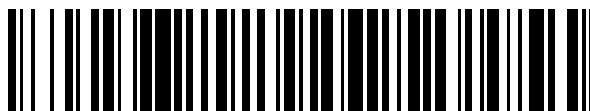


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 450 134**

51 Int. Cl.:

C01B 13/14 (2006.01)
C01B 25/45 (2006.01)
C01D 1/02 (2006.01)
C01G 49/02 (2006.01)
C01B 25/30 (2006.01)
H01M 4/48 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2009 E 09760203 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2013 EP 2349923**

54 Título: **Procedimiento de elaboración de compuestos inorgánicos**

30 Prioridad:

23.10.2008 FR 0805875
28.05.2009 FR 0953529
27.07.2009 FR 0955233

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

24.03.2014

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (50.0%)**
3, rue Michel-Ange
75016 Paris, FR y
UNIVERSITÉ DE PICARDIE JULES VERNE
(50.0%)

72 Inventor/es:

TARASCON, JEAN-MARIE;
RECHAM, NADIR y
ARMAND, MICHEL

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 450 134 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

Procedimiento de elaboración de compuestos inorgánicos

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de elaboración de compuestos inorgánicos en forma de polvo en medio líquido iónico a baja temperatura.

5 Técnica anterior

Los materiales en forma de polvo, ya sean minerales, orgánicos u organometálicos, son de gran utilidad, en particular como cerámicas utilizadas como tal, o destinadas a la sinterización, para los materiales magnéticos para el almacenamiento de la información, para los pigmentos y los materiales luminescentes de los sistemas de visualización, o también para una utilización como componentes de los electrodos, en particular de las baterías de litio.

10

Estos materiales son generalmente preparados según unos métodos cerámicos o unos métodos solvotermales.

Según los métodos cerámicos, los precursores del producto final son tratados a una temperatura que permite a los átomos, iones o entidades covalentes (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , etc.) difundirse, y a los productos volátiles eliminarse.

15

Las altas temperaturas utilizadas provocan también la pirólisis de entidades orgánicas que hayan servido de fuentes de los elementos correspondientes (alcóxidos) o de agente de gelificación para evitar el crecimiento de granos (método sol-gel), en particular en los métodos que presentan un poliácido (el ácido tártrico, cítrico, etc.) y un polialcohol. Se forman así polvos, bajo atmósfera oxidante, neutra o reductora. Es muy raro poder efectuar este tipo de reacciones a temperaturas inferiores a 450°C , por debajo de las cuales los precursores reaccionan incompletamente y/o son mal cristalizados. A temperatura más alta, se plantea el problema de la volatilización de los elementos alcalinos (Li, Na, K) en forma de óxido o de fluoruro, lo que modifica la estequiometría esperada. Estos métodos cerámicos son costosos en energía. Otro inconveniente de los métodos cerámicos es la polidispersidad de los polvos obtenidos.

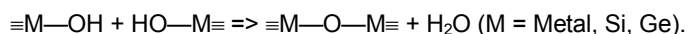
20

Teniendo en cuenta los inconvenientes de los métodos por vía cerámica, se prefieren utilizar los métodos solvotermales, en particular los métodos hidrotérmicos, que son unos métodos de precipitación en medio líquido, a presión ordinaria o en un autoclave. Los métodos de precipitación en medio líquido son económicos en energía y, si los fenómenos de nucleación-crecimiento son controlados, dan unas distribuciones de tamaños mucho más estrechas. Sin embargo, para estos métodos solvotermales, es necesario disponer de precursores solubles de los elementos que entrarán en la composición del producto final. Además, estos métodos solvotermales generan unos sub-productos de reacción que se necesita retratar. Estos dos factores generan un sobrecoste de producción significativo.

25

La mayoría de las reacciones de precipitación requieren unas variaciones del grado de solubilidad de los reactivos en función de la temperatura o del pH. Numerosos compuestos a base de metales son obtenidos introduciendo sus precursores en un líquido soporte de reacción, y después añadiendo unos compuestos básicos y dejando madurar (maduración de Oswald), siendo el proceso acelerado por la elevación de la temperatura. La elevación de temperatura permite también desolvatar unas fases solvatoscópicas, y efectuar unas reacciones de policondensación de tipo:

30



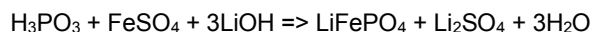
El inconveniente de este procedimiento es la formulación rápida, incluso inmediata, de precipitados de sales insolubles en los pH básicos, o de hidróxido de los metales en cuestión, sin control de la etapa de nucleación. Otro inconveniente es la posibilidad de una oxidación rápida de los compuestos o de los hidróxidos metálicos por el oxígeno del aire, mientras que las sales solubles correspondientes son estables frente al aire en medio ácido o neutro. Este problema es particularmente preocupante para los compuestos de hierro^{II}, níquel^{II}, cobalto^{II}, titanio^{III/IV}, cerio^{III} y terbio^{III}. Esto da como resultado unas variaciones de la estequiometría final, del color y de las propiedades magnéticas, así como, para los materiales de electrodo, una capacidad másica más baja y/o una liberación de iones metálicos en el electrolito. Todos estos fenómenos son perjudiciales para las síntesis reproducibles y necesitan trabajar bajo atmósfera inerte que implica en particular una desgasificación completa de los disolventes. Además, para estas síntesis en medio líquido, las bases añadidas son frecuentemente costosas, ya que deben corresponder a unos criterios de pureza del producto final evitando al mismo tiempo cualquier contaminación por cationes extraños.

40

45

La síntesis hidrotérmica del fosfato doble de hierro y de litio LiFePO_4 es un ejemplo importante de síntesis solvotérmica. Se efectúa según el esquema de reacción siguiente:

50



Esta síntesis requiere 3 equivalentes de hidróxido de litio (LiOH), que es un compuesto costoso. Por lo tanto, es necesario reciclar una solución diluida que no pueda ser liberada, tal cual como efluente, y reconvertir los productos

que contiene en LiOH puro, lo que es costoso en energía y en reactivos. Se ha considerado la sustitución de una parte de LiOH por NaOH o KOH, pero conlleva una contaminación de la fase LiFePO_4 , respectivamente por los iones de sodio o de potasio. Además, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ precipitado en medio básico es extremadamente sensible a la oxidación por el oxígeno del aire y el resultado es una contaminación del producto final LiFePO_4 por el hierro trivalente.

5 Otro inconveniente de los métodos solvotermales es el campo de estabilidad, ácido-básico o redox, limitado de los disolventes utilizados. El agua, en particular, está limitada a un campo de pH 14 y a una ventana redox de 1,3 V a 25°C, que disminuye con la temperatura. Los disolventes orgánicos presentan unos inconvenientes similares ya que sus propiedades solubilizantes son adquiridas sólo por la presencia de grupos polares [OH, CONH₂, CON(H)R], por lo tanto por la presencia de hidrógeno lábil, cuyos límites ácido-básico y redox son próximos de los del agua.

10 Los líquidos iónicos (LI) son unas sales en las cuales, por definición, la temperatura de fusión es $\leq 100^\circ\text{C}$. Para obtener unas temperaturas de fusión (T_F) bajas, que se desmarcan claramente de las de los derivados minerales (por ejemplo: NaCl, $T_F = 801^\circ\text{C}$), se hace uso de unos cationes y aniones orgánicos. Las cargas positivas son generalmente llevadas por unos cationes "io" tales como por ejemplo los cationes amonio, fosfonio, sulfonio, piridinio e imidazolio. Las cargas negativas son llevadas por unos aniones de carga deslocalizada, tales como BF_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$. Estos compuestos son estables a temperaturas elevadas ($\geq 300^\circ\text{C}$), no presentan presión de vapor hasta esta temperatura y poseen un campo de estabilidad redox importante, del orden de 3 a 4 V. Son buenos disolventes de numerosos compuestos orgánicos en forma de moléculas discretas o de polímeros. Las sales de metales tienen una solubilidad apreciable en los líquidos iónicos cuando presentan unas energías reticulares muy bajas, por ejemplo las sales de los aniones antes citados BF_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, en particular las sales de litio que presentan un interés para la electroquímica, para las baterías o los supercondensadores. Dichas sales, sin embargo, no son interesantes para cualquier proceso químico de preparación de polvos debido a su coste elevado y a la dificultad de purificarlos, debido a su gran solubilidad en todos los disolventes polares y a su carácter muy higroscópico. En cambio, las sales comúnmente utilizadas en química preparativa, tales como los cloruros y, con mayor razón, las sales de aniones cuya carga es ≥ 2 , tales como, por ejemplo, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,
15 20 25 presentan una solubilidad despreciable en los líquidos iónicos. Los líquidos iónicos han sido utilizados recientemente a título de disolvente y de matriz para la síntesis de materiales mesoporoso de componentes orgánicos/inorgánicos, tales como las zeolitas y los MOF (de la expresión inglesa "Metal Organic Framework"), (Parham E. R. *et al.*, Acc. Chem. Res., 2007, 40(10), 1005-1013; Lin Z. *et al.*, Dalton Trans., 2008, 3989-3994).

30 El documento DE-10 2006 011754 describe la utilización de un líquido iónico como soporte líquido para la síntesis de óxidos conductores o semi-conductores, más particularmente de óxidos de Sn, de In, de Zm, de Bi, siendo dichos óxidos eventualmente dopados. El procedimiento consiste en introducir los precursores en una fase líquida que contiene un líquido iónico y un codisolvente, en eliminar el codisolvente por calentamiento, y después en tratar la dispersión por microondas, a vacío, para obtener las partículas de óxido cristalizado. Sin embargo, en este procedimiento, los precursores son puestos en contacto con el codisolvente, que es un líquido en el que son solubles y/o miscibles. Los precursores reaccionan entonces inmediatamente entre sí para formar el óxido buscado y la velocidad de reacción no permite el control del crecimiento de los granos.
35

La presente invención

40 El objetivo de la presente invención es paliar los inconvenientes de los procedimientos de la técnica anterior para la preparación de polvos proponiendo un procedimiento de preparación de un óxido inorgánico complejo que sea económico en energía y en materias primas, y que permita obtener unas partículas homogéneas evitando al mismo tiempo los fenómenos de oxidación de los reactivos sensibles al aire.

45 Este objetivo se alcanza mediante el procedimiento objeto de la presente invención. En efecto, se han encontrado que, de manera sorprendente, unos óxidos complejos o unos compuestos polianiónicos pueden ser preparados en un soporte líquido que comprende un líquido iónico, a partir de precursores que tienen una solubilidad nula o muy baja en dicho soporte líquido, por reacción de dichos precursores a baja temperatura (campo de temperatura próximo a 300°C , en el que la mayoría de los líquidos iónicos son térmicamente estables), es decir a unas temperaturas claramente inferiores a las temperaturas empleadas por los métodos cerámicos convencionales, para obtener unos polvos de granulometría controlada, en particular de tamaños nanométricos, y cuya separación del medio de reacción es particularmente fácil, así como el reciclaje de los efluentes y del líquido iónico soporte de la reacción. Además, dicho procedimiento permite utilizar unos productos iniciales hidratados, cuyo coste es considerablemente reducido con respecto a los productos anhidros y cuya manipulación es fácil, incluso para precursores cuya deshidratación *ex situ* induce unos fenómenos de auto-oxidación, en particular para las sales de hierro. Por otra parte, el procedimiento de la invención, que utiliza un líquido iónico, permite incrementar electroquímicamente a temperaturas inferiores a 200°C , algunos óxidos, oxifluoruros, compuestos polianiónicos y compuestos de elementos de transición tales como Fe^{3+} o Mn^{3+} capaces de ser reducidos.
50 55

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la preparación de un compuesto inorgánico de fórmula (I) $\text{A}_x\text{M}_m(\text{YO}_4)_y\text{Z}_z$ (I), en la que:

- A representa al menos un elemento seleccionado entre los metales alcalinos, los metales alcalinotérreos, un elemento dopante y una laguna;

ES 2 450 134 T3

- M representa ($T_{1-t}T^t$), representando T uno o varios metales de transición y representando T' al menos un elemento seleccionado entre Mg, Ca, Al, y las tierras raras, $0 \leq t < 1$;

- Y representa al menos un elemento seleccionado entre S, Se, P, As, Si, Ge y Al;

- Z representa al menos un elemento seleccionado entre F, O o OH;

5 - a, m, y e z son los coeficientes estequiométricos y son unos números reales nulos o positivos, con las condiciones siguientes:

* a, m, t, y y z son tales que se respeta la neutralidad eléctrica del óxido inorgánico de fórmula (I),

* $a \geq 0$; $m > 0$; $y > 0$

* $z \geq 0$;

10 a partir de precursores de los elementos que constituyen el óxido inorgánico de fórmula (I), estando dicho procedimiento caracterizado porque comprende las etapas siguientes:

i) la dispersión de dichos precursores en un líquido soporte que comprende uno o varios líquidos iónicos que están constituidos de un catión y de un anión, cuyas cargas eléctricas se equilibran, para obtener una suspensión de dichos precursores en dicho líquido,

15 ii) el calentamiento de dicha suspensión a una temperatura de 25 a 380°C,

iii) la separación de dicho líquido iónico y del óxido inorgánico de fórmula (I) que procede de la reacción entre dichos precursores.

Durante la etapa i), es posible utilizar unos precursores que contienen cada uno solo de los elementos que se encuentran en el óxido inorgánico de fórmula (I) considerada. Es asimismo posible utilizar unos precursores que contienen al menos dos de los elementos que se encuentran en el óxido inorgánico de fórmula (I).

20 Los precursores de un metal alcalino o alcalinotérreo A se puede seleccionar entre las sales de aniones termolábiles, tales como los carbonatos, los hidrógeno-carbonatos, los hidróxidos, los peróxidos, los nitratos; las sales de ácidos orgánicos volátiles tales como los acetatos y los formatos; las sales de ácidos descomponibles en caliente, tales como los oxalatos, los malonatos y los citratos. Entre tales precursores, se pueden citar, en particular, a título de ejemplo Li_2CO_3 , LiHCO_3 , LiOH , Li_2O_2 , LiNO_3 , LiCH_3CO_2 , LiCHO_2 , $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, Na_2CO_3 , NaOH , Na_2O_2 , NaNO_3 , NaCH_3CO_2 , NaCHO_2 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, K_2CO_3 , KOH , K_2O_2 , KO_2 , KNO_3 , KCH_3CO_2 , KCHO_2 , $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ y sus hidratos.

30 Los precursores de un metal de transición M y de tierras raras se pueden seleccionar entre las sales de ácidos orgánicos volátiles, tales como los nitratos y los carbonatos, las sales de ácidos orgánicos volátiles, tales como los acetatos y los formatos, y las sales de ácidos descomponibles en caliente tales como los oxalatos, los malonatos y los citratos. De manera muy interesante desde el punto de vista económico, estos se pueden seleccionar también entre las sales de ácidos inorgánicos convencionales, tales como los sulfatos, los cloruros y los bromuros. En este último caso, el medio de reacción contiene, al final de la etapa ii), unos productos de la reacción diferentes del o de los óxidos complejos de fórmula (I) buscados, en particular unos cloruros o sulfatos solubles, en particular de metales alcalinos que son solubles en agua y que pueden ser separados fácilmente en la etapa iii) del procedimiento.

Entre los precursores de un metal de transición M y de tierras raras, se pueden citar, en particular, a título de ejemplo:

40 - TiCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, $\text{Ti}(\text{OR}^1)_4$, y $\text{Ti}(\text{NR}^2)_4$ en los que cada uno de los grupos R^1 , respectivamente cada uno de los grupos R^2 , representa independientemente entre sí un grupo alquilo que tiene preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono;

- FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ y sus hidratos;

- FeCl_2 , FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ (en particular para la preparación de LiFePO_4 y de soluciones sólidas) y sus hidratos;

45 - MnCl_2 , MnSO_4 , $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ y sus hidratos (en particular para la preparación de LiMnPO_4 , LiMnBO_3 y de sus soluciones sólidas);

- CoCl_2 , CoSO_4 , $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y sus hidratos;

- NiCl_2 , NiSO_4 , $\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y sus hidratos;

- CrCl_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ y sus hidratos;

- VOCl_2 , VOSO_4 y sus hidratos.

Los precursores de oxianiones YO_4 se pueden seleccionar entre los ácidos correspondientes, tales como H_2SO_4 , H_3PO_4 ; las sales de amonio, de amina, de imidazol o de piridina termolábiles, tales como por ejemplo NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSeO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ y $(\text{NH}_4)_2\text{HASO}_4$; los derivados del silicio o de germanio en forma de SiO_2 o GeO_2 nanométricos; los derivados tetraalquilsilanos o de germanos, tales como $(\text{R}^3\text{O})_4\text{Si}$ y $(\text{R}^3\text{O})_4\text{Ge}$ o los polímeros $-\text{Si}[\text{OR}^3]_2-\text{I}]_p$ (con $0 \leq p \leq 10^4$) y en los que R^3 representa un grupo alquilo o alquiloalquilo que tiene preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente un radical metilo, etilo o metoxietilo.

