

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 464 542**

51 Int. Cl.:

C01G 49/00 (2006.01)

C01G 49/14 (2006.01)

C01G 51/00 (2006.01)

C01G 51/10 (2006.01)

C01G 3/00 (2006.01)

C01G 53/10 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2011 E 11725150 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2014 EP 2571814**

54 Título: **Procedimiento de preparación de fluorosulfatos de metal alcalino y de metal de transición**

30 Prioridad:

17.05.2010 FR 1053788

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

03.06.2014

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (100.0%)**

**3, rue Michel-Ange
75016 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**TARASCON, JEAN-MARIE;
ATI, MOHAMED;
ARMAND, MICHEL y
RECHAM, NADIR**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 464 542 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 preparación de fluorosulfatos de metal alcalino y de metal de transición

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un material fluorado utilizable como materia activa de electrodo, así como al material obtenido.

5 Técnica anterior

Se conocen las baterías de litio que utilizan un compuesto de inserción de iones de litio como base de funcionamiento del electrodo positivo.

10 Entre los compuestos de inserción conocidos, se pueden citar en particular los óxidos de litio y de metal de transición, tal como por ejemplo Li_xCoO_2 , $0,4 \leq x \leq 1$ que se utiliza puro o en solución sólida con níquel, manganeso y aluminio. Los principales obstáculos para la generalización de este tipo de electroquímica son la rareza del cobalto y el potencial demasiado positivo de los óxidos de transición con, como consecuencia, unos problemas de seguridad para la batería.

15 Se pueden citar igualmente los compuestos $\text{Li}_x\text{T}^{\text{M}}\text{XO}_4$ en los que T^{M} representa al menos un metal seleccionado entre Fe, Mn y Co, eventualmente sustituido parcialmente con uno o varios elementos que tienen una valencia comprendida entre 1 y 5. Estos compuestos intercambian sólo el litio, y presentan sólo una conductividad electrónica e iónica muy baja. Estas desventajas pueden ser superadas por la utilización de partículas muy finas (tales como unas nanopartículas) y por el depósito de un revestimiento de carbono por pirólisis de compuestos orgánicos. Los inconvenientes asociados a la utilización de nanopartículas son una compacidad baja, que se traduce por una pérdida de energía específica, y este problema está aún más agravado por el depósito de carbono. Además, el depósito de carbono se efectúa a alta temperatura, en condiciones reductoras. En la práctica, es difícil utilizar unos elementos con grado de oxidación superior a 2, ya que son reducidos. Este es el caso para Fe^{III} , Mn^{III} , Cr^{III} , V^{III} , V^{IV} , que son unos dopantes interesantes para aumentar la conductividad iónica o electrónica.

25 Se han propuesto otros compuestos, en particular unos compuestos que responden a la fórmula general $\text{A}_a\text{M}_b(\text{SO}_4)_c\text{Z}_d$ en la que A representa al menos un metal alcalino, Z representa al menos un elemento seleccionado entre F y OH, y M representa al menos un catión de metal divalente o trivalente. Estos compuestos comprenden en particular los fluorosulfatos. L. Sebastian, *et al.*, [J. Mater. Chem. 2002, 374-377] describen la preparación de LiMgSO_4F por vía cerámica. Además, el documento US-2005/0163699 describe la preparación por vía cerámica de compuestos fluorosulfato de litio y de M en los que M es Ni, Fe, Co, Mn, (MnMg), (FeZn), o (FeCo). Estos compuestos son preparados por vía cerámica a partir de LiF precursor de Li y del sulfato del elemento o de los elementos M. Entre estos compuestos, los más interesantes son los que contienen Fe, ya que además de su coste relativamente bajo, son susceptibles, en base a consideraciones estructurales y químicas (en particular la iono-covalencia de las uniones), de presentar unas propiedades electroquímicas interesantes en un intervalo de potencial deseable para garantizar una utilización fiable para unas aplicaciones de gran volumen. Por razones de efecto inductivo, los sulfatos presentan, de manera general, unos potenciales más elevados que los fosfatos, sea cual sea su estructura. Unos ejemplos de preparación de compuestos que contienen diversos elementos metálicos están descritos en el documento US-2005/0163699 antes citado. Así, el ejemplo 2 describe la preparación de un compuesto LiFeSO_4F mediante un método cerámico a 600°C que da un compuesto no homogéneo, y después a 500°C con obtención de un compuesto rojo negro, o también a 400°C en el aire con obtención de un compuesto rojo. Este método es susceptible de permitir la reducción del grupo SO_4^{2-} por Fe^{2+} en ausencia de oxígeno según $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Fe}^{2+} \Rightarrow \text{SO}_2 + \text{O}^{2-} + 2\text{Fe}^{3+}$. El color rojo constatado en los compuestos a las diferentes temperaturas se debe a la asociación $\text{O}^{2-}/\text{Fe}^{3+}$ en una malla cristalina, por ejemplo en forma del óxido Fe_2O_3 . Por otra parte, se conoce que los compuestos de Fe^{II} se oxidan en el aire a partir de 200°C dando un Fe^{III} , y la preparación del ejemplo 2 a 400°C al aire lo confirma. Los compuestos que contienen hierro que son preparados por vía cerámica a partir de LiF y de sulfato de hierro según el documento US-2005/0163699 no están por lo tanto constituidos por LiFeSO_4F . Asimismo, parece que los compuestos en los que M es Co o Ni no son estables a las temperaturas utilizadas durante la preparación recomendada por vía cerámica. Por lo tanto no es plausible que los compuestos descritos en el documento US-2005/0163699 hayan sido realmente obtenidos.

Los procedimientos de preparación de compuestos fluorosulfato de metal alcalino y de metal de transición por vía cerámica son generalmente poco costosos, pero tienen una cinética muy lenta.

50 El documento FR-2 937 970 describe la preparación de sulfatos de litio y de metal de transición, a partir de sulfato de metal de transición hidratado y de fluoruro de litio, utilizando como soporte de reacción un líquido iónico hidrófobo. Los procedimientos en los que los precursores del fluorosulfato están en solución o en suspensión en un medio líquido iónico tienen una cinética más rápida, permiten controlar la estructura cristalográfica de los compuestos obtenidos, ya que dicho líquido iónico tiene como efecto encapsular la molécula de sulfato hidratado utilizado como precursor del anión sulfato y de Fe. Sin embargo, la utilización de un líquido iónico hace el procedimiento costoso debido al coste de los líquidos iónicos, y poco práctico debido al hecho de que el soporte es líquido.

