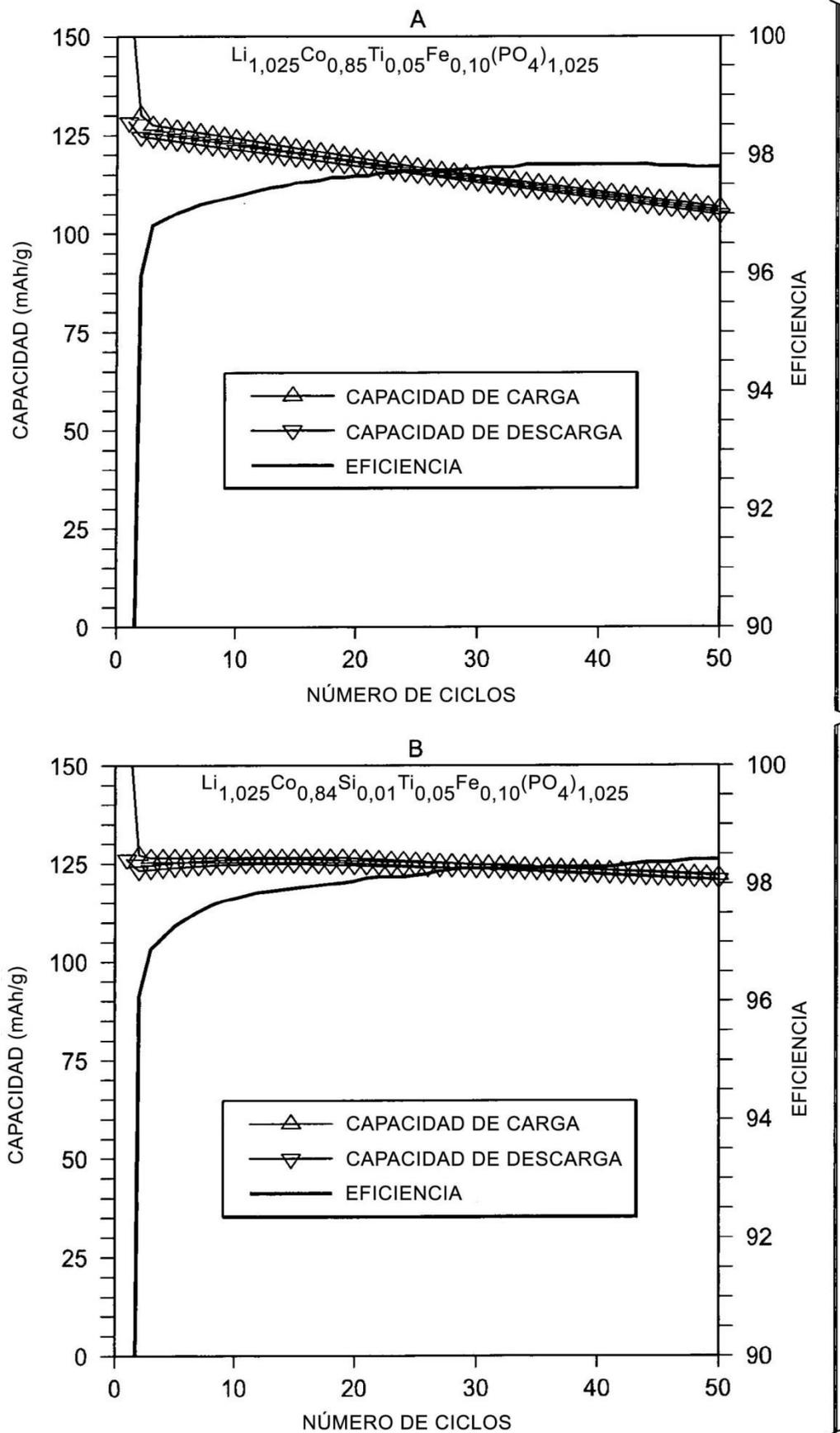


FIG. 8

FIG. 9