Es asimismo posible, en el ámbito de la invención, introducir los elementos de oxianiones en forma de sal alcalina o alcalinotérrica. Este elemento así introducido puede ser incorporado en el óxido complejo durante la reacción con el líquido iónico o bien formar un subproducto de reacción de tipo cloruro o sulfato (si el óxido complejo no introduce este anión) que es fácil después de eliminar en la etapa iii) mediante lavado con agua o en un alcohol inferior tal como por ejemplo metanol, etanol, etilenglicol, propilenglicol y glicerol. A título de ejemplo, se puede citar AHSO_4 , A_2SO_4 , AHSeO_4 , A_2SeO_4 , AH_2PO_4 , A_2HPO_4 , A_3PO_4 , AH_2AsO_4 , A_2HASO_4 , A_3AsO_4 , A_4SiO_4 , A_4GeO_4 , A_2SiO_3 , A_2GeO_3 y $\text{M}_2\text{Si}_5\text{O}_{13}$ en los que A representa un metal alcalino o alcalinotérrico. Estos compuestos son particularmente interesantes en forma de sales de litio (A = Li): LiHSO_4 , Li_2SO_4 , LiH_2PO_4 , Li_3PO_4 , Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_5\text{O}_{13}$. Los fosfatos de sodio NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , y Na_3PO_4 son útiles para la preparación de fluorofosfato de hierro y de sodio.

Los precursores de los elementos Si y Ge pueden también ser seleccionados respectivamente entre los fluosilicatos y fluogermanatos. Son en este caso preferentemente utilizados en presencia de derivados de boro, capaces de formar ABF_4 , o BF_3 , siendo ABF_4 soluble durante la etapa iii) y siendo BF_3 volátil.

Los precursores de iones fluoruro se seleccionan entre los fluoruros alcalinos de amonio, de imidazol o de piridinio; los precursores de iones óxidos se seleccionan entre los óxidos, los hidróxidos, los carbonatos y los oxalatos del metal A o de sus complejos con el oxalato de amonio. Los iones fluoruros y los iones óxidos pueden ser introducidos solos o en mezcla con uno o varios de otros elementos que constituyen el óxido complejo.

La cantidad de precursores presente en el líquido soporte durante la etapa i) es preferentemente del 0,01% al 85% en masa, y aún más preferiblemente del 5 al 60% en masa.

El procedimiento de la invención se puede realizar ventajosamente para la preparación de una gran variedad de óxidos inorgánicos de fórmula (I), seleccionando los precursores apropiados entre los citados anteriormente.

Entre los óxidos inorgánicos de fórmula (I), se pueden citar:

- los fosfatos $\text{A}_a\text{M}_m\text{PO}_4$, en particular los compuestos $\text{A}_a\text{M}_m^1\text{PO}_4$ en los que $a = 1$ y $A = \text{Li}$; m varía de 1 a 0,85 y M^1 representa Fe solo o en combinación con al menos otro elemento metálico seleccionado entre Mg, Co, Ni, Mn, Al, Cr y Ti;

- los fluorofosfatos $\text{A}_a\text{M}_m\text{PO}_4\text{F}$, en particular los compuestos $\text{LiM}_m\text{PO}_4\text{F}$, por ejemplo LiFePO_4F ;

- los compuestos $\text{A}_a\text{M}_m\text{SO}_4\text{F}$, en particular los compuestos en los que A y Li o Na representan al menos un elemento seleccionado entre Fe, Mn, Co, y Ni, por ejemplo LiFeSO_4F , LiCoSO_4F , LiNiSO_4F , $\text{Li}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SO}_4\text{F}$, NaFeSO_4F y NaCoSO_4F .

El fluorosulfato de litio tiene una estructura de tavorita de malla triclínica con un grupo de espacio $P-1$. El fluorosulfato de sodio tiene una estructura de tavorita de malla monoclinica $P2_1/c$.

Un compuesto $\text{A}_a\text{M}_m\text{SO}_4\text{F}$ en forma de una fase única que tiene una estructura de tavorita se obtiene según el procedimiento de la invención a partir de un precursor único para M y SO_4 , a saber el sulfato monohidrato $\text{MSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. El monohidrato se puede preparar previamente por ejemplo mediante calentamiento a vacío. Puede también ser preparado por calentamiento después de haber sido introducido en el líquido soporte en el que reaccionará después con los otros precursores.

El procedimiento de la invención se puede utilizar también para la preparación de los óxidos inorgánicos de fórmula (I) siguientes:

- unos silicatos, por ejemplo la fayalita y sus soluciones sólidas, en particular los silicatos de estructura olivina $\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Mg}_w\text{SiO}_4$, ($0 \leq x, w \leq 2$), y los silicatos mixtos con el litio $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x-w}\text{Mn}_x\text{Mg}_w\text{SiO}_4$ ($0 \leq x', w' \leq 1$);

- unos sulfatos, por ejemplo $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$;

- unos silicofosfatos, por ejemplo los compuestos $\text{Na}_{3+x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4$, $\text{Li}_{1+x}\text{FeP}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4$, $\text{Li}_{2-x}\text{FeSi}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$, y $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}_{1-w}\text{Mg}_w\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$, en los que $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq w \leq 1$;

- unos fosfosulfatos, por ejemplo $(\text{LiFePO}_4)_2(\text{SO}_4)$;

- unos silicosulfatos, por ejemplo $\text{Li}_{2-2x}\text{FeSi}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$;

- unos fosfosilicosulfatos, por ejemplo $\text{LiM}^2\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_w\text{O}_4$, $0 \leq x, w \leq 1$

- unos fluorofosfatos mixtos tales como $\text{Na}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Mg}_w\text{PO}_4\text{F}$ ($0 \leq x \leq 1$ y $0 \leq w \leq 0,15$) o $\text{LiVPO}_4(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ y $\text{NaVPO}_4(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ con $0 \leq x \leq 1$, unos fluorofosfatos tales como MPO_4F con $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$ o Al .

5 Según una forma de realización preferida de la invención, los cationes del líquido iónico se seleccionan entre los cationes de fórmulas siguientes:

amonio	fosfonio	sulfonio	yodonio
piridinio	imidazolio	pirazolio	acetamidinio
oxazolío	tiazolio	pirrolidinio	piperidinio
imidazolinio	guanidinio		

en los que:

10 - los radicales $\text{R}^4\text{-R}^{17}$, R^{27} , R^{24} , R^{28} , R^{29} , R^{37} , R^{34} , R^{39} , R^{43} y R^{46} a R^{57} , independientemente los unos de los otros, representan un radical alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{24}$, arilalquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ o alquil-arilo ($\text{C}_1\text{-C}_{24}$).

- los radicales R^{18} a R^{22} , R^{23} , R^{25} , R^{26} , R^{30} a R^{33} , R^{35} , R^{36} , R^{38} , R^{40} a R^{42} , R^{44} y R^{45} representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{24}$, arilo, oxaalquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ o un radical $[(\text{CH})_2]_m\text{Q}$ en el que Q representa OH,

CN, C(=O)OR⁵⁸, C(=O)NR⁵⁹R⁶⁰, NR⁶¹R⁶², o bien un radical 1-imidazoilo, 3-imidazoilo o 4-imidazoilo, y m es un número entero positivo comprendido entre 0 y 12 inclusive;

- los radicales R⁸ a R¹⁶ pueden también designar un radical alquil-arilo (C₁-C₂₀) o un grupo NR⁶³R⁶⁴,

5 - R⁵⁸ a R⁶⁴, independientemente los unos de los otros, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C₁-C₁₀, arilo u oxaalquilo de C₁-C₂₀

Los aniones de los líquidos iónicos se seleccionan preferentemente entre: Cl, Br, I, RSO₃⁻, ROSO₃⁻, [RPO₂]⁻, [R(R'O)PO₂]⁻, [(RO)₂PO₂]⁻, BF₄⁻, R_fBF₃⁻, PF₆⁻, R_fPF₅⁻, (R_f)₂PF₄⁻, (R_f)₃PF₃⁻, R_fCO₂⁻, R_fSO₃⁻, [(R_fSO₂)₂N]⁻, [(R_fSO₂)₂CH]⁻, [(R_fSO₂)₂C(CN)]⁻, [R_fSO₂C(CN)₂]⁻, [(R_fSO₂)₃C]⁻, N(CN)₂⁻, C(CN)₃⁻, [(C₂O₄)₂B]⁻ en los que:

- R y R', idénticos o diferentes, representan un radical alquilo de C₁-C₂₄, arilo o alquil-arilo (C₁-C₂₄),

10 - R_f es un radical fluorado seleccionado entre C_nF_{2n+1} en el que 0 ≤ n ≤ 8, CF₃OCF₂, HCF₂CF₂ y C₆F₅.

En un modo de realización particular, el líquido iónico de la invención comprende una parte policatiónica orgánica asociada al número de aniones necesarios para asegurar la electroneutralidad del compuesto. La parte policatiónica comprende al menos dos unidades recurrentes que llevan cada una un grupo catiónico. Según una variante, la unidad recurrente de la parte policatiónica puede ser una unidad que tiene un grupo lateral catiónico, por ejemplo uno de los cationes anteriores en el que uno de los grupos R es un birradical de unión con la unidad recurrente que forma la cadena del grupo policatiónico. Según otra variante, los grupos catiónicos forman parte de la cadena del grupo policatiónico, siendo dos sustituyentes R en un grupo catiónico unos birradicales que forman una unión con unos grupos catiónicos adyacentes.

A título de ejemplo de líquido iónico, se puede citar muy particularmente el trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMI-triflato), el bis-(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio (EMI-TFSI), el trifluorometanosulfonato de N-metil-N-propil-pirrolidinio, el trifluorometanosulfonato de N-metil-N-butil-pirrolidinio, el trifluorometanosulfonato de N-metil-N-propil-piperidinio, el trifluorometanosulfonato de N-metil-N-propil-pirrolidinio, el trifluorometanosulfonato de N-metil-N-butil-piperidinio, el bis-(trifluorometanosulfonil)imida de N-metil-N-propil-pirrolidinio, la bis-(trifluorometanosulfonil)imida de N-metil-N-butil-pirrolidinio, la bis-(trifluorometanosulfonil)imida de N-metil-N-propil-piperidinio, la bis-(trifluorometanosulfonil)imida de N-metil-N-propil-pirrolidinio, la bis-(trifluorometanosulfonil)imida de N-metil-N-butil-piperidinio, la bis-(trifluorometanosulfonil)imida de N-metil-N-butil-pirrolidinio, la bis-(trifluorometanosulfonil)imida de 1,3-dimetilimidazolio, la bis-(trifluorometanosulfonil)imida 1-etil-3-metilimidazolio, la bis-(trifluorometanosulfonil)imida 1-propil-3-metilimidazolio, la bis-(trifluorometanosulfonil)imida 1-butil-3-metilimidazolio, la bis-(trifluorometanosulfonil)imida 1-hexil-3-metilimidazolio, la bis-(trifluorometanosulfonil)imida 1-decil-3-metilimidazolio, la bis-(trifluorometanosulfonil)imida 1-dodecil-3-metilimidazolio, la bis-(trifluorometanosulfonil)imida 1-tetradecil-3-metilimidazolio, la bis-(trifluorometanosulfonil)imida 1-hexadecil-3-metilimidazolio, la bis-(trifluorometanosulfonil)imida 1-octadecil-3-metilimidazolio, la bis-(trifluorometanosulfonil)imida 1-2-dimetil-3-propil-imidazolio, el trifluorometanosulfonato de 1,3-dimetilimidazolio, el trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio, el trifluorometanosulfonato de 1-propil-3-metilimidazolio, el trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio, el trifluorometanosulfonato de 1-hexil-3-metilimidazolio, el trifluorometanosulfonato de 1-decil-3-metilimidazolio, el trifluorometanosulfonato de 1-dodecil-3-metilimidazolio, el trifluorometanosulfonato de 1-tetradecil-3-metilimidazolio, el trifluorometanosulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazolio, el trifluorometanosulfonato de 1-octadecil-3-propilimidazolio, y sus mezclas.

El líquido iónico utilizado durante la etapa i) puede además contener uno o varios precursores de carbono seleccionados entre los hidratos de carbono simples tales como los azúcares y los hidratos de carbono polimerizados tales como el almidón y la celulosa. Cuando se utilizan, estos precursores de carbono permiten conferir a los óxidos inorgánicos de la invención una conductividad de superficie. En efecto, los precursores de carbono son solubles en los líquidos iónicos y se repartirán en la superficie de las partículas de óxido. La etapa de calentamiento genera un principio de carbonización y puede en este caso continuar hasta más allá de 380°C (por ejemplo hasta 700°C), preferentemente bajo atmósfera inerte para aumentar la conductividad de superficie del óxido.

Según un modo de realización preferido de la invención, la temperatura de calentamiento de la suspensión durante la etapa ii) está comprendida entre 100 y 350°C, y más preferiblemente entre 150 y 280°C.

Según un modo de realización preferido, la etapa ii) de calentamiento se efectúa bajo atmósfera inerte, a presión atmosférica. En efecto, una de las ventajas importantes del procedimiento conforme a la invención es que no necesita una cámara bajo presión debido a la ausencia de volatilidad del o de los líquidos iónicos. La etapa ii) puede incluso ser efectuada en continuo, en una cámara calentada y en la que circulan el líquido iónico y los precursores del óxido inorgánico de fórmula (I), con un tiempo de residencia que permite a la reacción ser total.

La duración de la etapa ii) de calentamiento varía generalmente de 10 minutos a 200 horas, preferiblemente de 3 a 48 horas.

55 La separación del compuesto inorgánico de fórmula (I) durante la etapa iii) se puede realizar mediante cualquier técnica conocida por el experto en la materia, tal como por ejemplo por extracción por un disolvente del líquido iónico

o por centrifugación y eliminación de los eventuales subproductos por agua o un alcohol que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

Al final de la síntesis, el compuesto inorgánico de fórmula (I) puede ser lavado, por ejemplo con agua y/o con un disolvente orgánico tal como, por ejemplo, acetona, y después ser utilizado sin purificación adicional.

- 5 Igualmente, al final de la síntesis, el líquido iónico se puede recuperar y lavar, preferentemente mediante una solución ácida tal como por ejemplo una solución acuosa de ácido clorhídrico, de ácido sulfúrico o de ácido sulfámico. El lavado puede además ser efectuado por agua, cuando el compuesto (I) no es un fluorosulfato. Después del lavado y del secado (por ejemplo con Rotavapor[®]) o bajo vacío primario, el líquido iónico puede así ser reutilizado para una nueva síntesis, lo que es muy ventajoso desde un punto de vista económico.
- 10 De manera clásica, los óxidos inorgánicos de fórmula (I) pueden ser utilizados en diversas aplicaciones en función de los elementos que los constituyen. A título de ejemplo, los óxidos inorgánicos de fórmula (I) de la invención se pueden utilizar como componentes para la fabricación de electrodos, como cerámicas, como materiales magnéticos para el almacenamiento de la información, o también como pigmento.
- 15 La presente invención se ilustra mediante los ejemplos de realización siguientes, a los que no está sin embargo limitada.
- En los ejemplos, salvo que se mencione lo contrario, $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se preparó a partir de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ por calentamiento bajo vacío a 200°C , o por calentamiento de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en el líquido iónico EMI-TFSI a 250°C durante 2 horas.
- 20 Las figuras 1-2 representan el diagrama de difracción de los rayos X del material LiFePO_4 obtenido respectivamente en los ejemplos 1-2.
- Las figuras 3 a 4 representan el diagrama de difracción de los rayos X para los materiales $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ de los ejemplos 5 y 6.
- Las figuras 5 a 9 representan el diagrama de difracción de los rayos X para los materiales $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$, $\text{Na}_2\text{Fe}_{0,95}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$, LiFePO_4F , NaFeSO_4F , LiTiPO_4F obtenidos respectivamente en los ejemplos 7 a 11.
- 25 Las figuras 10a y 10b se refieren a una célula de litio, y las figuras 11a y 11b se refieren a una célula de sodio que contiene el material de la invención según el ejemplo 5 (figura a) y el material según la invención del ejemplo 6 (figura b). En cada una de las figuras, la variación del potencial P (en V) se da en función del contenido x en metal alcalino durante los dos primeros ciclos. El inserto representa la evolución de la capacidad C (en mAh/g) en función del número de ciclos N.
- 30 La figura 12 representa la imagen obtenida por SEM par el material LiFeSO_4F del ejemplo 13.
- La figura 13a representa la imagen TEM, más particularmente el diagrama SAED correspondiente, para el material LiFeSO_4F del ejemplo 13 y la figura 13b representa el espectro EDS que muestra la presencia de F. La intensidad se da en las ordenadas (en unidades arbitrarias) en función de la energía E (en keV) en las abscisas.
- 35 La figura 14 representa el diagrama de difracción de los rayos X y, en forma de un inserto, la estructura del material LiFeSO_4F del ejemplo 13.
- La figura 15 representa el diagrama obtenido durante la caracterización por ATG acoplada con una espectrometría de masas, del material LiFeSO_4F del ejemplo 13.
- La figura 16 representa la evolución del diagrama de difracción de los rayos X durante el aumento de la temperatura para un material LiFeSO_4F .
- 40 La figura 17 representa el diagrama de difracción de los rayos X para una mezcla equimolar de FeSO_4 anhidro y de LiF antes del tratamiento térmico (figura 17a) y después del tratamiento térmico bajo aire a 450°C durante 15 minutos (figura 17b).
- Las figuras 18 a 21 representan el diagrama de difracción de los rayos X respectivamente para los ejemplos 15 a 18.
- 45 Las figuras 22 y 23 representan el diagrama de difracción de los rayos X y el diagrama obtenido durante la caracterización por ATG del material LiCoSO_4F del ejemplo 19.
- La figura 24 representa la evolución del diagrama de difracción de los rayos X durante el aumento de la temperatura para la muestra de LiCoSO_4F .
- Las figuras 25 y 26 representan respectivamente el diagrama de difracción de los rayos X y el diagrama obtenido durante la caracterización por ATG del material LiNiSO_4F del ejemplo 20.