La presente invención

El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento que permita producir de manera fiable, rápida y económica, un fluorofosfato de metal alcalino y de metal de transición, particularmente útil como material de electrodo en una batería electroquímica que funciona por intercambio de iones alcalinos.

5 Definición general de la invención

El procedimiento de la presente invención se destina a producir un material constituido por unas partículas de un compuesto que tiene una estructura de tipo Tavorita y que responde a la fórmula $(A_{1-a}A'_a)_x(Z_{1-b}Z'_b)_z(SO_4)_sF_f(I)$ en la que: A representa Li o Na; A' representa una laguna o al menos un elemento dopante; Z representa al menos un elemento 3d seleccionado entre Fe, Co, y Ni; Z' representa una laguna o al menos un elemento dopante; los índices a, b, x, z, s y f se seleccionan a fin de asegurar la electroneutralidad del compuesto, y $a \geq 0$, $b \geq 0$, $x \geq 0$, $z > 0$, $s > 0$, $f \geq 0$; y las cantidades respectivas a y b de dopante A y Z' son tales que se preserve la estructura de tipo Tavorita. El procedimiento comprende:

15 - una 1ª etapa que consiste en preparar una mezcla de precursores que contiene un sulfato hidratado, uno o más elementos Z, el fluoruro del o de los elementos A, un precursor del o de los elementos Z' cuando $a > 0$ y un precursor del o de los elementos A' cuando $b > 0$;

- una 2ª etapa que consiste en poner en contacto la mezcla obtenida durante la 1ª etapa, con un soporte sólido;

- una 3ª etapa que consiste en llevar la mezcla obtenida al final de la 2ª etapa a la temperatura de reacción de los precursores mezclados durante la 1ª etapa, y mantener dicha temperatura hasta el final de la reacción;

- una 4ª etapa que consiste en eliminar el soporte sólido;

20 caracterizándose dicho procedimiento por que el soporte sólido es un polímero sólido a temperatura ambiente, que tiene un punto de fusión inferior a la temperatura de reacción de los precursores y que es estable al menos hasta la temperatura de reacción de los precursores, siendo dicho polímero soluble en un disolvente orgánico aprótico no polar.

Descripción detallada

25 El polímero soporte de la reacción se selecciona preferentemente entre los polímeros que son estables a la temperatura de reacción durante un tiempo suficiente para permitir la reacción total que da una fase única. El disolvente se puede seleccionar entre los nitrilos (por ejemplo el acetonitrilo), las cetonas (por ejemplo la acetona), un cloroalcano que tiene de 1 a 6 átomos de carbono (por ejemplo el diclorometano), los alcoholes que tienen de 1 a 3 átomos de carbono, el acetato de etilo y el THF.

30 El polímero puede ser en particular un polietilenglicol (PEG), un polioxietileno (POE), un poliestireno (PS) o un poli(metacrilato de metilo) PMMA. Para cada caso particular de preparación, el polímero se selecciona en función de su campo de estabilidad, de su viscosidad y de su temperatura de fusión (que depende de su masa molar). Para unos rendimientos similares, se podrá utilizar un PEG que tiene una masa molecular más baja que la de un POE.

35 Cuando el polímero soporte de reacción es un polietilenglicol (PEG), este se puede seleccionar entre los PEG que tienen únicamente unos grupos OH terminales, los polietilenglicol dialquileter (PEGDAE) y los polietilenglicol monoalquileter (PGEMAE). Un PEGDAE de masa molecular elevada es más estable que un PEGDAE de masa molecular más baja, y un PEGDAE es más estable que un polietilenglicol monoalquileter (PGEMAE) de masa molecular equivalente. Por ejemplo, un polietilenglicol dimetiléter (PEGDME) de masa molar de 2000 es estable a 295°C durante al menos 24 horas, al contrario que un PEGDME que tiene una masa molar de 800, un polietilenglicol monometiléter (PEGMME) de masa molar de 1000 o un polietilenglicol que tiene unos grupos ácidos terminales y una masa molar de 600.

40 Cuando el polímero soporte es un poliéter, este se puede seleccionar entre los poli(óxido de etileno) (POE) o los copolímeros de óxido de etileno y de un comonomero, por ejemplo el óxido de propileno. Un copolímero de bloques de óxido de etileno y de óxido de propileno que tiene una masa molar de 5800 y dos grupos OH terminales tiene una estabilidad térmica suficiente para permitir una reacción total entre los precursores y la obtención de un producto de fase única. Sin embargo, un polímero de la misma naturaleza que tiene una masa molar de 1400 u.a. y un solo grupo OH terminal no tiene una estabilidad suficiente.

45 Las temperaturas a las que los precursores utilizados reaccionan son conocidas por el experto en la materia. Son generalmente inferiores a 300°C y, generalmente, es suficiente una duración de reacción de 24 horas para obtener una fase única. Por ejemplo:

50 - LiF y $FeSO_4 \cdot H_2O$ reaccionan a una temperatura al menos igual a 230°C. A 295°C, es suficiente una duración de reacción de 24h para obtener una fase única $LiFeSO_4F$;