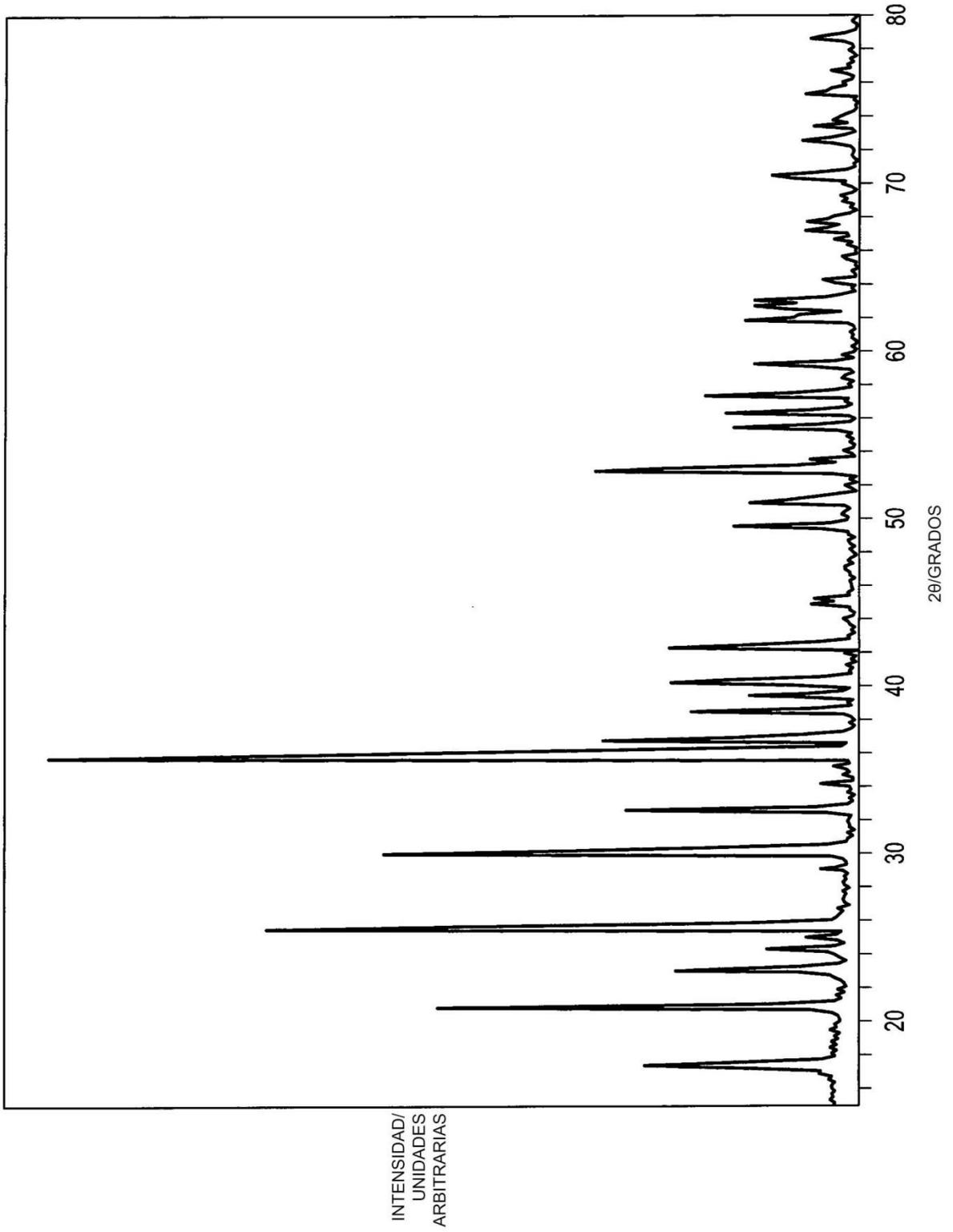


FIG. 10