La figura 27 representa la evolución del diagrama de difracción de los rayos X durante el aumento de la temperatura para una muestra de LiNiSO_4F .

Las figuras 28 y 29 representan el diagrama de difracción de los rayos X respectivamente de la solución sólida $\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ del ejemplo 21 y del compuesto FeSO_4F del ejemplo 22.

- 5 Las figuras 30 a 32 corresponden a un compuesto del ejemplo 16. En la figura 30, la curva principal representa la variación del potencial en función del porcentaje de inserción x del litio, durante el ciclado de la célula a un régimen de C/10, y el inserto representa la evolución de la capacidad de la célula en función del número de ciclo N . La figura 31 representa la variación del potencial en función del porcentaje de inserción x del litio, durante el ciclado de la célula a un régimen de C/2. La figura 32 representa la variación de la capacidad en función del régimen de ciclado R .
- 10 En los diagramas de difracción de los rayos X, la intensidad I (en unidades arbitrarias) se da en las ordenadas, y la longitud de onda 2θ se da en las abscisas.

Ejemplo 1

Síntesis de LiFePO_4 en el líquido iónico bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio

En este ejemplo, la síntesis de LiFePO_4 se realizó por precipitación en un matraz de 50 ml.

- 15 En 1 ml de bis-(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio (o EMI-TFSI) (proporcionado por la compañía Solvionic) que contiene 2 ml de 1,2-propanodiol y 0,5 g de urea, se añadieron 0,524 g de LiH_2PO_4 al 99% (Aldrich) y 1 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Después de 10 minutos de agitación, la mezcla (suspensión) se llevó a una temperatura de 180°C con una rampa de subida de temperatura de $1^\circ\text{C}/\text{minuto}$. La temperatura se mantuvo a 180°C durante 10 horas, después se enfrió el medio de reacción hasta la temperatura ambiente. Después de la recuperación por filtración, el polvo de LiFePO_4 se lavó con 5 ml de acetona, después 2 veces con 50 ml de agua destilada, finalmente con 5 ml de acetona y se secó en una estufa a 60°C . Se obtiene 1 g de LiFePO_4 con un rendimiento del 95%.

El compuesto así obtenido se analiza después por difracción de rayos X (RX) con un cátodo de cobre. el difractograma correspondiente está representado en la figura 1 anexa. Muestra que el óxido inorgánico LiFePO_4 es una fase única que presenta una estructura ortorrómbica. La morfología de LiFePO_4 así obtenido es la siguiente:

- 25 SG: Pnma (62)

$a = 10,33235$ (5) Å; $b = 6,00502$ (6) Å; $c = 4,69804$ (3) Å

El líquido iónico que sirvió para la síntesis del óxido LiFePO_4 se recuperó después y se lavó con 50 ml de agua, después 2 veces con 50 ml de una solución de ácido clorhídrico de una concentración de 2 mol/l, y finalmente con 50 ml de agua, y después se secó con Rotavapor®.

- 30 **Ejemplo 2**

Síntesis del LiFePO_4 en el líquido iónico EMI-TFSI

- 35 La síntesis de LiFePO_4 se realizó por precipitación en un matraz de 50 ml. En 15 ml de EMI-TFSI, se añadieron 0,524 g de LiH_2PO_4 al 99% (Aldrich) y 0,908 g de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Después de 10 minutos de agitación, la suspensión se llevó a una temperatura de 250°C con una rampa de subida de temperatura de $1^\circ\text{C}/\text{minuto}$. La temperatura del medio de reacción se mantuvo a 250°C durante 24 horas, después el medio se enfrió hasta la temperatura ambiente. Después de la recuperación por filtración, el polvo de LiFePO_4 se lavó con 50 ml de acetona, y después 2 veces con 50 ml de agua destilada, y finalmente con 50 ml de acetona, y se secó en una estufa a 60°C . Se obtuvieron 1,53 g de LiFePO_4 con un rendimiento del 97%.

- 40 El compuesto así obtenido se analizó después por difracción RX con un cátodo de cobre. El difractograma correspondiente está representado en la figura 2 anexa. Ésta muestra que el óxido inorgánico LiFePO_4 es una fase única que presenta la misma estructura ortorrómbica que la muestra obtenida según el ejemplo 1.

El líquido iónico se recupera de la misma manera que en el ejemplo 1.

Ejemplo 3

- 45 Síntesis de LiFePO_4 en EMI-TFSI en presencia de trazas de bis-(trifluorometanosulfonil)imida 1-tetradecil-3-metilimidazolio

- 50 La síntesis de LiFePO_4 se realizó en una bomba. En 10 ml de EMI-TFSI que contienen trazas de bis-(trifluorometanosulfonil)imida 1-tetradecil-3-metilimidazolio (utilizado como tensioactivo para modificar la forma de las partículas), se añadieron $5 \cdot 10^{-3}$ moles de LiH_2PO_4 y $5 \cdot 10^{-3}$ moles de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Después de la agitación, la mezcla de reacción se llevó a una temperatura de 250°C con una rampa de subida de temperatura de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. La temperatura del medio de reacción se mantuvo a 250°C durante 24 horas, después el medio se enfrió hasta la

temperatura ambiente. Después de la recuperación, del lavado y del secado como se indicó anteriormente en el ejemplo 2, se obtuvo el producto esperado. El análisis por difracción RX mostró una sola fase de LiFePO_4 .

Ejemplo 4

5 Síntesis de LiFePO_4 en trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio-(EMI-triflato) que contiene trazas de bis-(trifluorometanosulfonil)imida 1-tetradecil-3-metilimidazolio

10 La síntesis de LiFePO_4 se realizó en una bomba. En 10 ml de EMI-triflato que contiene trazas de bis-(trifluorometanosulfonil)imida 1-tetradecil-3-metilimidazolio (utilizado como tensioactivo para modificar la forma de las partículas), se añadieron $5 \cdot 10^{-3}$ moles de LiH_2PO_4 y $5 \cdot 10^{-3}$ moles de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Después de la agitación, la mezcla de reacción se llevó a una temperatura de 250°C con una rampa de subida de temperatura de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. La temperatura del medio de reacción se mantuvo a 250°C durante 24 horas, y después el medio se enfrió hasta temperatura ambiente. Después de la recuperación, del lavado y del secado, como se indicó anteriormente en el ejemplo 2, se obtuvo el producto esperado. El análisis por difracción RX mostró una sola fase de LiFePO_4 .

Ejemplo 5

Síntesis de $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ a partir de FeF_2 y de Na_3PO_4

15 Se introdujo 1 g de mezcla equimolar $\text{FeF}_2/\text{Na}_3\text{PO}_4$ (obtenido mediante una trituración de 10 minutos) en 5 ml de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio bis(trifluorometanosulfonil)imida. Se calentó la mezcla a 270°C durante 48h, después se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. El polvo recuperado después de la filtración se lavó con 20 ml de acetona para eliminar las trazas de líquido iónico, se aclaró rápidamente con agua fría para eliminar las trazas de NaF formadas durante la síntesis, se lavó con 20 ml de acetona y después se secó en estufa a 60°C .

20 La figura 3 representa el difractograma de RX del compuesto obtenido según el esquema de reacción $\text{FeF}_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F} + \text{NaF}$. Muestra que dicho compuesto es una fase única ortorrómbica cuyos parámetros son: SG: P b c n (60); $a = 5.20681$ (4) Å; $b = 13.58217$ (2) Å; $c = 11.69389$ (2) Å.

El compuesto $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ se obtiene en forma de partículas que tienen un tamaño medio de 20 a 50 nm.

Ejemplo 6

25 Preparación de $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ a partir de FeF_2 , FeCl_2 y Na_3PO_4

Se reprodujo el modo de realización del ejemplo 5, utilizando 1 g de mezcla equimolar de $1/2 \text{FeF}_2$, $1/2 \text{FeCl}_2$ y Na_3PO_4 como mezcla de precursores.

30 La figura 4 representa el difractograma de RX del compuesto obtenido según el esquema de reacción $1/2\text{FeF}_2 + 1/2\text{FeCl}_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F} + \text{NaCl}$. Muestra que dicho compuesto es una fase única ortorrómbica cuyos parámetros son: SG: P b c n (60); $a = 5.22576$ (4) Å; $b = 13.86986$ (2) Å; $c = 11.79141$ (2) Å.

El compuesto $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ se obtiene en forma de partículas que tienen un tamaño medio de 1 a 3 μm .

Ejemplo 7

Síntesis de $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ a partir de MnF_2 y Na_3PO_4

35 Se reprodujo el modo de realización del ejemplo 1, utilizando 1 g de mezcla equimolar de $\text{MnF}_2/\text{Na}_3\text{PO}_4$ como mezcla de precursores.

La figura 5 representa el difractograma de RX del compuesto obtenido según el esquema de reacción $\text{MnF}_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F} + \text{NaCl}$. Muestra que dicho compuesto es una fase única monoclinica cuyos parámetros son: SG: P 121/N1 (14); $a = 13.69172$ (4) Å; $b = 5.30686$ (2) Å; $c = 13.70873$ (4) Å; $\beta = 119.67074^\circ$.

Ejemplo 8

40 Síntesis de $\text{Na}_2\text{Fe}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{PO}_4\text{F}$ a partir de FeF_2 , FeCl_2 , MnF_2 , y Na_3PO_4

Se reprodujo el modo de realización del ejemplo 6, utilizando 1 g de mezcla equimolar 0,5 FeF_2 , 0,45 FeCl_2 , 0,05 MnF_2 , y Na_3PO_4 como mezcla de precursores y modificando el lavado.

45 El polvo formado y recuperado por filtración se lavó con acetona para eliminar las trazas de líquido iónico, y después 2 veces con 20 ml de metanol para eliminar el NaCl formado durante la síntesis, y después con 20 ml de acetona y después se secó en la estufa a 60°C .

La figura 6 representa el difractograma de RX del compuesto obtenido según el esquema de reacción



La figura 6 muestra que dicho compuesto es una fase única ortorrómbica cuyos parámetros son: SG: P b c n (60); a= 5.24863 (4) Å; b= 13.85132 (3) Å; c = 11.79877 (4) Å.

Ejemplo 9

Síntesis de LiFePO₄F a partir de FeF₃ y de Li₃PO₄

- 5 Se introdujo 1 g de mezcla equimolar FeF₃/Li₃PO₄ (obtenida mediante una trituración de 30 minutos) en 5 ml de trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio. Se calentó la mezcla a 260°C durante 48h, después se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente. El polvo recuperado después de la filtración se lavó con 20 ml de acetona para eliminar las trazas de líquido iónico, se aclaró rápidamente con agua fría para eliminar las trazas de LiF formado durante la síntesis, se lavó con 20 ml de acetona y después se secó en estufa a 60°C.
- 10 El difractograma de RX representado en la figura 7 es el del compuesto obtenido según el esquema de reacción $\text{FeF}_3 + \text{Li}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{LiFePO}_4\text{F} + 2 \text{LiF}$, muestra que dicho compuesto es una fase única triclinica del grupo de espacio P-1(2) cuyos parámetros son: a= 5.15616 Å, b= 5.31041 Å, c= 7.48189 Å, $\alpha= 67.22507^\circ$, $\beta= 67.33746^\circ$, $\gamma= 81.74728^\circ$, $V=174.303 \text{ \AA}^3$.

Ejemplo 10

- 15 Síntesis de NaFeSO₄F a partir de FeSO₄·7H₂O y de NaF

Se introduce en una bomba Parr[®] abierta, una mezcla de 5 ml de EMI-TFSI y de 2,808 g de FeSO₄·7H₂O, y se calienta a 230°C. Después de 5h de calentamiento, se enfría la mezcla hasta la temperatura ambiente, después se añaden 0,42 g de NaF antes de cerrar la bomba Parr[®]. Después de 10 minutos de agitación magnética, la mezcla se calentó a 250°C durante 24 horas. Después del enfriamiento a temperatura ambiente, el polvo recuperado se lavó dos veces con 20 ml de acetona, después se secó en estufa a 60°C. El diagrama de rayos X, representado en la figura 8, muestra la formación de una nueva fase cristalizada en una malla monoclinica, de grupo de espacio P2₁/c, con los parámetros de malla: a = 6.6798(2) Å, b = 8,7061(2) Å, c = 7.19124(18) Å, $\beta = 113,517(2)^\circ$ y $V = 383,473(18) \text{ \AA}^3$.

Ejemplo 11

- 25 Síntesis de LiTiPO₄F

Se efectúa en una bomba Parr[®] a 260°C. El factor limitante en la síntesis de LiTiPO₄F es la temperatura de reacción. Para tener una reacción completa con los líquidos iónicos clásicos, se necesitan temperaturas superiores a 300°C. Sin embargo, los materiales fluorados se descomponen a partir de 280°C. La utilización de un líquido iónico protegido por un grupo CH₃ en la posición 2 en presencia de un grupo OH (hidroxi) permite disminuir la temperatura de reacción mediante el aumento de la solubilidad de los precursores.

35 En 5 ml de bis(trifluorometanesulfonil)imida de 1,2-dimetil-(3-hidroxipropil)-imidazolio, se añade 1 g de mezcla equimolar de TiF₃ y Li₃PO₄ preparado por una trituración de 30 minutos. Después de 20 minutos de agitación, la mezcla se calentó a 260°C durante 48h, y después se enfrió hasta la temperatura ambiente. El polvo recuperado por filtración se lavó con 20 ml de acetona para eliminar las trazas de líquido iónico, se aclaró con agua fría para eliminar las trazas de LiF formado durante la síntesis, se lavó con 20 ml de acetona, y después se secó en una estufa a 60°C.

40 La figura 9 representa el difractograma de RX del compuesto LiTiPO₄F obtenido según el esquema de reacción $\text{TiF}_3 + \text{Li}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{LiTiPO}_4\text{F} + 2\text{LiF}$. Muestra que dicho compuesto es una fase única triclinica del grupo de espacio P-1(2) cuyos parámetros son: a= 5.24979 Å, b= 5.31177 Å, c= 7.43029 Å; $\alpha= 68.07435^\circ$, $\beta= 68.01394^\circ$, $\gamma= 83.37559^\circ$ $V=178.161 \text{ \AA}^3$.

El compuesto está en forma de partículas nanométricas.

Ejemplo 12

Se evaluaron los rendimientos de los compuestos obtenidos mediante el procedimiento descrito en los ejemplos 5 y 6.

- 45 Cada uno de los materiales se utilizó después como material de cátodo por un lado en una célula electroquímica "de litio" y, por otro lado en una célula electroquímica "de sodio". El ciclado se efectuó a un régimen de C/15, en el que un electrón se intercambia en 15 horas.

La célula "de litio" comprende:

- un ánodo constituido por una hoja de litio metálico;

- un electrolito constituido de una solución 1M de LiPF_6 en una mezcla 1/1 másica de carbonato de etilo y de carbonato de dimetilo;

La célula "de sodio" comprende:

- un ánodo constituido por sodio metálico aplicado sobre un disco de acero;

5 - un electrolito constituido por una solución 1M de NaClO_4 en el carbonato de propileno.

Las figuras 10a y 10b se refieren a las células "de litio", y las figuras 11a y 11b se refieren a las células "de sodio", las figuras a se refieren al material de la invención según el ejemplo 5, y las figuras b se refieren al material según la invención del ejemplo 6.

10 En cada una de las figuras, la variación del potencial P (en V) se da en función del contenido x en metal alcalino durante los dos primeros ciclos (para el compuesto $(\text{Li,Na})_x\text{FePO}_4\text{F}$ en las figuras 10, para el compuesto $\text{Na}_x\text{FePO}_4\text{F}$ en las figuras 11). El inserto representa la evolución de la capacidad C (en mAh/g) en función del régimen de ciclado R.

Ejemplo 13

Preparación de LiFeSO_4F

15 Síntesis

En una etapa preliminar, se sometió $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a un tratamiento térmico en EMI-TFSI a 250°C durante 10h, después a 280°C durante 24h. El monohidrato $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ formado se recuperó por centrifugación, se lavó con acetato de etilo y después se secó a vacío a 100°C .