- NaF y $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ reaccionan a una temperatura al menos igual a 230°C . A 290°C , es suficiente una duración de reacción de 24h para obtener una fase única NaFeSO_4F ;
- LiF y $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ reaccionan a una temperatura al menos igual a 230°C . A 270°C , es suficiente una duración de reacción de 24h para obtener una fase única LiCoSO_4F ;
- 5 - LiF y $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ reaccionan a una temperatura al menos igual a 230°C . A 270°C , es suficiente una duración de reacción de 24h para obtener una fase única LiNiSO_4F ;
- NaF y $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ reaccionan a una temperatura al menos igual a 250°C . A 290°C , es suficiente una duración de reacción de 24h para obtener una fase única NaCoSO_4F .
- 10 Los fluorosulfatos (I) obtenidos mediante el procedimiento de la invención tienen una estructura Tavorita. La estructura Tavorita comprende unos octaedros MO_4F_2 centrados en el metal de transición M (M= Fe, Co, Ni, Mn, Mg, etc.) y unidos por unos átomos de flúor apicales que forman unas cadenas a lo largo del eje c. Los octaedros tienen todos unos átomos F en posición *trans*, pero se reparten en dos tipos diferentes. Las cadenas están unidas entre sí por unos tetraedros SO_4 aislados, creando así una estructura tridimensional y delimitando unos túneles a lo largo del eje [100], [010] y [101].
- 15 Un compuesto (I) según la presente invención tiene una estructura Tavorita deformada debido a que el elemento A_1 - A'_a se aloja en dichos túneles (difusión 3D). Cuando A es Li, la estructura de tipo Tavorita deformada del compuesto (I) tiene un malla triclinica que cristaliza en el grupo de espacio P-1. Cuando A es Na, la estructura de tipo Tavorita deformada del compuesto (I) tiene una malla monoclinica que cristaliza en el grupo de espacio $\text{P}2_1/\text{C}$.
- 20 Cuando A' es un elemento dopante, A' puede ser un metal alcalino distinto de A, un metal alcalinotérreo o un metal 3d, en particular Ti, V, Cr, Mn, Fe, Mn, Co o Cu. De manera general, el contenido "a" de dopante A' es preferentemente inferior al 0,25%, es decir $a < 0,25$.
- 25 Cuando Z' es un elemento dopante, Z' puede ser un metal seleccionado entre los metales alcalinos, Mn, Mg, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Zn, Al, Ga, Sn, Zr, Nb y Ta en al menos uno de sus grados de oxidación. De manera general, el contenido "b" de dopante Z' es preferentemente inferior al 25%, es decir $b < 0,25$. Los dopantes Z' particularmente interesantes son Mn, Mg, Zn, Ti, y Al.
- Unos compuestos según la invención particularmente preferidos son los que responden a las fórmulas $\text{Li}(\text{Z}_{1-b}\text{Z}'_b)\text{SO}_4\text{F}$ y $\text{Na}(\text{Z}_{1-b}\text{Z}'_b)_2\text{SO}_4\text{F}$, en particular LiFeSO_4F , LiCoSO_4F , LiNiSO_4F y sus soluciones sólidas, NaFeSO_4F , NaCoSO_4F , NaNiSO_4F y sus soluciones sólidas, así como las soluciones sólidas $\text{Li}(\text{Z}_{1-b}\text{Mn}_b)\text{SO}_4\text{F}$ y $\text{Na}(\text{Z}_{1-b}\text{Mn}_b)_2\text{SO}_4\text{F}$ en las que Z es Fe, Co o Ni, $b \leq 0,2$.
- 30 Una categoría particular de compuestos (I) comprende los compuestos en los que el grupo $(\text{Z}_{1-b}\text{Z}'_b)$ representa más de un elemento. Se trata de compuestos en los que Z representa más de un elemento seleccionado entre Fe, Co y Ni, así como de compuestos en los que $b \neq 0$, pudiendo los dos casos combinarse.
- Un compuesto según la invención se presenta en forma de partículas cuya dimensión es inferior a $100 \mu\text{m}$, incluso inferior a 100nm .
- 35 En la 1ª etapa del procedimiento, los precursores son utilizados en una cantidad estequiométrica, o con un exceso de fluoruro de metal alcalino A, preferentemente inferior al 10%.
- La cantidad de precursores en la mezcla obtenida al final de la 2ª etapa es preferentemente del 10 al 50% en masa, y más preferiblemente de 15 al 25% en masa, con respecto a la masa total "precursores + soporte polímero".
- El precursor del metal alcalino A es un fluoruro de A, LiF o NaF en este caso. Actúa también como precursor de F.
- 40 Cuando el compuesto (I) contiene A', los elementos A' son introducidos en forma de un compuesto cuyo anión es F^- o SO_4^{2-} o en forma de un compuesto cuyo anión es fácil de eliminar, por disolución selectiva, por ejemplo en forma de un halogenuro distinto de F.
- Un precursor de A' o de Z' seleccionado entre los fluoruros puede actuar también como precursor de F adicional. Además, un precursor de F adicional se puede seleccionar entre los fluoruros cuyo catión es fácil de eliminar, tales como los fluoruros de amonio, de imidazolio o de piridinio (por ejemplo NH_4F , nHF o $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{F}$, nHF , o $\text{C}_5\text{H}_6\text{NF}$, nHF , siendo n inferior o igual a 5).
- 45
- El precursor de Z es un sulfato de Z hidratado. La utilización de un sulfato monohidrato es particularmente favorable para la obtención de un compuesto (I) en forma de una fase única de estructura Tavorita deformada. El monohidrato $\text{ZSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se puede obtener a partir de $\text{ZSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bien por calentamiento a vacío a una temperatura de entre 150°C y 450°C (por ejemplo 200°C), o bien por calentamiento en un calentador de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ introducido en un polietilenglicol (PEG) a una temperatura de entre 200 y 240°C durante 2 horas que permite obtener, después de la eliminación del PEG y del secado, el compuesto $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en forma de un polvo cuyo color varía del blanco verdoso [cuando el producto obtenido contiene un poco de $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1 a 5%)] al blanco grisáceo [cuando el
- 50

producto obtenido contiene una cantidad ínfima de FeSO_4 anhidro (1%). La masa molecular del PEG utilizado puede variar en una amplia medida, por ejemplo entre 500 y 20000 u.a. (g/mol).

5 El precursor de un elemento Z' es preferentemente un sulfato (en cuyo caso aporta el complemento requerido de anión sulfato). Puede además ser un fluoruro de Z' (en cuyo caso actúa también como precursor de F) o un compuesto cuyo anión es fácil de eliminar a fin de no contaminar el compuesto final (I) (por ejemplo un halogenuro distinto de un fluoruro).

En un modo de realización preferido, el precursor de los elementos Z y Z' está en forma de una solución sólida en forma de hidrato, en particular en forma de monohidrato. Un precursor $\text{Z}_{1-b}\text{Z}'_b\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ puede ser preparado en particular mediante un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

- 10 - disolución de 1-b mol de $\text{ZSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y b mol de $\text{Z}'\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en agua previamente desgasificada por argón o nitrógeno para evitar la oxidación de Fe(II), siendo b preferentemente inferior a 0,3;
- adición de un alcohol (por ejemplo etanol o isopropanol) para provocar la precipitación de $\text{Z}_{1-b}\text{Z}'_b\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
- recuperación (por ejemplo por centrifugación) del polvo formado,
- 15 - lavado con alcohol, y después calentamiento a una temperatura de entre 150 y 250°C (por ejemplo a 200°C) a vacío durante 1 hora.