20 Se mezclan 0,85 g de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ así obtenidos y 0,148 g de LiF (relación molar 1/1,14) en un mortero, se introduce la mezcla en una bomba Parr[®] y se añaden 5 ml de bis(trifluorometanosulfonil)imiduro de etil-metilimidazolio (EMI-TFSI). Se agitó durante 20 minutos a temperatura ambiente, se dejó decantar durante 2h, y después se calentó durante dos horas a 300°C , en la bomba abierta, sin agitación.

Después del enfriamiento de la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente, se separó el polvo obtenido por centrifugación, se lavó 3 veces con 20 ml de diclorometano y después se secó en estufa a 60°C .

25 El producto obtenido se presenta en forma de un polvo de color verde pálido. Éste se somete a diversos análisis.

Análisis SEM

La figura 12 representa la imagen obtenida por SEM y muestra que el polvo está en forma de aglomerados constituidos por unas partículas micrométricas.

Análisis TEM

30 La figura 13a representa la imagen TEM, más particularmente el diagrama SAED correspondiente, y muestra que las partículas están constituidas por numerosos cristallitos. La figura 13b representa el espectro EDS que muestra la presencia de F. La intensidad se da en las ordenadas (en unidades arbitrarias) en función de la energía E (en keV) en las abscisas.

Difracción de los rayos X

35 La figura 14 representa el diagrama de difracción de los rayos X y, en forma de un inserto, la estructura del compuesto obtenido. Esta estructura comprende unos octaedros independientes FeO_4F_2 , unos tetraedros SO_4 con unos túneles en los que se encuentran los iones Li^+ .

Análisis termogravimétrico (ATG)

40 La figura 15 representa el diagrama obtenido durante la caracterización del compuesto por ATG acoplado con una espectrometría de masas. La curva superior (que lleva las menciones -1,14%, 0,07%, etc.) corresponde al análisis ATG, la curva media (que lleva las menciones $458,5^\circ\text{C}$ y $507,4^\circ\text{C}$) corresponde a la calorimetría de barrido (DSC), y la curva inferior (que lleva las menciones m48 y m64) corresponde a la espectrometría de masas. Estas curvas muestran que una pérdida de peso del 23,41% se produce entre 400°C y 700°C , que corresponden a una salida de SO_2 que, bajo el impacto electrónico en los espectrómetros de masas, se fragmenta parcialmente en SO. Los accidentes en la curva ATG y DSC para unas temperaturas superiores a 350°C indican el principio de inestabilidad térmica del compuesto.

45

Los análisis DSC y ATG muestran así que no es posible obtener LiFeSO_4F mediante un procedimiento por vía cerámica efectuado a temperaturas superiores a 400°C , tal como se describe en el documento US-2005/0163699.

Para confirmar este hecho, se ha calentado con aire durante 30 minutos una muestra del producto obtenido en el presente ejemplo, como en el documento US-2005/0163699. La figura 16 representa la evolución del diagrama de difracción de los rayos X durante el aumento de la temperatura. Las rayas visibles a 500°C son atribuidas a los compuestos que existen a esta temperatura, en referencia a los números de Fichas JCPDS que corresponden a los materiales identificados, de la siguiente manera:

* Fe₂O₃ (79-1741)

| Fe₂O₃ (25-1402)

↓ Li₂SO₄ (32-064) + FeF₃·3H₂O (32-0464)

• LiHSO₄ (31-0721)

10 Ejemplo 14 comparativo

Se ha preparado una mezcla equimolar de FeSO₄ anhidro y de LiF y se ha calentado con aire a 450°C durante 15 minutos.

La figura 17 representa el diagrama de difracción de los rayos X para la mezcla de reactivos iniciales (fig. 17a) y para el producto obtenido después del tratamiento térmico (fig. 17b). Los picos que corresponden respectivamente a FeSO₄ y a LiF son visibles en la figura 17a, mientras que la figura 17b muestra unos picos que corresponden respectivamente a LiF, Li₂SO₄, Fe₂O₃ y Li₂S₂O₇.

Este ejemplo confirma que el tratamiento por vía cerámica de una mezcla de precursor de Fe y de S, y de un precursor de F no da el compuesto LiFeSO₄F, al contrario de lo que se afirma en el documento US-2005/0163699.

20 Ejemplo 15

Síntesis de LiFeSO₄F a partir de FeSO₄·7H₂O y LiF en EMI-TFSI

En un frasco de PTFE que contiene 3 ml de bis(trifluorometano-sulfonyl)imida de 1-etil-3-metilimidazolio (EMI-TFSI), se ha introducido una mezcla de 1,404 g de FeSO₄·7H₂O y 0,149 g de LiF preparada en un mortero, se somete la mezcla a una agitación magnética durante 20 minutos a temperatura ambiente, se detiene la agitación, y después se han añadido 2 ml de líquido iónico (EMI-TFSI), y se ha mantenido la mezcla sin agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. El conjunto ha sido introducido después en un horno a 200°C, la temperatura del horno se incrementa de 10°C cada 20 minutos hasta 275°C, manteniendo este valor durante 12 horas y después se dejó enfriar lentamente.

El polvo formado durante el tratamiento térmico se separó del líquido iónico por centrifugación, se lavó 3 veces con 10 ml de diclorometano, y después se secó en estufa a 60°C.

El afinamiento del espectro de difracción de los rayos X realizado con un cátodo de cobre (representado en la figura 18) muestra la presencia de dos fases LiFeSO₄F y FeSO₄·H₂O en proporciones equivalentes.

Fase 1: LiFeSO₄F

Triclínica, grupo de espacio: P-1(2)

A = 5,1819(5) Å, b = 5,4853(4) Å, c = 7,2297(4) Å,

α = 106,4564(3)°, β = 107,134(6)°, γ = 97,922(5)°

V = 182,761(4) Å³.

Fase 2: FeSO₄·H₂O

Triclínica, grupo de espacio: P-1(2)

A = 5,178(7) Å, b = 5,176(7) Å, c = 7,599(7) Å;

α = 107,58(6)°, β = 107,58(8)°, γ = 93,34(6)°

V = 182,56(4) Å³.

Este ejemplo muestra que la utilización de sulfato de hierro heptahidrato no permite obtener un compuesto monofásico triclinico.

45 Ejemplo 16

Síntesis de LiFeSO₄F a partir de FeSO₄·HO₂ y LiF en EMI-TFSI

5 En un frasco de PTFE que contiene 3 ml de bis(trifluorometanosulfonil)-imida de 1-etil-3-metilimidazolio (EMI-TFSI), se ha introducido una mezcla de 0,85 g de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y 0,149 g de LiF (relación molar 1/1,14) preparado en un mortero, se ha sometido la mezcla a una agitación magnética durante 20 minutos a temperatura ambiente, se detuvo la agitación, después se añaden 2 ml de líquido iónico (EMI-TFSI), y se ha mantenido la mezcla sin agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. El conjunto se ha introducido después en un horno a 200°C, la temperatura del horno aumentó 10°C cada 20 minutos hasta 275°C, manteniendo este valor durante 12 horas, y después se dejó enfriar lentamente.

El polvo que se formó durante este tratamiento térmico fue separado del líquido iónico por centrifugación, se lavó 3 veces con 10 ml de diclorometano, y después se secó en estufa a 60°C.

10 El afinamiento del espectro de difracción de los rayos X realizado con un cátodo de cobre (representado en la figura 19) muestra la presencia de una fase única LiFeSO_4F , cuyos parámetros de malla son los siguientes:

Triclínico, grupo de espacio: P-1(2)

$a = 5,1827(7) \text{ \AA}$, $b = 5,4946(6) \text{ \AA}$, $c = 7,2285(7) \text{ \AA}$,

$\alpha = 106,535(7)^\circ$, $\beta = 107,187(6)^\circ$, $\gamma = 97,876(5)^\circ$

15 $V = 182,95(4) \text{ \AA}^3$.

Ejemplo 17

Síntesis de LiFeSO_4F a partir de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y LiF

20 En un autoclave que contiene 3 ml de bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio (EMI-TFSI), se ha introducido una mezcla de 0,85 g de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y 0,149 g de LiF (relación molar 1/1,14) preparado en un mortero, se ha sometido la mezcla a una agitación magnética durante 30 minutos a temperatura ambiente, se ha detenido la agitación, después se han añadido 2 ml de líquido iónico (EMI-TFSI), y se ha mantenido la mezcla sin agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. Después del cierre del autoclave bajo argón, el conjunto ha sido introducido en un horno a 200°C, la temperatura del horno se ha incrementado 10°C cada 20 minutos hasta 280°C, manteniendo este valor durante 48 horas, y después se ha dejado enfriar lentamente.

25 El polvo que se formó durante este tratamiento térmico se ha separado del líquido iónico por centrifugación, se lavó 3 veces con 10 ml de diclorometano, y después se secó en estufa a 60°C.

El producto obtenido se presenta en forma de un polvo blanquecino. El color ligeramente diferente del de la muestra del ejemplo 1 demuestra una aptitud a la no estequiometría de las fases, según las condiciones de realización.

30 El afinamiento del espectro de difracción de los rayos X realizado con un cátodo de cobre (representado en la figura 20) muestra la presencia de una fase única LiFeSO_4F , cuyos parámetros de malla son los siguientes:

Triclínico, grupo de espacio: P-1(2)

$a = 5,1782(4) \text{ \AA}$, $b = 5,4972(4) \text{ \AA}$, $c = 7,2252(4) \text{ \AA}$,

$\alpha = 106,537(4)^\circ$, $\beta = 107,221(4)^\circ$, $\gamma = 97,788(3)^\circ$

$V = 182,82(4) \text{ \AA}^3$.

35 Ejemplo 18

Síntesis de LiFeSO_4F a partir de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y LiF en el 1-butil-3-metilimidazolio trifluorometanosulfonato (triflato)

40 En una autoclave que contiene 3 ml de trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio (triflato), se ha introducido una mezcla de 0,85 g de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y 0,149 g de LiF (relación molar 1/1,14) preparada en un mortero, se ha sometido la mezcla a una agitación magnética durante 30 minutos a temperatura ambiente, se ha detenido la agitación, después se han añadido 2 ml de líquido iónico EMI-Tf y se ha mantenido la mezcla sin agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. Después del cierre de la autoclave bajo argón, el conjunto se ha introducido en un horno a 200°C, la temperatura del horno se ha incrementado 10°C cada 20 minutos hasta 270°C, manteniendo este valor durante 48 horas, y después se ha dejado enfriar lentamente.

45 El polvo que se formó durante este tratamiento térmico se ha separado del líquido iónico por centrifugación, se lavó 3 veces con 10 ml de diclorometano, y después se secó en estufa a 60°C.

El afinamiento del espectro de difracción de los rayos X realizado con un cátodo de cobalto (representado en la figura 21) muestra la presencia de una fase LiFeSO_4F (que representa aproximadamente el 50% en masa), y de dos fases " FeSO_4 anhidra".

Fase 1: LiFeSO_4F , Triclínica, grupo de espacio: P-1(2)

Fase 2: ortorrómbica, grupo de espacio Cmc21 (63)

Fase 3: ortorrómbica, grupo de espacio Pbnm (62)

5 La comparación de este ejemplo con el ejemplo anterior muestra que la utilización de un líquido iónico hidrófobo (EMI-TFSI), permite obtener un compuesto LiFeSO_4F monofásico, mientras que el líquido iónico hidrófilo utilizado en el presente ejemplo deshidrata el $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ antes de la reacción. El resultado es una reacción parcial, de manera que el producto final es una mezcla.

Ejemplo 19

Síntesis de LiCoSO_4F a partir de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y LiF en EMI-TFSI

10 El precursor $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ utilizado se ha preparado a partir de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mediante calentamiento a vacío a 160°C durante 2 horas.

15 En un frasco de PTFE que contiene 5 ml de bis(trifluorometanosulfonil)-imida de 1-etil-3-metilimidazolio (EMI-TFSI), se ha introducido una mezcla de 0,86 g de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y 0,149 g de LiF (relación molar 1/1,13) preparada en un mortero, se ha sometido la mezcla a una agitación magnética durante 20 minutos a temperatura ambiente, y se ha detenido la agitación. Se ha cerrado después el frasco bajo argón, y se ha mantenido la mezcla de reacción sin agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. El conjunto se ha introducido después en un horno a 250°C , la temperatura del horno se ha aumentado 5°C cada 10 minutos hasta 275°C , manteniendo este valor durante 36 horas, y después se ha dejado enfriar lentamente.

20 El polvo que se formó durante este tratamiento térmico se ha separado del líquido iónico por centrifugación, se lavó 3 veces con 10 ml de acetato de etilo, y después se secó en estufa a 60°C .

El afinamiento del espectro de difracción de los rayos X realizado con un cátodo de cobalto (representado en la figura 22) muestra la presencia de una fase única de malla triclínica (P-1) LiCoSO_4F , cuyos parámetros de malla son los siguientes:

$$a = 5,1719(6) \text{ \AA}, b = 5,4192(6) \text{ \AA}, c = 7,1818(7) \text{ \AA},$$

$$25 \quad \alpha = 106,811(7)^\circ, \beta = 107,771(7)^\circ, \gamma = 97,975(5)^\circ$$

$$V = 177,71(3) \text{ \AA}^3.$$

La curva obtenida por análisis termogravimétrico se ha representado en la figura 23. Muestra una pérdida de peso a partir de 400°C , prueba de que el compuesto LiCoSO_4F está descompuesto. Por lo tanto, no se puede obtener mediante un procedimiento en fase sólida que utiliza unas temperaturas más elevadas.

30 Para confirmar este hecho, se ha calentado una muestra del producto obtenido en el presente ejemplo con aire durante 30 minutos como en el documento US-2005/0163699.

35 La figura 24 representa la evolución del diagrama de difracción de los rayos X durante el aumento de la temperatura. Las flechas designan las zonas en las que se encuentran los picos que corresponden a unos productos de descomposición. Parece así que el compuesto empieza a descomponerse a 375°C . La mención "RT" que está a la derecha de la curva inferior significa "temperatura ambiente".

Ejemplo 20

Síntesis de LiNiSO_4F a partir de $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y LiF en EMI-TFSI

El monohidrato $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ utilizado como precursor se ha preparado a partir de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ por calentamiento a vacío a 240°C durante 2 horas.

40 En un frasco de PTFE que contiene 5 ml de bis(trifluorometano-sulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio (EMI-TFSI), se ha introducido una mezcla de 0,86 g de $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y 0,149 g de LiF (relación molar 1/1,13) preparada en un mortero, se ha sometido la mezcla a una agitación magnética durante 20 minutos a temperatura ambiente, y se ha detenido la agitación. El frasco se ha cerrado después bajo argón, y se ha mantenido la mezcla de reacción sin agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. El conjunto se ha introducido después en un horno a 250°C , la temperatura del horno se ha aumentado hasta 285°C en 2 horas, manteniendo este valor durante 36 horas, y después se ha dejado enfriar lentamente.

45 El polvo que se formó durante este tratamiento térmico se ha separado del líquido iónico por centrifugación, se lavó 3 veces con 10 ml de acetato de etilo, y después se secó en estufa a 60°C .

El diagrama de difracción de los rayos X realizado con un cátodo de cobalto (representado en la figura 25) muestra que el compuesto obtenido contiene más del 90,95% de una fase análoga a la de LiFeSO_4F o LiCoSO_4F . Los parámetros de malla de esta fase son los siguientes:

Triclínico, grupo de espacio: P-1(2)

- 5 $a = 5,173(1) \text{ \AA}$, $b = 5,4209(5) \text{ \AA}$, $c = 7,183(1) \text{ \AA}$,
 $\alpha = 106,828(9)^\circ$, $\beta = 107,776(8)^\circ$, $\gamma = 97,923(8)^\circ$
 $V = 177,85(5) \text{ \AA}^3$.

- 10 La curva obtenida por análisis termogravimétrico se representa en la figura 26. Muestra una pérdida de peso a partir de 380°C , prueba de que el compuesto LiNiSO_4F está descompuesto. Por lo tanto, no se puede obtener mediante un procedimiento en fase sólida que utiliza unas temperaturas más elevadas.

Para confirmar este hecho, se ha calentado con aire durante 30 minutos una muestra del producto obtenido en el presente ejemplo, como en el documento US-2005/0163699.

- 15 La figura 27 representa la evolución del diagrama de difracción de los rayos X durante el aumento de la temperatura. Las flechas designan las zonas en las que se encuentran los picos que corresponden a unos productos de descomposición. Parece así que el compuesto empieza a descomponerse a 375°C . La mención "RT" que está a la derecha de la curva inferior significa "temperatura ambiente".

Ejemplo 21

Solución sólida $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{SO}_4\text{F}$

- 20 Se prepara un compuesto $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{SO}_4\text{F}$ a partir de LiF y de una solución sólida $\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{SO}_4$. H_2O como precursor.