La preparación de un precursor en el que Z representa Fe y Co o Fe y Ni puede ser efectuada de la misma manera a partir de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, siendo b inferior a 1.

20 Los compuestos $\text{Z}_{1-b}\text{Z}'_b\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pueden ser obtenidos además a partir de $\text{Z}_{1-b}\text{Z}'_b\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mediante un procedimiento análogo al descrito anteriormente para la obtención de un compuesto $\text{ZSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a partir de un compuesto $\text{ZSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

25 El precursor del elemento Z, que es necesariamente un sulfato, actúa por lo tanto también como precursor del anión sulfato. Un precursor de sulfato adicional se puede seleccionar entre los sulfatos de los elementos Z' y/o A', así como entre los sulfatos de cationes fáciles de eliminar, en particular el ácido H_2SO_4 , y sus sales de amonio, de amina, de imidazol o de piridina termolábiles tales como, por ejemplo NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)\text{HSO}_4$, $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2\text{SO}_4$, $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{SO}_4$ y $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})\text{HSO}_4$.

30 En un modo de realización particular, la tercera etapa comprende dos fases sucesivas. La primera fase pretende hacer fundir el polímero soporte de la reacción, siendo el polímero seleccionado de manera que su temperatura de fusión sea inferior a la temperatura a la que los precursores del compuesto (I) reaccionan entre sí. La temperatura de esta 1ª fase está generalmente entre 30 y 160°C. La segunda fase pretende hacer reaccionar los precursores del compuesto (I). Se efectúa generalmente a una temperatura de entre 230 y 300°C.

La 3ª etapa se efectúa preferentemente bajo atmósfera inerte, a presión atmosférica.

35 El calentamiento se puede efectuar mediante diversos medios, en particular por calentamiento en un horno o por calentamiento por microondas. Se puede efectuar en continuo, en un recinto calentado y en el que circula el medio de reacción que comprende el polímero líquido soporte y los precursores, con un tiempo de estancia que permite a la reacción ser total.

La duración del calentamiento varía generalmente de 10 minutos a 200 horas, preferiblemente de 3 a 30 horas.

La separación del compuesto (I) durante la 4ª etapa se puede realizar por ejemplo mediante extracción de un polímero soporte por un disolvente orgánico aprótico no polar en el que el polímero es soluble, y eliminación de los eventuales subproductos.

40 Después de la separación, el compuesto (I) puede ser lavado con un disolvente orgánico aprótico polar del mismo tipo, (tal como, por ejemplo la acetona, el acetonitrilo, el acetato de etilo), y después utilizado sin purificación adicional.

45 Un compuesto (I) puede ser utilizado en diversas aplicaciones en función de los elementos que lo constituyen. A título de ejemplo, los compuestos (I) de la invención se pueden utilizar como materia activa para la fabricación de electrodos en las baterías y los sistemas electrocromos, como cerámicas, como materiales magnéticos para el almacenamiento de la información, como pigmento o en una célula fotovoltaica como material que absorbe la luz, con un mejor resultado que el obtenido con la ayuda de TiO_2 habitualmente utilizado.

50 Cuando un compuesto según la invención se utiliza como material de electrodo, dicho electrodo puede ser preparado depositando sobre un colector de corriente un material compuesto obtenido mezclando por trituración manual o por trituración mecánica (por ejemplo por una trituración de aproximadamente 10 minutos con la ayuda de una trituradora SPEX 1800), una mezcla que comprende un compuesto de la invención y un agente de conducción

electrónica (por ejemplo negro de carbono). El porcentaje en peso de compuesto (I) con respecto al material compuesto "compuesto (I) + carbono" puede ser del 50 al 99%, más particularmente del 80 al 95%.

5 La cantidad de material depositado sobre el colector de corriente es preferentemente tal que la cantidad de compuesto según la invención esté comprendida entre 0,1 y 200, preferentemente de 1 a 50 mg por cm². El colector de corriente puede estar constituido por una rejilla o una hoja de aluminio, de titanio, de papel de grafito o de acero inoxidable.

Un electrodo según la invención se puede utilizar en una célula electroquímica que comprende un electrodo positivo y un electrodo negativo separados por un electrolito. El electrodo según la invención constituye el electrodo positivo.

10 El electrodo negativo puede estar constituido por litio metálico o por una de sus aleaciones, por un óxido de metal de transición que forma por reducción una dispersión nanométrica en óxido de litio, o por un nitruro doble de litio y de un metal de transición. El electrodo negativo puede además estar constituido por un material capaz de insertar de manera reversible unos iones Li⁺ a unos potenciales inferiores a 1,6 V. Como ejemplos de tales materiales, se pueden citar los óxidos de bajo potencial, que tienen como fórmula general Li_{1+y+x/3}Ti_{2-x/3}O₄ (0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 1), Li_{4+x}Ti₅O₁₂ (0 ≤ x' ≤ 3), el carbono y los productos carbonados procedentes de la pirólisis de materias orgánicas, así
15 como los dicarboxilatos.

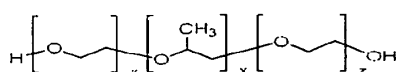
El electrolito comprende ventajosamente al menos una sal de litio o de sodio, en solución en un disolvente líquido aprótico polar, en un polímero disolvente eventualmente plastificado por un disolvente líquido o un líquido iónico, o en un gel constituido por un disolvente líquido gelificado por adición de un polímero disolvente o no disolvente.

Ejemplos

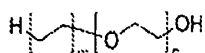
20 La presente invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes, a los que no está sin embargo limitada.