Preparación del precursor

- 25 Se ha disuelto 1-y mol de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e y mol $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 2 ml de agua previamente desgasificada para evitar la oxidación de Fe(II) , después añadieron 20 ml de etanol. El polvo que se formó por precipitación durante la adición del etanol se ha recuperado por centrifugación, se lavó 2 veces con 20 ml de etanol, y después se calentó a 200°C a vacío durante 1 hora.

Se preparan varias muestras, haciendo variar el valor de y.

Las muestras se analizan por difracción de los rayos X. El difractograma de la muestra "y=0,5" obtenido se representa en la figura 28. Éste muestra que se trata de la solución sólida $\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cuyos parámetros de malla son los siguientes:

- 30 Triclínico; grupo de espacio: P-1(2)
 $a = 5,2069 \text{ \AA}$, $b = 5,2056 \text{ \AA}$, $c = 7,6725 \text{ \AA}$,
 $\alpha = 107,7196^\circ$, $\beta = 107,4498^\circ$, $\gamma = 93,08^\circ$
 $V = 186,56 \text{ \AA}^3$.

Preparación de la solución sólida $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{SO}_4\text{F}$

- 35 La síntesis se realiza por vía ionotermal en una autoclave a 270°C , para diversas muestras de precursores.

- 40 En una autoclave que contiene 3 ml de bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio (EMI-TFSI), se ha introducido una mezcla de 0,85 g de $\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y 0,149 g de LiF (relación molar 1/1,14) preparada en un mortero, se ha sometido la mezcla a una agitación magnética durante 20 minutos a temperatura ambiente, se ha detenido la agitación, después se han añadido 2 ml de líquido iónico (EMI-TFSI), y se ha mantenido la mezcla sin agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. Después del cierre de la autoclave bajo argón, el conjunto se ha introducido en un horno a 200°C , la temperatura del horno se ha incrementado 10°C cada 20 minutos hasta 270°C , manteniendo este valor durante 48 horas, y después se dejó enfriar lentamente.

El polvo que se formó durante este tratamiento térmico se ha separado del líquido iónico por centrifugación, se lavó 3 veces con 10 ml de diclorometano, y después se secó en estufa a 60°C .

- 45 La difracción de los rayos X muestra la formación de solución sólida $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{SO}_4\text{F}$ a los valores bajos de y (en particular para y < 0,1) y la formación de fases mixtas para los valores más elevados de y (en particular para y > 0,25).

Ejemplo 22Preparación de FeSO_4F

5 El compuesto se preparó mediante deslitiación química con NO_2OF_4 en acetonitrilo a temperatura ambiente. El espectro de difracción de los rayos X representado en la figura 29 muestra que el compuesto se cristaliza en una malla cuyos parámetros son:

Triclínico, grupo de espacio: P-1(2)

 $A = 5,0682 \text{ \AA}$, $b = 5,0649 \text{ \AA}$, $c = 7,255 \text{ \AA}$ $\alpha = 69,36^\circ$, $\beta = 68,80^\circ$, $\gamma = 88,16^\circ$ $V = 161,52 \text{ \AA}^3$.**10 Ejemplo 23**

Ensayos electroquímicos

15 Unas muestras del compuesto LiFeSO_4F , preparadas según el ejemplo 16, se ensayaron como material de electrodo positivo en una célula Swagelok en la que el electrodo es una lámina de litio, estando los dos electrodos separados por un separador de polipropileno empapado por una solución 1M de LiPF_6 en una mezcla de carbonato de etileno/carbonato de dimetilo EC-DMC 1/1. Para la elaboración de un electrodo positivo, se han mezclado 80 mg de LiFeSO_4F (en forma de partículas que tienen un diámetro medio de $1 \mu\text{m}$) y 20 mg de carbono por trituración mecánica en una trituradora SPEX 1800 durante 15 minutos. Se aplicó sobre un colector de corriente de aluminio una cantidad de mezcla correspondiente a $8 \text{ mg de LiFeSO}_4\text{F por cm}^2$.

20 En la figura 30, la curva principal representa la variación del potencial en función del grado de inserción del litio, durante el ciclado de la célula a un régimen de C/10, y el inserto representa la evolución de la capacidad de una célula durante la sucesión de ciclos a un régimen de C/10, siendo N el número de ciclos.

La figura 31 representa la variación del potencial en función del grado de inserción de litio, durante el ciclado de la célula a un régimen de C/2.

La figura 32 representa la variación de la capacidad de una célula en función del régimen de ciclado R.

25 Parece así que la capacidad sigue al 90% a un régimen de 0,5C, y al 67% a un régimen de C/10.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un óxido inorgánico de fórmula (I) $A_aM_m(YO_4)_yZ_z$ en la que:

- A representa al menos un elemento seleccionado entre los metales alcalinos, los metales alcalinotérreos, un elemento dopante y una laguna;

5 - M representa ($T_{1-t}T'_t$), representando T uno o varios metales de transición y representando T' al menos un elemento seleccionado entre Mg, Ca, Al, y las tierras raras, $0 \leq t < 1$;

- Y representa al menos un elemento seleccionado entre S, Se, P, As, Si, Ge y Al;

- Z representa al menos un elemento seleccionado entre F, O o OH;

10 - a, m, y e z son los coeficientes estequiométricos y son unos números reales nulos o positivos, con las condiciones siguientes:

* a, m, t, y y z son tales que se respeta la neutralidad eléctrica del óxido inorgánico de fórmula (I),

* $a \geq 0$; $m > 0$; $y > 0$

* $z \geq 0$;

15 a partir de precursores de los elementos que constituyen el óxido inorgánico de fórmula (I), estando dicho procedimiento caracterizado porque comprende las etapas siguientes:

i) la dispersión de dichos precursores en un líquido soporte que comprende uno o varios líquidos iónicos constituidos de un catión y de un anión cuyas cargas eléctricas se equilibran, para obtener una suspensión de dichos precursores en dicho líquido,

ii) el calentamiento de dicha suspensión a una temperatura de 25 a 380°C,

20 iii) la separación de dicho líquido iónico y del óxido inorgánico de fórmula (I) que procede de la reacción entre dichos precursores.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que los precursores alcalino o alcalinotérreos A se seleccionan entre las sales de aniones termolábiles, tales como los carbonatos, los hidrógeno-carbonatos, los hidróxidos, los peróxidos, los nitratos, las sales de ácidos orgánicos volátiles tales como los acetatos y los formiatos; las sales de ácidos descomponibles en caliente tales como los oxalatos, los malonatos y los citratos.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que dichos precursores se seleccionan entre Li_2CO_3 , $LiHCO_3$, $LiOH$, Li_2O_2 , $LiNO_3$, $LiCH_3CO_2$, $LiCHO_2$, $Li_2C_2O_4$, $Li_3C_6H_5O_7$, Na_2CO_3 , $NaOH$, Na_2O_2 , $NaNO_3$, $NaCH_3CO_2$, $NaCHO_2$, $Na_2C_2O_4$, $Na_3C_6H_5O_7$, K_2CO_3 , KOH , K_2O_2 , KO_2KNO_3 , KCH_3CO_2 , $KCHO_2$, $K_2C_2O_4$, $K_3C_6H_5O_7$ y sus hidratos.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que los precursores de un metal de transición M y de tierras raras se seleccionan entre las sales de ácidos inorgánicos volátiles, a saber los nitratos y los carbonatos, las sales de ácidos orgánicos volátiles, a saber los acetatos y los formiatos, las sales de ácidos descomponibles en caliente a saber los oxalatos, los malonatos y los citratos, y las sales de ácidos inorgánicos a saber los sulfatos, los cloruros y los bromuros.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los precursores de los oxianiones YO_4 se seleccionan entre los ácidos correspondientes tales como H_2SO_4 , H_3PO_4 ; las sales de amonio, de amina, de imidazol o de piridina termolábiles tales como por ejemplo NH_4HSO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, NH_4HSeO_4 , $(NH_4)_2SeO_4$, $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, $NH_4H_2AsO_4$ y $(NH_4)_2HASO_4$; los derivados del silicio o del germanio en forma de SiO_2 o GeO_2 nanométricos; los derivados de tetraalcoxilanos o de germanos tales como $(R^3O)_4Si$ y $(R^3O)_4Ge$ o los polímeros $-Si[OR_3]_2-I]_p$ (con $0 \leq p \leq 10^4$) y en los que R_3 representa un grupo alquilo o alquiloalquilo que tiene preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que los precursores de los oxianiones se seleccionan entre $AHSO_4$, A_2SO_4 , $AHSeO_4$, A_2SeO_4 , AH_2PO_4 , A_2HPO_4 , A_3PO_4 , AH_2AsO_4 , A_2HASO_4 , A_3AsO_4 , A_4SiO_4 , A_4GeO_4 , A_2SiO_3 , A_2GeO_3 y $M_2Si_5O_{13}$ en los que A representa un metal alcalino o alcalinotérreo.

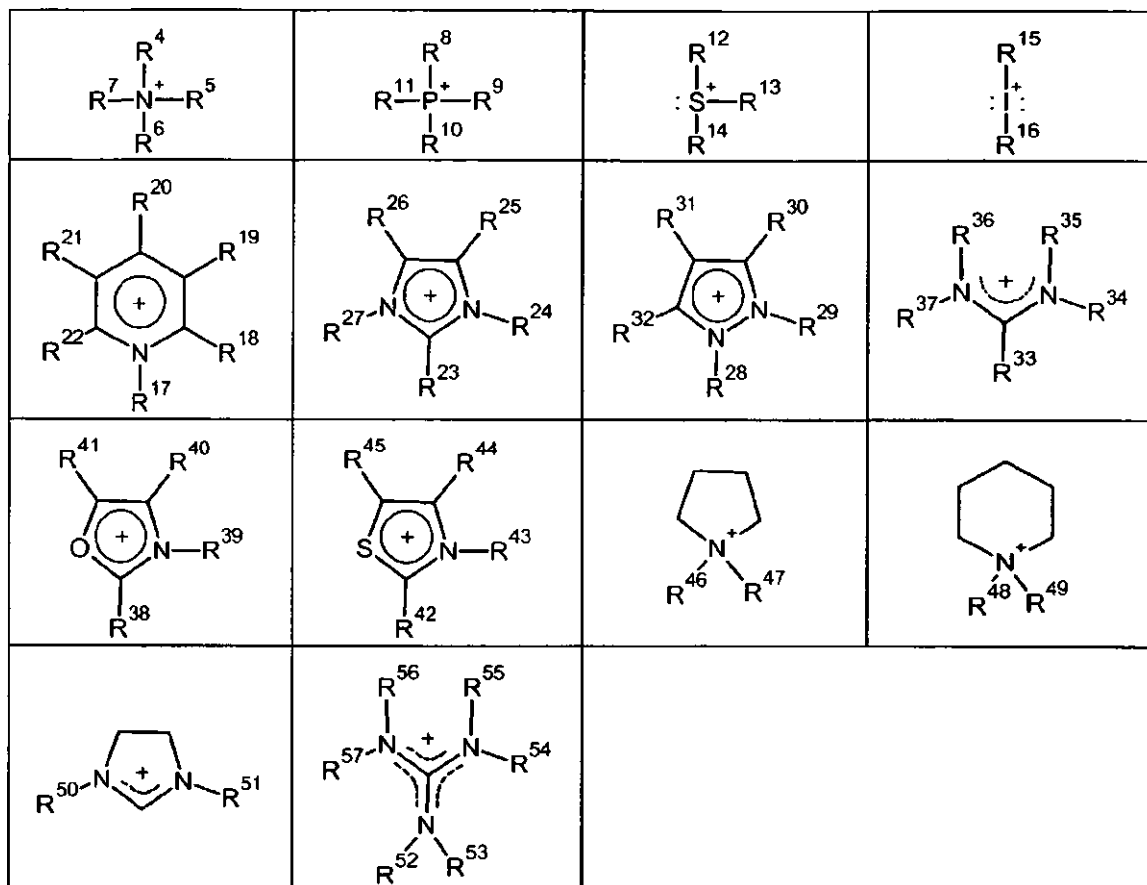
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que los precursores de los oxianiones se seleccionan entre $LiHSO_4$, Li_2SO_4 , LiH_2PO_4 , Li_3PO_4 , Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 , $Li_2Si_5O_{13}$.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la cantidad de precursores presente dentro del líquido iónico durante la etapa i) es del 0,01% al 85% en masa.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los óxidos de fórmula (I) se seleccionan entre los fosfatos $A_aM_mPO_4$, los fluorofosfatos $A_aM_mPO_4F$ o MPO_4F , los fluorosulfatos $A_aM_mSO_4F$, los

silicatos de estructura olivina $Fe_{2-x}Mn_xMg_wSiO_4$, ($0 \leq x, w \leq 2$), y los silicatos mixtos con el litio $Li_2Fe_{1-x}Mn_xMg_wSiO_4$ ($0 \leq x', w' \leq 1$), los sulfatos, unos silicofosfatos, los fosfosulfatos, los silicosulfatos, los fosfosilicofosfatos.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los cationes del líquido iónico se seleccionan entre los cationes de fórmulas siguientes:



en las que:

- los radicales R^4 - R^{17} , R^{27} , R^{24} , R^{28} , R^{29} , R^{37} , R^{34} , R^{39} , R^{43} y R^{46} a R^{57} , independientemente los unos de los otros, representan un radical alquilo de C_1 - C_{24} , arilalquilo de C_1 - C_{24} o alquil-arilo (C_1 - C_{24}).

10 - los radicales R^{18} a R^{22} , R^{23} , R^{25} , R^{26} , R^{30} a R^{33} , R^{35} , R^{36} , R^{38} , R^{40} a R^{42} , R^{44} y R^{45} representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1 - C_{24} , arilo, oxaalquilo de C_1 - C_{24} o un radical $[(CH)_mQ]$ en el que Q representa OH, CN, $C(=O)OR^{58}$, $C(=O)NR^{59}R^{60}$, $NR^{61}R^{62}$, o bien un radical 1-imidazoilo, 3-imidazoilo o 4-imidazoilo, y m es un número entero positivo comprendido entre 0 y 12 inclusive;

- los radicales R^8 a R^{16} pueden también designar un radical alquil-arilo (C_1 - C_{20}) o un grupo $NR^{63}R^{64}$,

15 - R^{58} a R^{64} , independientemente los unos de los otros, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de C_1 - C_{20} , arilo o oxaalquilo de C_1 - C_{20} .

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los aniones de los líquidos se seleccionan entre: Cl, Br, I, RSO_3^- , $ROSO_3^-$, $[RPO_2]^-$, $[R(O)PO_2]^-$, $[(RO)_2PO_2]^-$, BF_4^- , $R_fBF_3^-$, PF_6^- , $R_fPF_5^-$, $(R_f)_2PF_4^-$, $(R_f)_3PF_3^-$, $R_fCO_2^-$, $R_fSO_3^-$, $[(R_fSO_2)_2N]^-$, $[(R_fSO_2)_2CH]^-$, $[(R_fSO_2)_2C(CN)]^-$, $[R_fSO_2C(CN)_2]^-$, $[(R_fSO_2)_3C]^-$, $N(CN)_2^-$, $C(CN)_3^-$, $[(C_2O_4)_2B]^-$ en los que:

- R y R', idénticos o diferentes, representan un radical alquilo de C_1 - C_{24} , arilo o alquil-arilo (C_1 - C_{24}),

- R_f es un radical fluorado seleccionado entre C_nF_{2n+1} en el que $0 \leq n \leq 8$, CF_3OCF_2 , HCF_2CF_2 y C_6F_5 .

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el líquido iónico contiene uno o varios precursores de carbono seleccionado entre los hidratos de carbono simples tales como los azúcares y los hidratos de carbono polimerizados tales como el almidón y la celulosa.

13. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por que la etapa de calentamiento ii) continúa hasta más allá de 380°C.

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa ii) de calentamiento se efectúa bajo atmósfera inerte, a presión atmosférica.

5 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la duración de la etapa ii) de calentamiento varía de 10 minutos a 200 horas.

FIG. 1

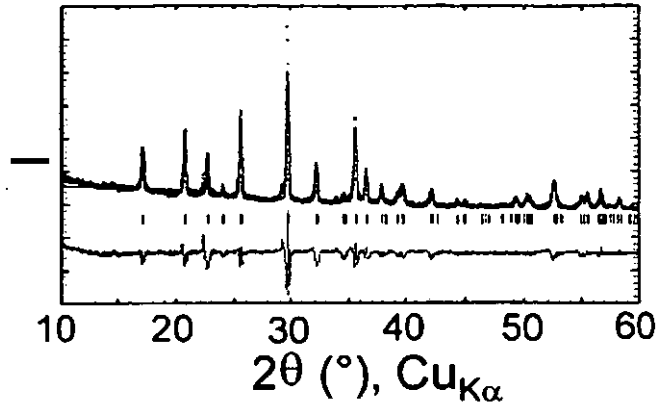


FIG. 2

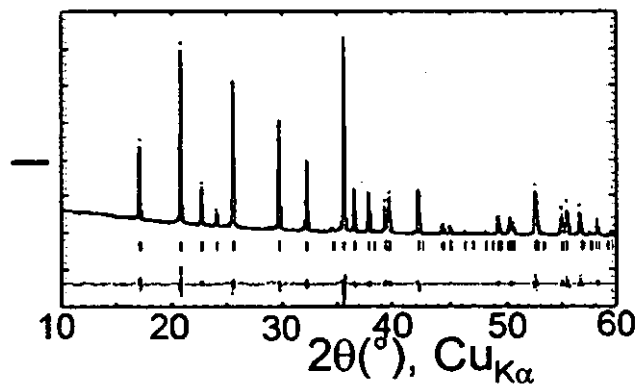


FIG. 3

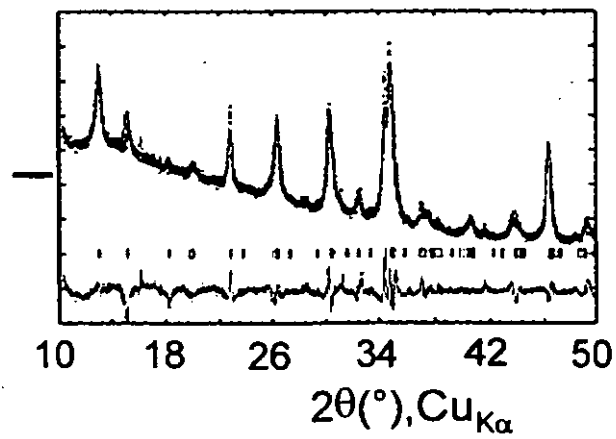


FIG. 4

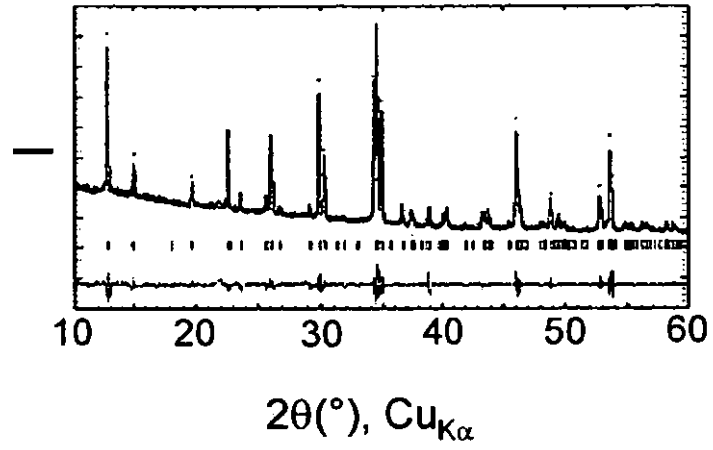


FIG. 5

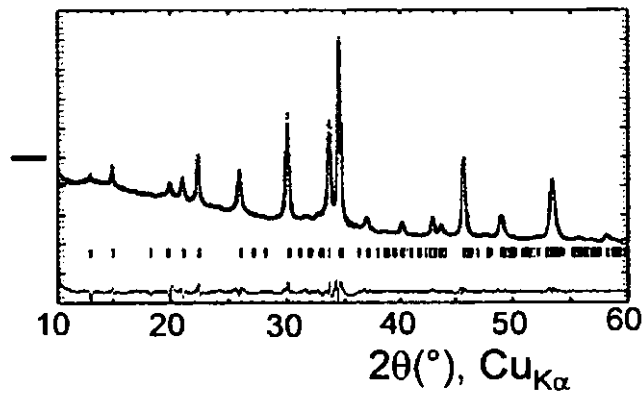


FIG. 6

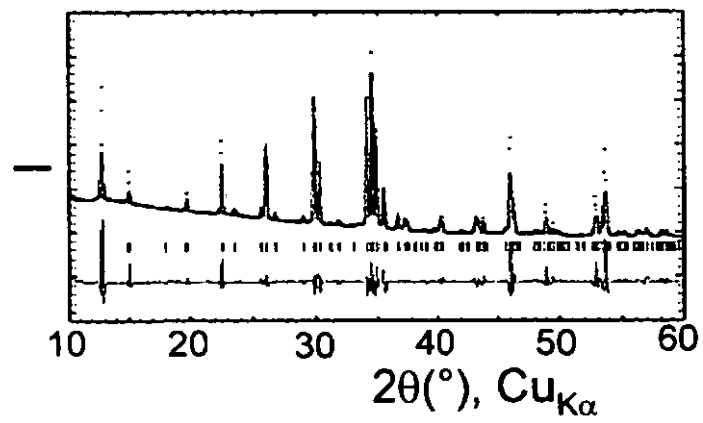


FIG. 7

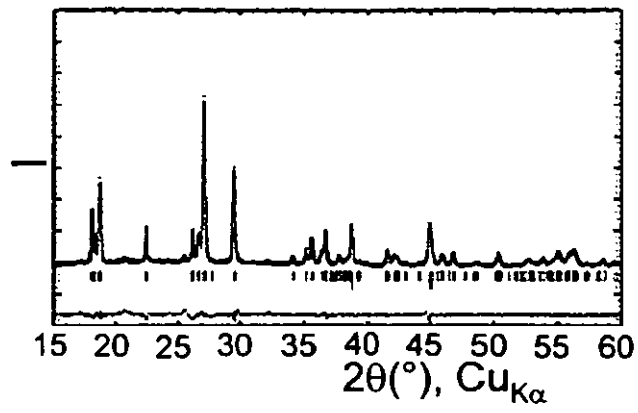


FIG. 8

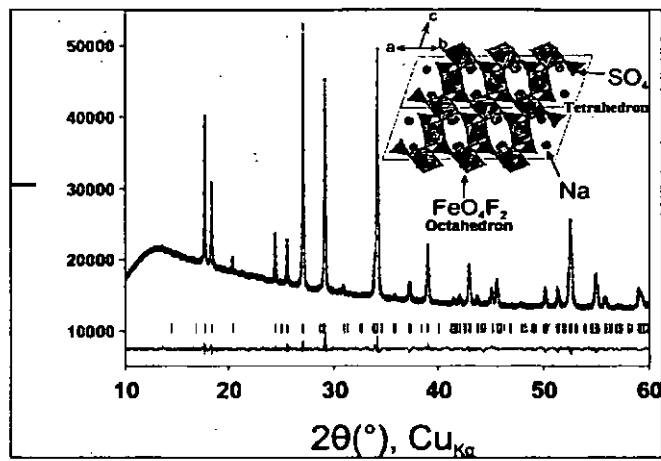


FIG. 9

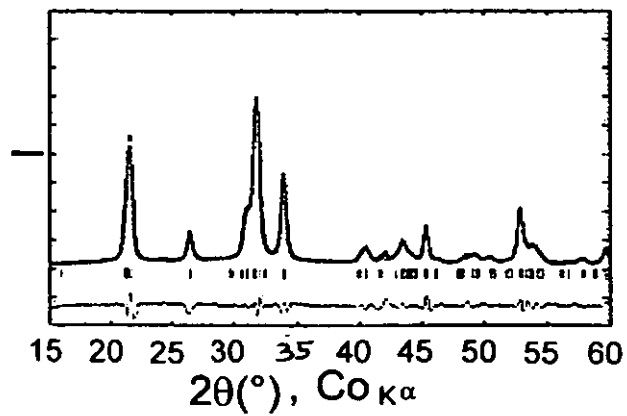


Fig. 10a

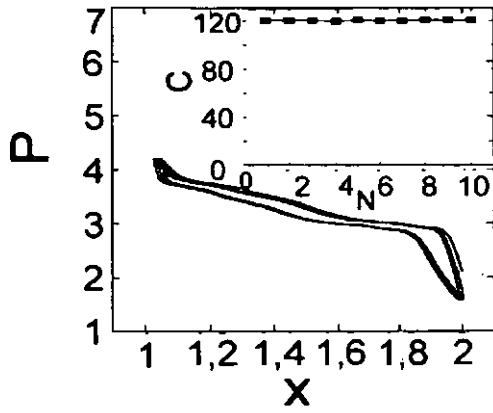


Fig. 10b

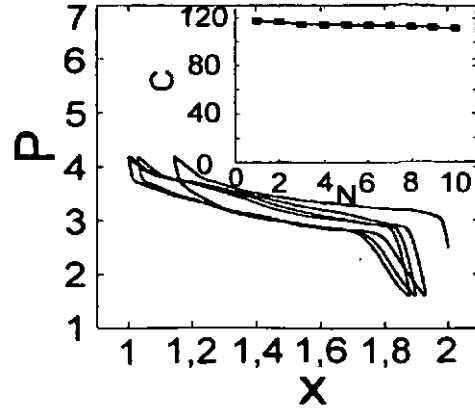


Fig.11a

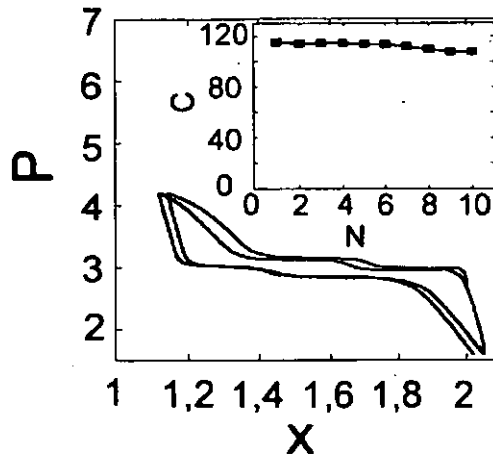


Fig 11b

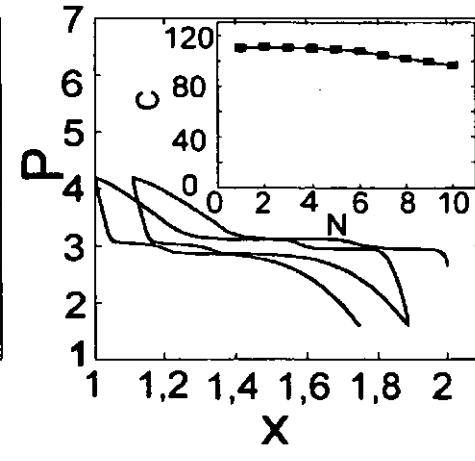


FIG. 12

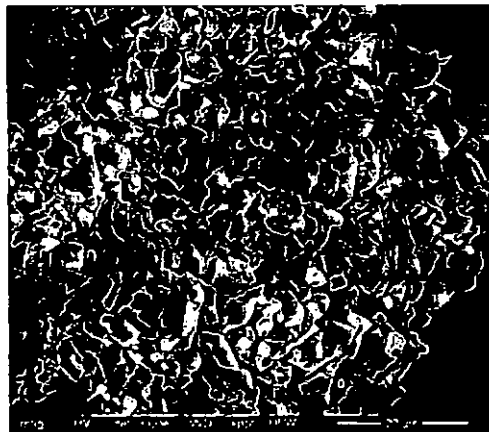


Fig. 13a

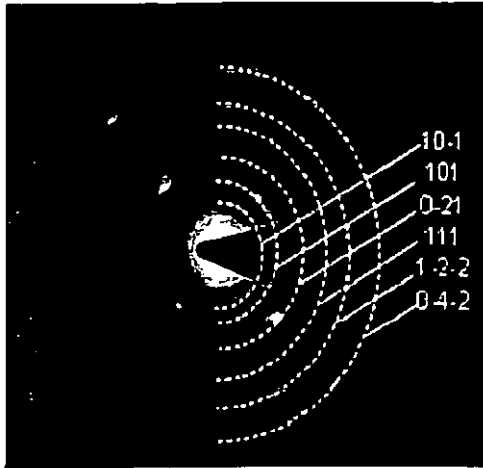
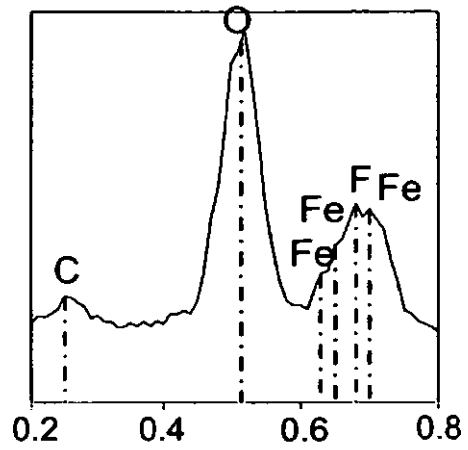


Fig. 13b



(keV)