Se utilizaron los productos siguientes:

- FeSO₄.7H₂O, proporcionado por la compañía Fischer Scientific
- CoSO₄.7H₂O, proporcionado por la compañía Acros Organic
- NiSO₄.7H₂O, proporcionado por la compañía Acros Organic
- 25 - Polietilenglicol de masa de 20000 u.a. (PEG 20000) proporcionado por la compañía Alfa Aesar (Temperatura de fusión T_F = 62,4°C, temperatura de descomposición T_D = 351°C);
- PEG monometiléter de masa 1000 u.a. proporcionado por la compañía Alfa Aesar, (T_F = 52-56°C, T_D >300°C);
- PEG monometiléter de masa 2000 u.a. proporcionado por la compañía Alfa Aesar, (T_F = 52-56°C, T_D >300°C);
- PEG dimetiléter de masa 2000 u.a. proporcionado por la compañía Alfa Aesar, (T_F = 49-53°C, T_D >300°C);
- 30 - polietilenglicol de masa 8000 u.a. (PEG 8 000) proporcionado por la compañía Alfa Aesar (T_F = 62,4°C, T_D = 256°C);
- poli(óxido de etileno) de masa >5000000 u.a. (POE > 5000000) proporcionado por Alfa Aesar (T_F = 62,4°C, T_D = 326°C);
- polimetacrilato de metilo de masa molar 38000 u.a. (PMMA 38000), proporcionado por Acros Organic, (T_F = 120°C, T_D = 303°C)
- 35 - poliestireno de masa molar 25000 u.a. proporcionado por Alfa Aesar, (T_F = 150°C, T_D >400°C);
- PEG 600 diácido, que tiene una masa molar de 600 u.a., comercializado por Aldrich, (T_F = temperatura ambiente, T_D = >280°C)
- Copolímero PEG-PPO-PEG, masa M_w = 5800 u.a., T_F = 60°C, T_D >300°C, comercializado por la compañía Aldrich Sigma bajo la denominación de Pluronic PE10300) y que responde a la fórmula
- 40



- Copolímero PE-block-PEG, masa molar M_w = 1400 u.a., T_F = 60°C, T_D = 260°C, que responde a la fórmula



Los análisis por difracción de rayos X se efectuaron con la ayuda de un difractómetro de polvo Bruker D8-Advantage utilizando la radiación Cu-K α ($\lambda_1 = 1.5405 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.5443 \text{ \AA}$).

- 5 La estabilidad de ciertos polímeros utilizados como soportes de reacción se verificó mediante análisis termogravimétrico, utilizando un dispositivo STA 449C Jupiter Thermal Analyzer comercializado por la compañía Netzsch. Las mediciones se efectuaron bajo argón con una rampa de temperatura de 5°C/min. hasta 500°C. Los diagramas están representados en las figuras 1 a 3. En cada una de estas figuras, la curva designada por a representa la evolución de la masa de polímero en función de la temperatura.

La figura 1 corresponde al polímero PEG 20000 y muestra que este polímero, cuyo punto de fusión es de 62,4°C, es estable térmicamente hasta 350°C.

- 10 La figura 2 corresponde al polímero POE >5000000, y muestra que este polímero, cuyo punto de fusión es de 64,1°C, es estable térmicamente hasta 326°C.

La figura 3 corresponde al polímero PMMA 38000, y muestra que la estabilidad térmica de este polímero es inferior a la de PEG 20000 o de PEO 50000, pero permanece sin embargo en un intervalo de temperatura operacional para formar los fluorosulfatos $(A_{1-a}A'_a)_x(Z_{1-b}Z'_b)_z(SO_4)_sF_f$, en particular LiFeSO₄F.

- 15 Ejemplo 1

Preparación de LiFeSO₄F en PEG 20000

Preparación de FeSO₄.H₂O

- 20 En una etapa preliminar, se sometió FeSO₄.7H₂O a un tratamiento térmico en PEG 2000 a 150°C durante 2 horas. El monohidrato FeSO₄.H₂O formado se recuperó por centrifugación, se lavó con acetato de etilo, y después se secó a vacío a temperatura ambiente. El compuesto obtenido se sometió a un análisis por difracción de rayos X. El difractograma está representado en la figura 4. Muestra las rayas características del mineral Szomolnokite (FeSO₄.H₂O).

Preparación de LiFeSO₄F

- 25 Se han mezclado 0,85 g de FeSO₄.H₂O y 0,1297 g de LiF (lo que corresponde a una proporción molar 1/1) en una trituradora de bolas SPEX que contiene una bola de acero inoxidable de 1 cm de diámetro, se selló la célula de trituración bajo argón, y después se trituró la mezcla durante 10 min.

- 30 En un autoclave que comprende un revestimiento de Teflon[®], se colocaron 3 g de PEG 20000, y después la mezcla de LiF y de FeSO₄.H₂O obtenida después de la trituración, y se recubrió con 3 g suplementarios de PEG 20000. Después, se cerró el autoclave bajo argón, se colocó en un horno precalentado a 150°C, y se sometió a un tratamiento térmico que comprende las etapas siguientes:

mantenimiento durante 40 min. a 150°C para hacer fundir el PEG 20000,

calentamiento hasta 260°C con una velocidad de 1°C/min.,

calentamiento hasta 295°C con una velocidad de 0,2°C/min.,

mantenimiento a 295°C durante 24 horas, siendo esta temperatura la temperatura de reacción de los precursores.

- 35 Después del enfriamiento de la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente, se añadió acetato de etilo, después se separó por centrifugación el fluorosulfato obtenido en forma de polvo de la solución de polímero en acetato de etilo. Después, el polvo obtenido después de la centrifugación se lavó 3 veces con 20 ml de acetato de etilo, y después se secó en estufa a 50°C durante 3 horas.

El producto obtenido se presenta en forma de un polvo de color arena.

- 40 Caracterización por RDX

El producto obtenido se sometió a un análisis por difracción de rayos X. El diagrama se representa en la figura 5, y muestra que el producto obtenido es una fase única de LiFeSO₄F con una estructura favorita P-1.

Caracterización por MEB

- 45 El producto obtenido se caracteriza por MEB con la ayuda de un microscopio electrónico de barrido "FEI Quanta F200P" con un haz de electrón de 20 kV a bajo vacío para evitar cualquier efecto de carga de los electrones que tiene el riesgo de degradar la calidad de las imágenes. Se realizó un análisis de los elementos elementales también sobre varias partículas aisladas para verificar que el producto obtenido tiene una composición homogénea.

Las figuras 6a y 6b son unas micrografías MEB con dos aumentos diferentes, que muestran la morfología del material LiFeSO_4F obtenido.

Análisis elemental

5 El análisis elemental EDX se efectuó sobre diferentes partículas. El resultado obtenido se representa en la figura 7, en la que el número de golpe C está representado en las ordenadas y la energía E (en KeV) está representada en las abscisas.