E

FIG. 14

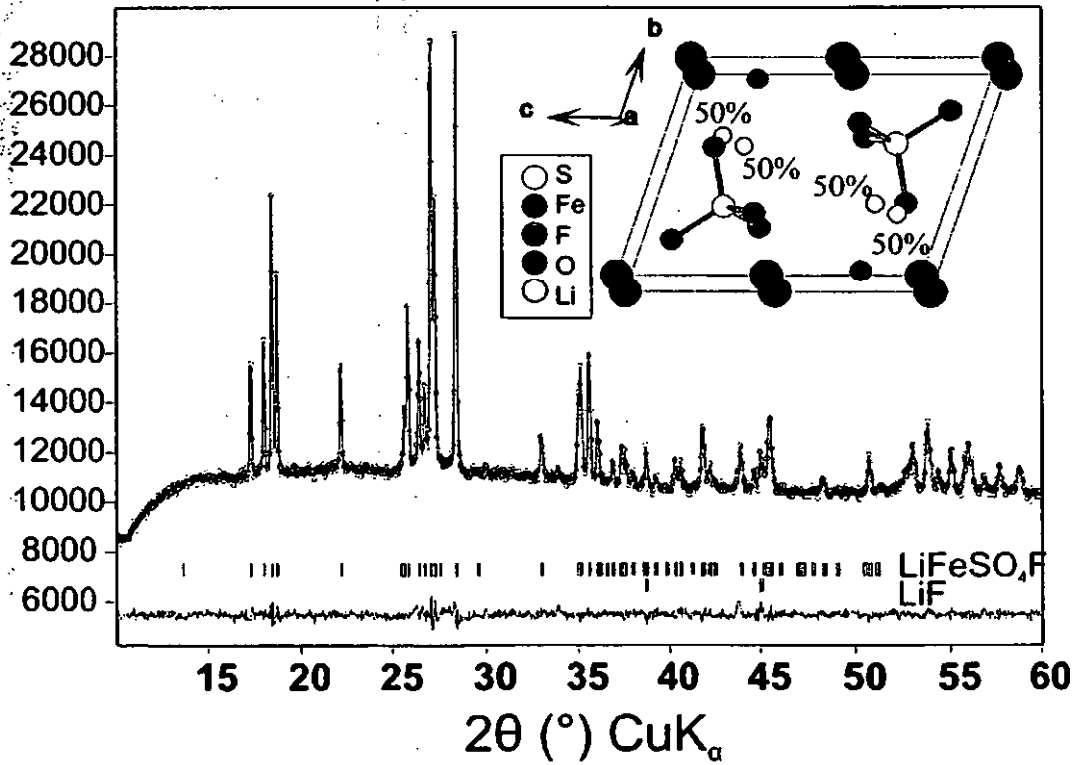


FIG. 15

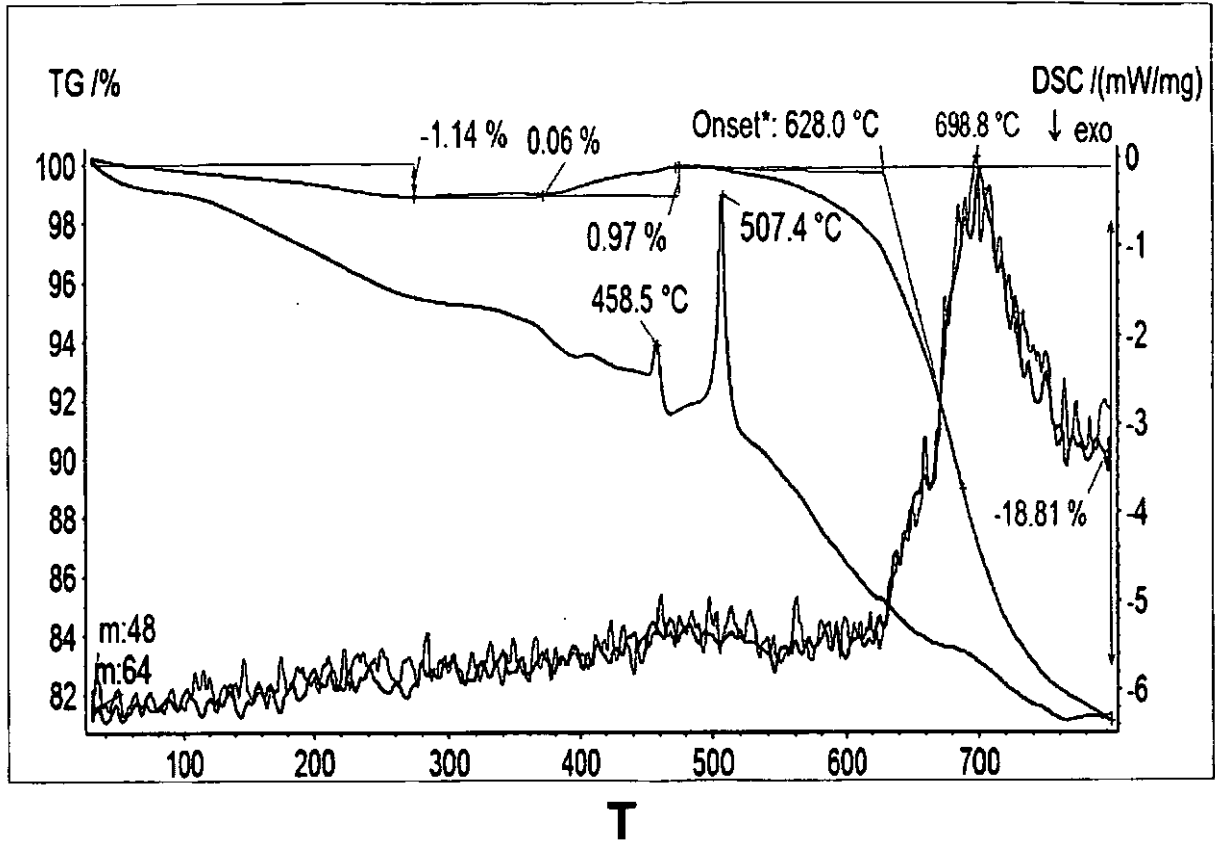


FIG. 16

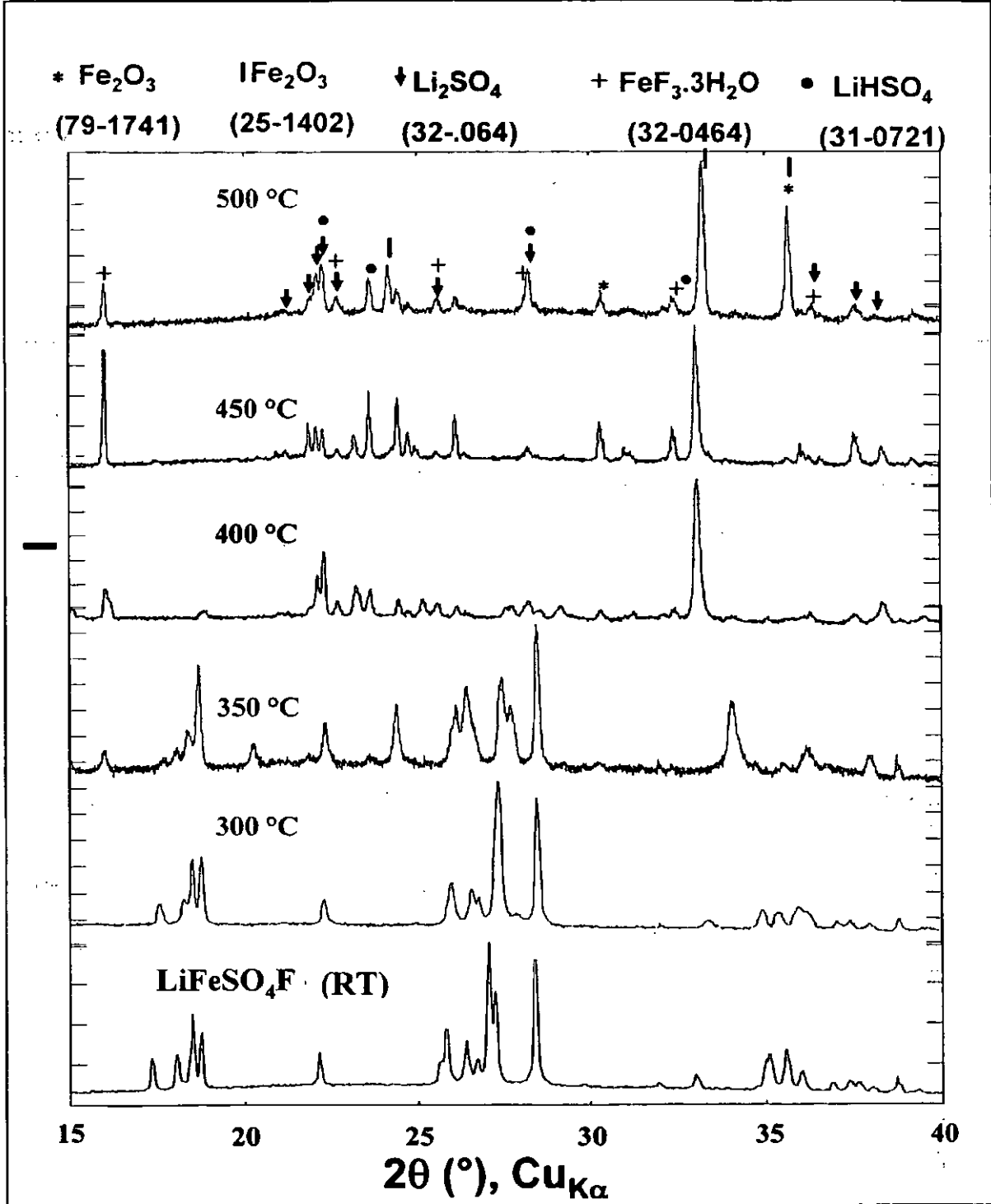


FIG. 17

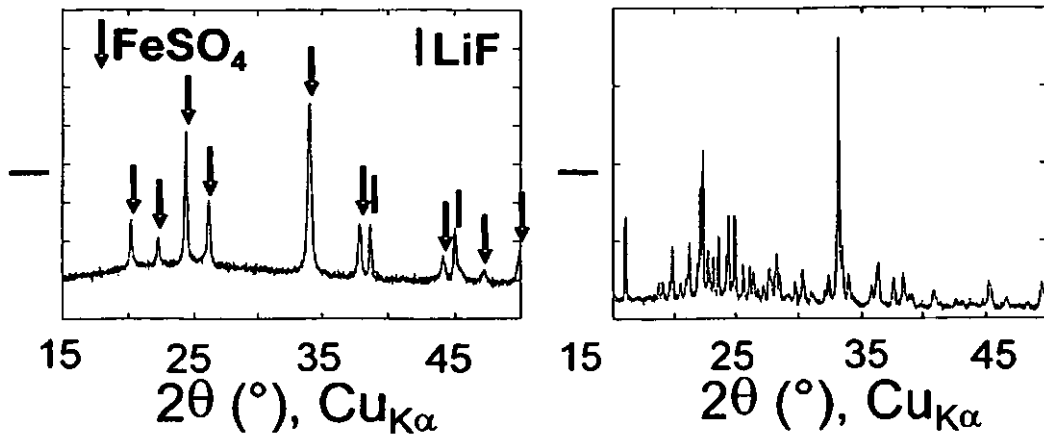


FIG. 18

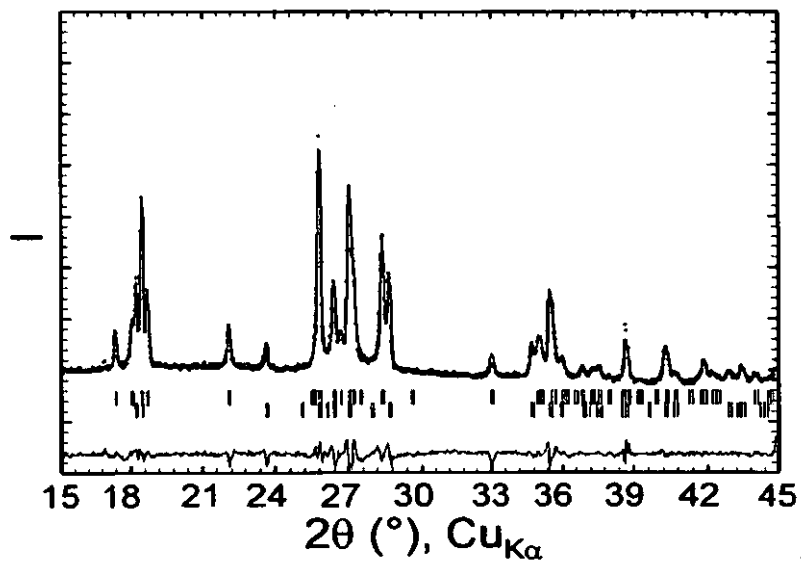


FIG. 19

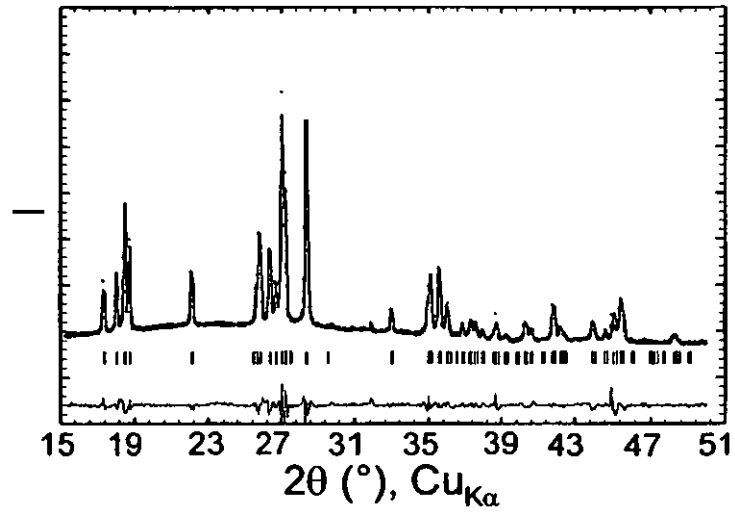


Fig. 20

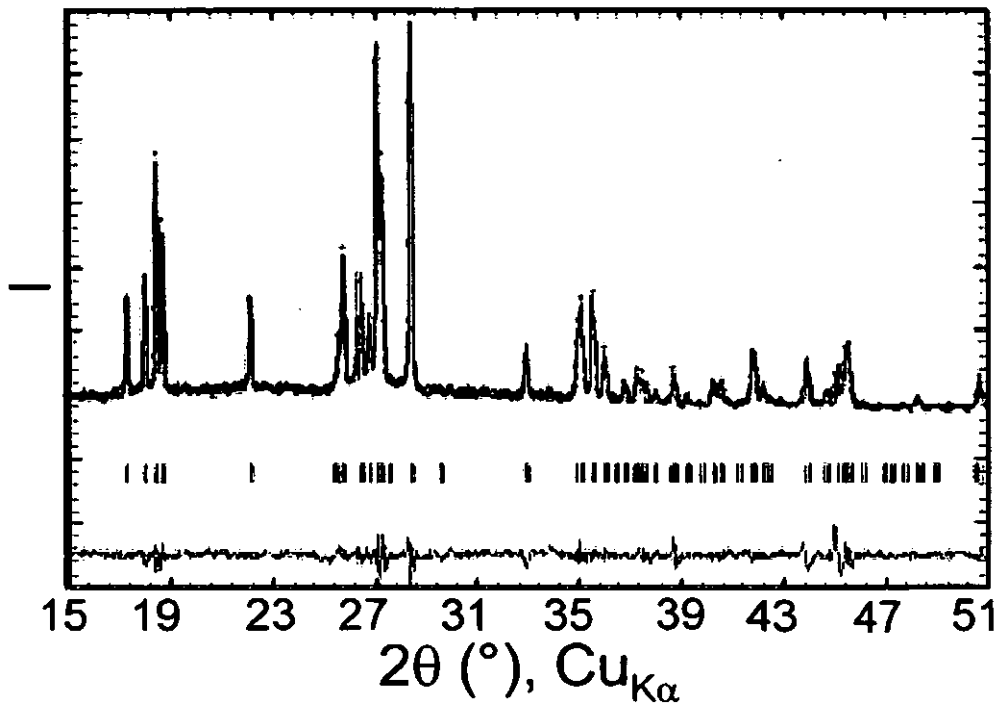


Fig. 21

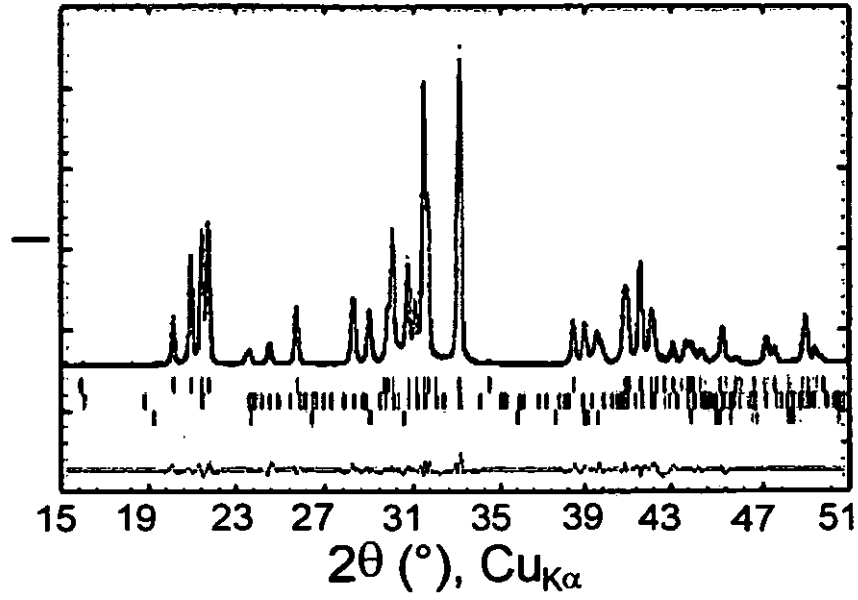


fig. 22

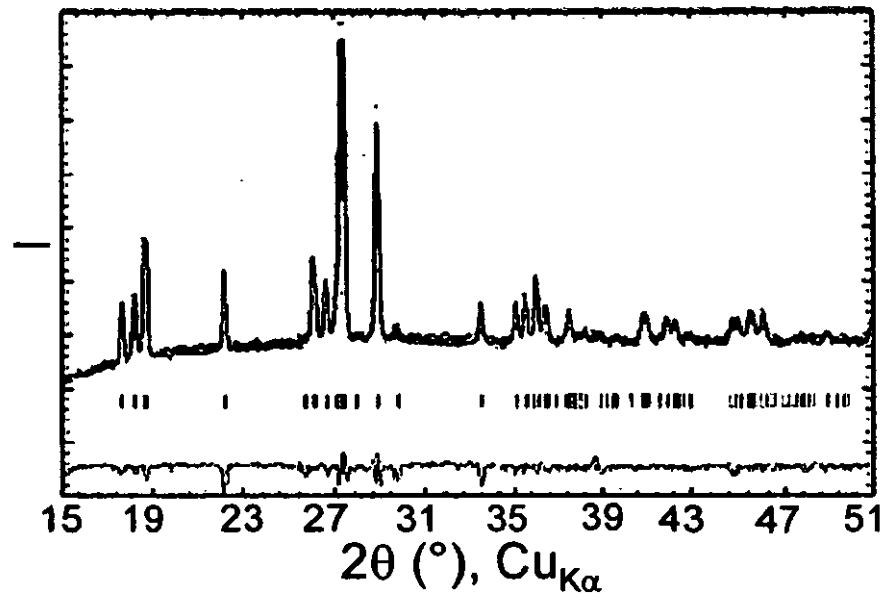