El diagrama EDX no muestra la presencia de litio, que es un elemento demasiado ligero para poder ser detectado mediante la técnica utilizada.

Caracterización electroquímica

10 Se ensayó el producto obtenido en una célula electroquímica ensamblada de la manera siguiente.

Se preparó una mezcla de LiFeSO_4F obtenida según el procedimiento anterior y negro de carbono Super P en una relación en peso de 80/20, y se trituroó durante 5 minutos bajo argón en una trituradora Spex-800 que contiene una bola de 10 mm de diámetro.

15 Se elaboraron dos células de tipo Swagelok® clásicas utilizando para cada célula una película de litio como ánodo, dos discos de fibras de vidrio borosilicato Whatman GF/D impregnados por una solución 1 de LiPF_6 en una mezcla de carbonato de etilo/carbonato de dimetilo 1/1 en peso (EC), y un cátodo constituido por una película de LiFeSO_4F sobre un inmersor de aluminio como colector de corriente, siendo la cantidad de LiFeSO_4F de 8 mg.cm^{-2} .

20 Se sometieron las células a una sucesión de ciclos carga-descarga en modo galvanoestático utilizando un dispositivo de control MacPile (Claix, Francia) a 20°C . El ciclo se efectuó de manera clásica entre 2,5 y 4,2 V vs. Li^+/Li con un índice de C/15 para una de las células y de C/10 para la otra célula (que corresponde a 1 Li^+ intercambiado respectivamente en 15h y en 10h).

25 Los rendimientos están representados en las figuras 8a y 8b en las que el potencial P (en V vs. frente a Li^+/Li) se da en las ordenadas, y el índice x de litio en $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$ se da en las ordenadas. Estas figuras confirman que la fase LiFeSO_4F es electroquímicamente activa frente a Li. Según la velocidad de ciclo C/15 (desinserción de un Li^+ en 15 horas) o C/10 (desinserción de un Li^+ en 10 horas), se pueden extraer más de 0,8 Li por unidad formular, lo que da una capacidad reversible de 130 mAh/g. Estas curvas muestran además que la inserción de Li es reversible sobre un gran número de ciclos. Se señala que la polarización de los electrodos es baja, a pesar de que la formulación de los electrodos no haya sido optimizada, no siendo las partículas de LiFeSO_4F ni de tamaño nanométrico, ni revestidas por carbono. El compuesto LiFeSO_4F es, por lo tanto, particularmente ventajoso con respecto al LiFePO_4 que, en forma de partículas micrométricas no revestidas de carbono, no permite obtener unas capacidades superiores a 90 mAh/g con unas condiciones de ciclo idénticas a las del presente ejemplo.

Ejemplo 2

Preparación de LiFeSO_4F en PEO > 5000000

35 Se ha reproducido el modo de realización del ejemplo 1, pero sustituyendo PEG 20000 por PEO >5000000 cuyo punto de fusión es de $64,1^\circ\text{C}$ y la temperatura de descomposición térmica es claramente superior a las temperaturas de síntesis utilizadas, y aplicando el tratamiento térmico siguiente:

- mantenimiento durante 40 min. a 150°C para hacer fundir el polímero,

- calentamiento hasta 260°C con una velocidad de $1^\circ\text{C}/\text{min.}$,

- mantenimiento a 260°C durante 1h30,

40 - calentamiento hasta 295°C con una velocidad $0,2^\circ\text{C}/\text{min.}$,

- mantenimiento a 295°C durante 24 horas, siendo esta temperatura la temperatura de reacción de los precursores.

El diagrama de difracción de los rayos X del producto obtenido está representado en la figura 9. Muestra que aquí también el compuesto obtenido es LiFeSO_4F de estructura favorita con un grado de pureza del 100%.

Ejemplo 3

45 Preparación de LiFeSO_4F en PEG monometiléter 1000

Se ha reproducido el modo de realización del ejemplo 1, pero sustituyendo PEG 20000 por un PEG monometiléter de masa 1000 u.a.

El diagrama de difracción de rayos X del producto obtenido está representado en la figura 10. Muestra que dicho producto es una fase única de Tavorita LiFeSO_4F con un porcentaje de pureza del 100%.

Ejemplo 4

Preparación de LiFeSO_4F en PEG monometiléter 2000

- 5 Se ha reproducido el modo de realización del ejemplo 1, sustituyendo PEG 20000 por un PEG monometiléter de masa 2000 u.a., utilizando 0,13 g de LiF y 0,8 g de $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. El diagrama de difracción del producto obtenido en forma de polvo, representado en la figura 11, muestra que se trata de una fase única de LiFeSO_4F .

Ejemplo 5

Preparación de LiFeSO_4F en PEG 8000

- 10 Se ha reproducido el modo de realización del ejemplo 1, pero utilizando PEG 8000 en lugar de PEG 20000. El producto obtenido contiene sólo el 80% de LiFeSO_4F debido a que el polímero se descompone antes del final de la reacción.

Ejemplo 6

Preparación de NaFeSO_4F en PEG 20000

- 15 Se ha reproducido el modo de realización del ejemplo 1, pero utilizando 0,23 g de NaF en lugar de 0,1297 g de LiF, y manteniendo la mezcla de reacción a 290°C en lugar de a 295°C . El diagrama de difracción del producto obtenido en forma de polvo muestra que se trata de una fase única de NaFeSO_4F . Dicho diagrama está representado en la figura 12.

Ejemplo 7

- 20 Preparación de LiCoSO_4F en PEG 20000

Se preparó $\text{CoSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ a partir de $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 para $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$.

- 25 Se reprodujo el modo de realización del ejemplo 1, pero utilizando 0,13 g de LiF en lugar de 0,1297 g de LiF, y 0,8 g de $\text{CoSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ en lugar de $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, y manteniendo la mezcla de reacción a 270°C en lugar de a 295°C . El diagrama de difracción del producto obtenido en forma de polvo muestra que se trata de una fase única de LiCoSO_4F . Dicho diagrama se representa en la figura 13.