FIG. 23

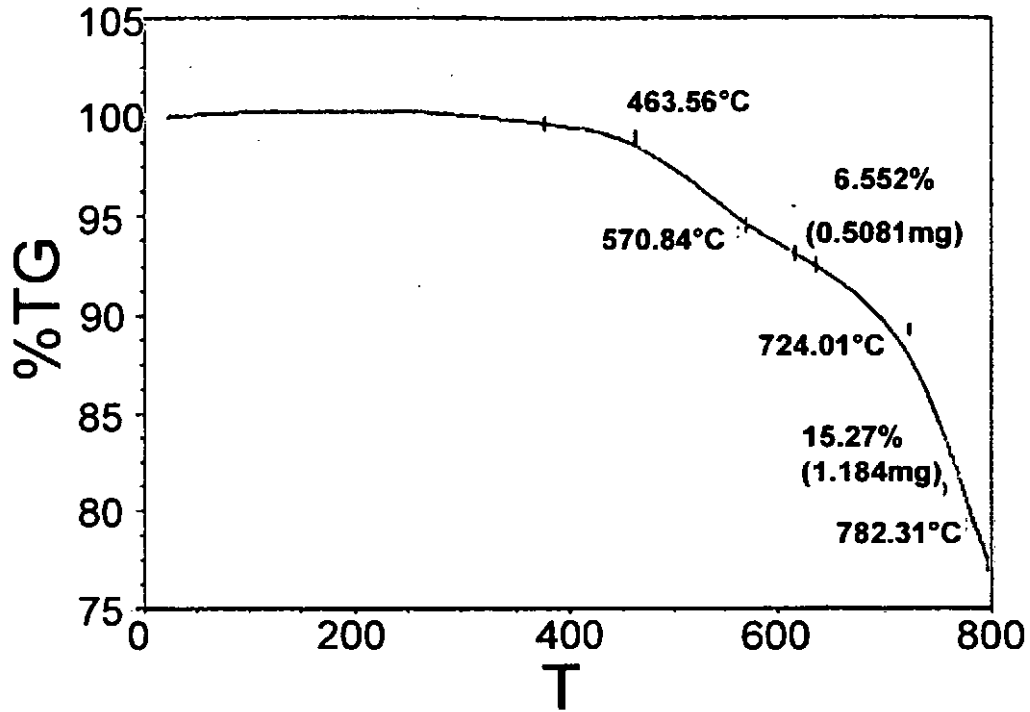


FIG. 24

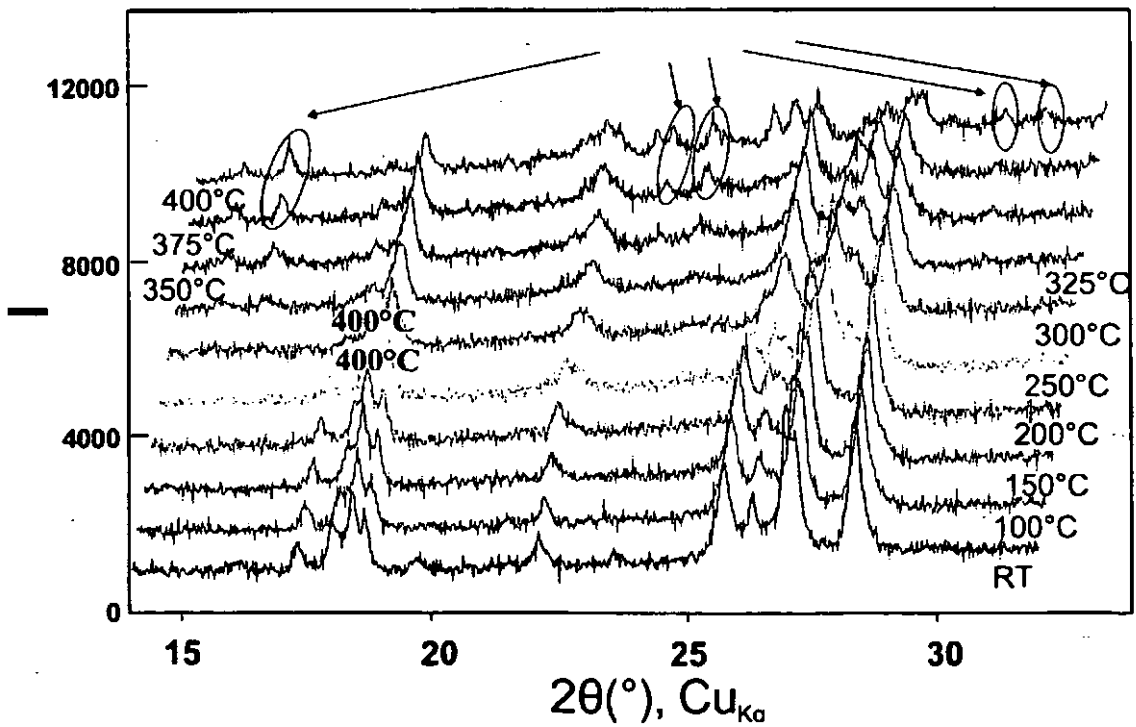


Fig. 25

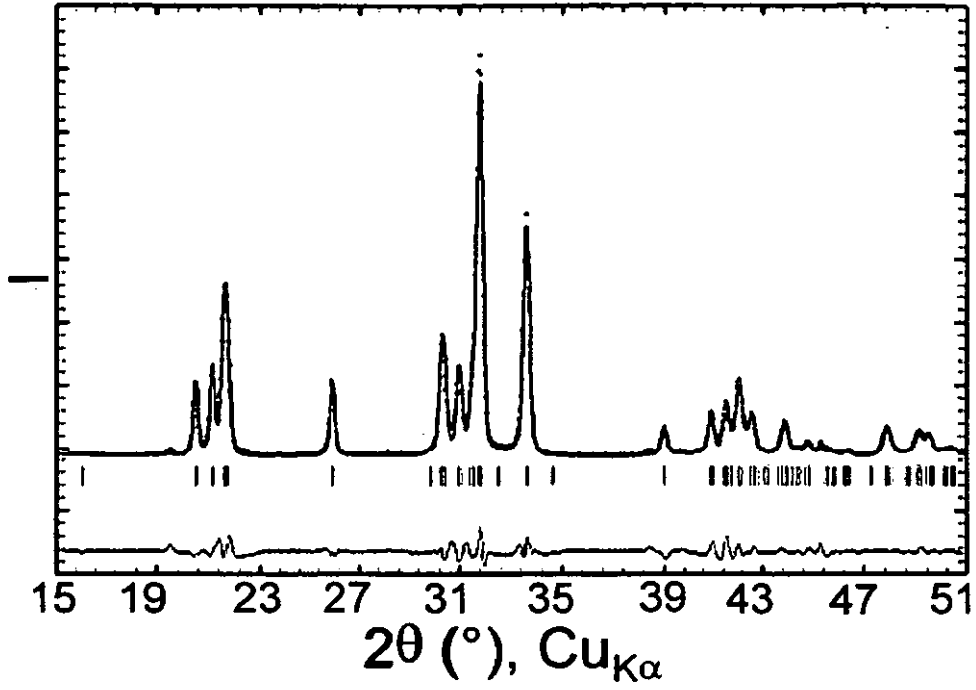


Fig. 26

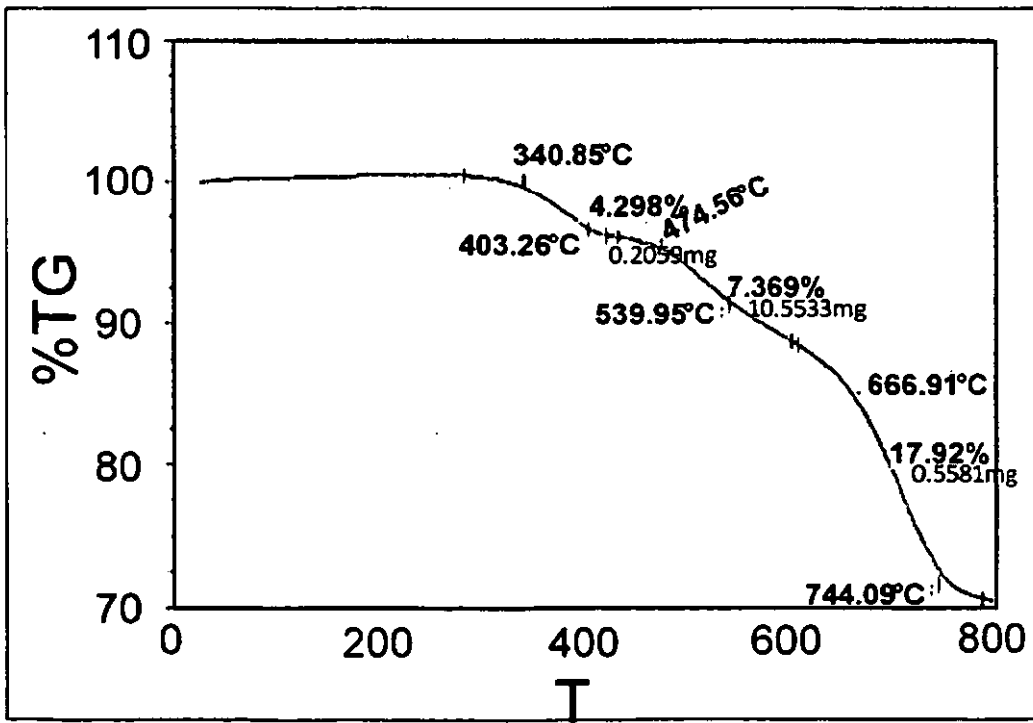


fig. 27

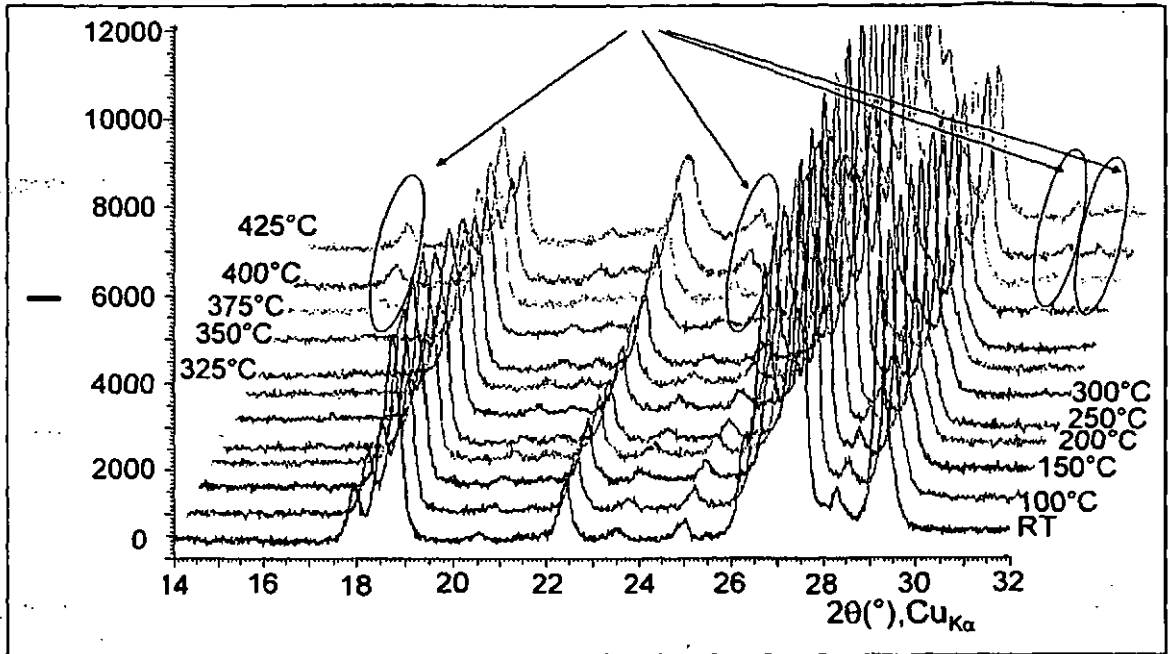


FIG. 28

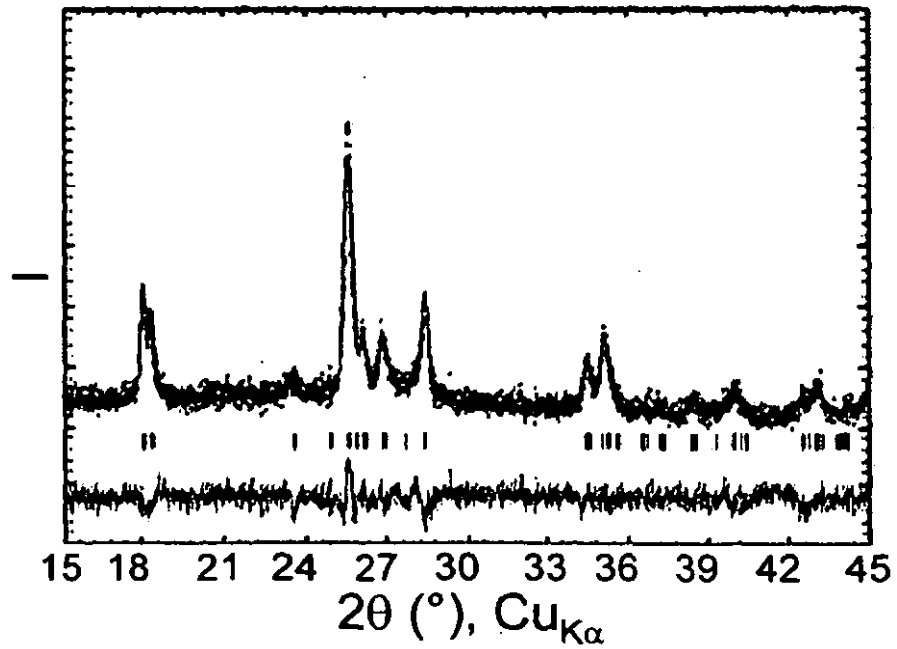


FIG. 29

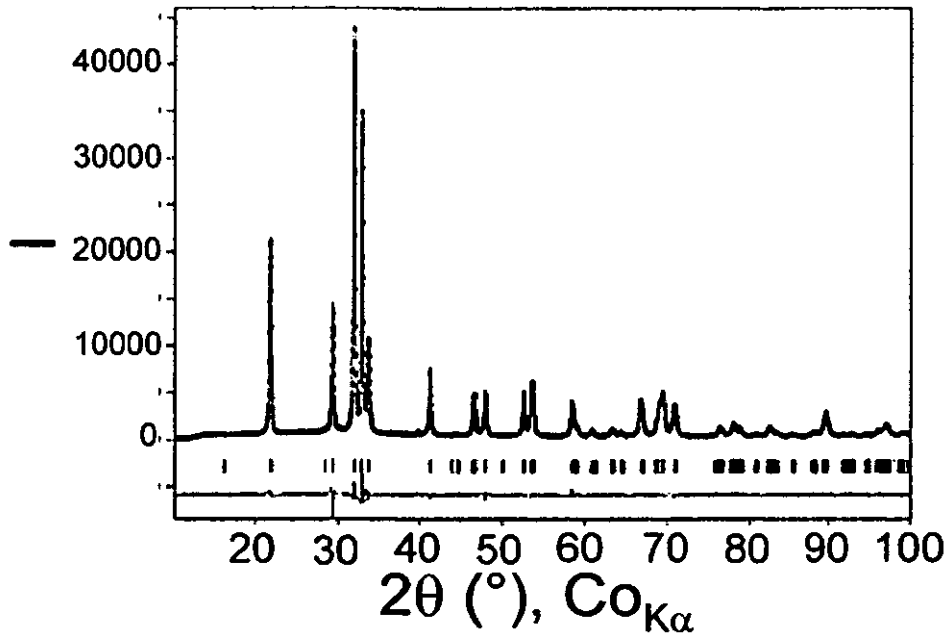


FIG. 30

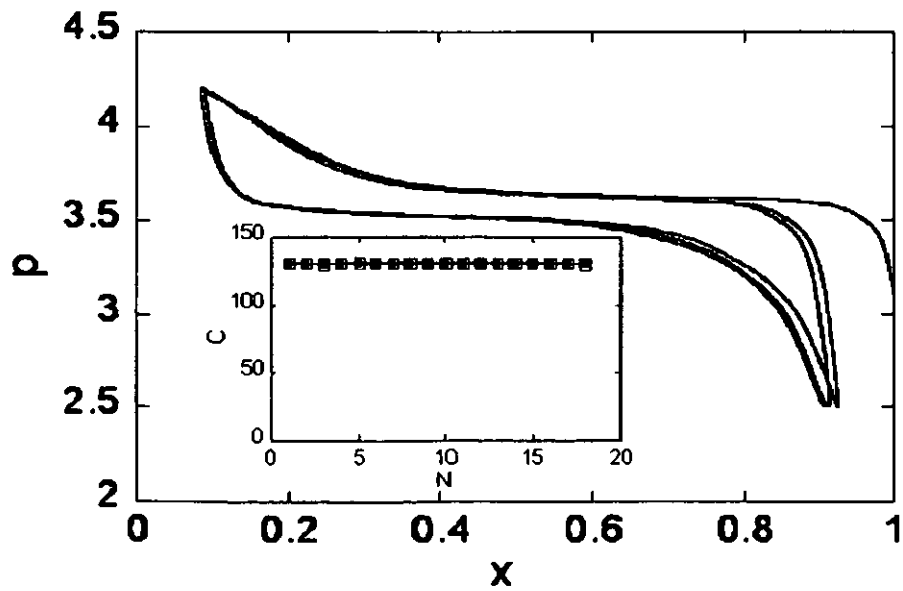


FIG. 31

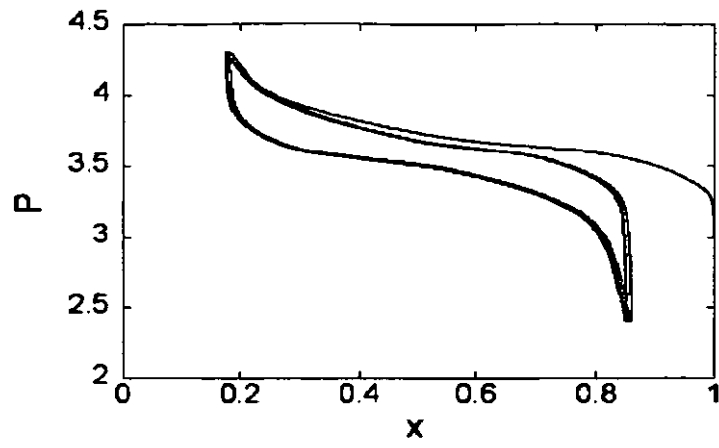


FIG. 32