Ejemplo 8

Preparación de LiNiSO_4F

- 30 Se ha reproducido el modo de realización del ejemplo 1, pero utilizando 0,1297 g de LiF, y 0,85g de $\text{NiSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ en lugar de $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, y manteniendo la mezcla de reacción a 270°C en lugar de a 295°C . El diagrama de difracción del producto obtenido en forma de polvo muestra que se trata de una fase única de LiNiSO_4F . Dicho diagrama está representado en la figura 14.

Ejemplo 9

Preparación de LiFeSO_4F en un copolímero PEG-PPO-PEG (M_w 5800)

- 35 Se ha reproducido el modo de realización del ejemplo 1, utilizando 0,13 g de LiF, 0,85 g de $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, sustituyendo el PEG 20000 por el copolímero PEG-PPO-PEG (M_w 5800) Pluronic PE10300, y manteniendo la mezcla de reacción a 280°C en lugar de a 295°C . El diagrama de difracción del producto obtenido en forma de polvo muestra que se trata de una fase única de LiFeSO_4F . Dicho diagrama está representado en la figura 15.

Ejemplo 10

Preparación de LiFeSO_4F en PMMA 38000

- 40 Se mezclaron 0,85 g de $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ y 0,1297 g de LiF (lo que corresponde a una relación molar 1/1) en una trituradora de bolas SPEX que contiene una bola de acero de 1 cm de diámetro, se selló la trituradora bajo argón, y después se trituró la mezcla durante 10 min.

- 45 En una autoclave que comprende un revestimiento de Teflon[®], se colocaron 3 g de PMMA 38000, y después la mezcla de LiF y de $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ obtenida después de la trituración, y se recubre con 3 g suplementarios de PMMA 38000. Después, se cerró la autoclave bajo argón, se colocó en un horno precalentado a 150°C , y se sometió a un tratamiento térmico que comprende las etapas siguientes:

- mantenimiento durante 1h a 150°C para hacer fundir el polímero,
- calentamiento hasta 265°C en 1,9h,
- calentamiento hasta 295°C en 1h,
- mantenimiento a 295°C durante 24 horas, siendo esta temperatura la temperatura de reacción de los precursores.

5 Después del enfriamiento de la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente, se añadió acetato de etilo y después se separó por centrifugación el fluorosulfato obtenido en forma de polvo de la solución de polímero en el acetato de etilo. Después, el polvo obtenido tras la centrifugación se lavó 3 veces con 20 ml de diclorometano y después se secó en estufa a 60°C.

El fluorosulfato obtenido está en forma de un polvo verde oscuro.

10 El diagrama de difracción del producto obtenido se representa en la figura 16. Muestra que el producto es una fase LiFeSO_4F de estructura tavorita prácticamente pura con la excepción de algunos picos de intensidad muy débiles señalados por * (que corresponden a la fase FeSO_4) y por • (que corresponden a la fase Fe_3O_4). Estas impurezas representan unas cantidades próximas al 5%.

15 La presencia de estas impurezas se debe probablemente al hecho de que PMMA empieza a descomponerse a una temperatura próxima a la temperatura de síntesis.

Ejemplo 11

Preparación de LiFeSO_4F en el poliestireno

Se ha reproducido el modo de realización del ejemplo 10, sustituyendo el polímero PMMA por un poliestireno de masa 25000.

20 El diagrama de difracción de los rayos X del producto obtenido se representa en la figura 17. Muestra la obtención de la fase LiFeSO_4F de estructura tavorita prácticamente pura. Los 2 picos de intensidad muy débiles e indicados mediante * corresponden a la fase FeSO_4 .

Ejemplo 12

Preparación de LiFeSO_4F en PEG dimetiléter 2000

25 Se ha reproducido el modo de realización del ejemplo 1, sustituyendo el PEG 20000 por un PEG dimetiléter de masa 2000 u.a., utilizando 0,13g de LiF y 0,85g de $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. El diagrama de difracción del producto obtenido sobre polvo se representa en la figura 18, y muestra que se trata de una fase única LiFeSO_4F .

Ejemplo 13

Ejemplos comparativos

30 El modo de realización del ejemplo 10 se reprodujo utilizando como polímero soporte un PEG 600 di-ácido y, por otra parte, un copolímero PE-block-PEG 1400.

Preparación en el copolímero PE-block-PEG

35 El diagrama de difracción de rayos X del producto obtenido en el copolímero PE-block-PEG 1400 se representa en la figura 19. Muestra la coexistencia de la fase $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ y de otras fases tales como, en particular, $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, Fe_3O_4 , y FeF_3 . No hay formación de la fase LiFeSO_4F .

Preparación en el PEG 600 di-ácido

El producto formado contiene el 30% de LiFeSO_4F y el 70% de $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$.

En los dos casos, la ausencia o el bajo índice de formación del compuesto LiFeSO_4F se debe a la falta de estabilidad de los polímeros utilizados como soportes de reacción.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un material constituido por unas partículas de un compuesto que tiene una estructura de tipo Tavorita y que responde a la fórmula $(A_{1-a}A'_a)_x(Z_{1-b}Z'_b)_z(SO_4)_sF_f$ (I) en la que: A representa Li o Na; A' representa una laguna o al menos un elemento dopante; Z representa al menos un elemento 3d seleccionado entre Fe, Co, y Ni; Z' representa una laguna o al menos un elemento dopante; los índices a, b, x, z, s y f se seleccionan a fin de asegurar la electroneutralidad del compuesto, y $a \geq 0$, $b \geq 0$, $x \geq 0$, $z \geq 0$, $s > 0$, $f > 0$; y las cantidades respectivas a y b de dopante A y Z' son tales que la estructura de tipo Tavorita esta preservada, comprendiendo dicho procedimiento:
- 5
- una 1ª etapa que consiste en preparar una mezcla de precursores que contiene un sulfato hidratado del o de los elementos Z, el fluoruro del o de los elementos A, un precursor del o de los elementos Z' cuando $a > 0$ y un precursor del o de los elementos A' cuando $b > 0$;
 - una 2ª etapa que consiste en poner en contacto la mezcla obtenida durante la 1ª etapa, con un soporte sólido;
 - una 3ª etapa que consiste en llevar la mezcla obtenida al final de la 2ª etapa a la temperatura de reacción de los precursores mezclados durante la 1ª etapa, y en mantener dicha temperatura hasta el final de la reacción;
 - 15 - una 4ª etapa que consiste en eliminar el soporte sólido;
- caracterizándose dicho procedimiento por que el soporte sólido es un polímero que es sólido a temperatura ambiente, que tiene un punto de fusión inferior a la temperatura de reacción de los precursores y que es estable al menos hasta la temperatura de reacción de los precursores, siendo dicho polímero soluble en un disolvente orgánico.
- 20
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el polímero soporte de la reacción es un polietilenglicol (PEG), un polioxietileno (POE), un poliestireno (PS) o un poli(metacrilato de metilo) PMMA.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que A' es un elemento dopante seleccionado entre los metales alcalinos distintos de A, los metales alcalinotérreos y los metales 3d, y $a < 0,25$.
- 25
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que Z' es un elemento dopante, seleccionado entre los metales alcalinos, Mn, Mg, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Zn, Al, Ga, Sn, Zr, Nb y Ta en al menos uno de sus grados de oxidación, y $b < 0,25$.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que, en la 1ª etapa del procedimiento, los precursores son utilizados en una cantidad estequiométrica, o con un exceso de fluoruro de metal alcalino A.
- 30
6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la cantidad de precursores en la mezcla obtenida al final de la 2ª etapa es del 10 al 50% en masa, con respecto a la masa total "precursores + soporte de polímero".
7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se introduce en la mezcla de la 1ª etapa un precursor de A' seleccionado entre los compuestos cuyo anión es F^- , SO_4^{2-} o un halogenuro distinto de F.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se introduce en la mezcla de la 1ª etapa un fluoruro seleccionado entre los fluoruros de amonio de imidazolio o de piridinio.
- 35
9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el precursor de Z es un compuesto $ZSO_4 \cdot H_2O$ en el que Z es Fe, Co, Ni o una solución sólida de estos compuestos.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se introduce en la mezcla de la 1ª etapa un precursor de A' seleccionado entre los sulfatos de A', y los halogenuros de A'.
- 40
11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se introduce en la mezcla de la 1ª etapa un precursor de Z' seleccionado entre los sulfatos de Z' y los halogenuros Z'.
12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la mezcla de la 1ª etapa contiene un precursor del anión SO_4^{2-} seleccionado entre el ácido H_2SO_4 , y sus sales de amonio, de amina, de imidazol o de piridina.
- 45
13. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la tercera etapa comprende una primera fase que pretende hacer fundir el polímero soporte de la reacción, a una temperatura entre 30 y 160°C, y una segunda fase que pretende hacer reaccionar los precursores del compuesto (I) a una temperatura entre 230 y 300°C.
14. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la 3ª etapa se efectúa bajo atmósfera inerte, a presión atmosférica.

FIG. 1

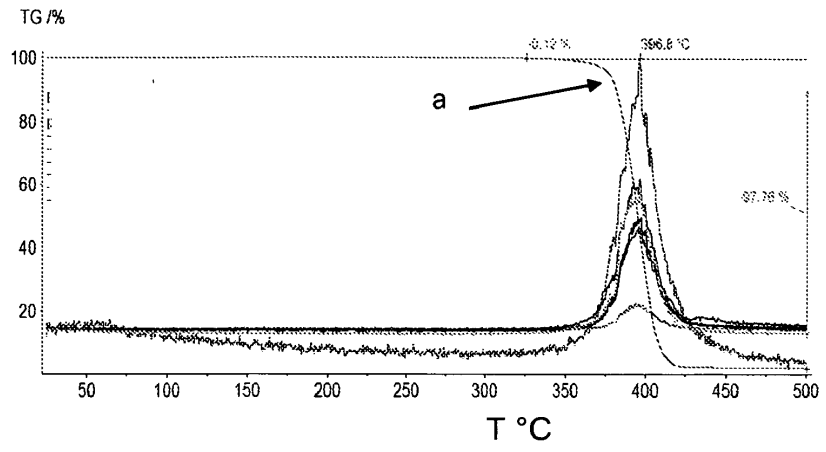


Fig. 2

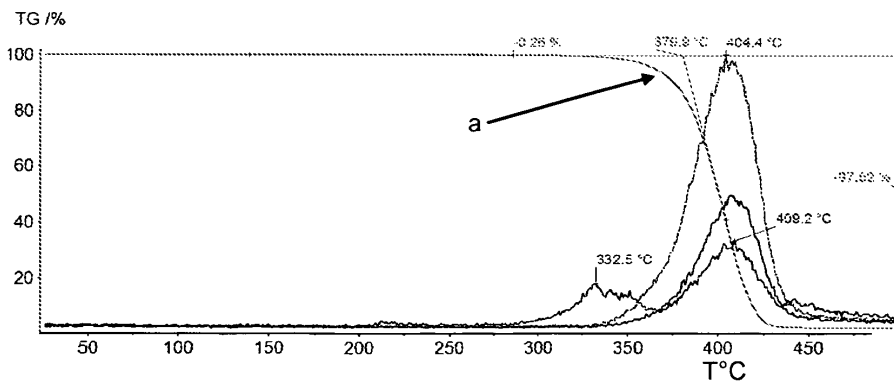


FIG. 3

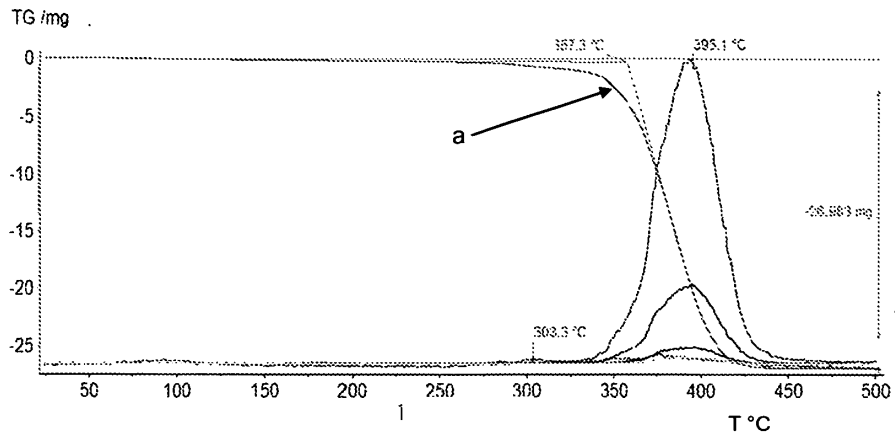


Fig. 4

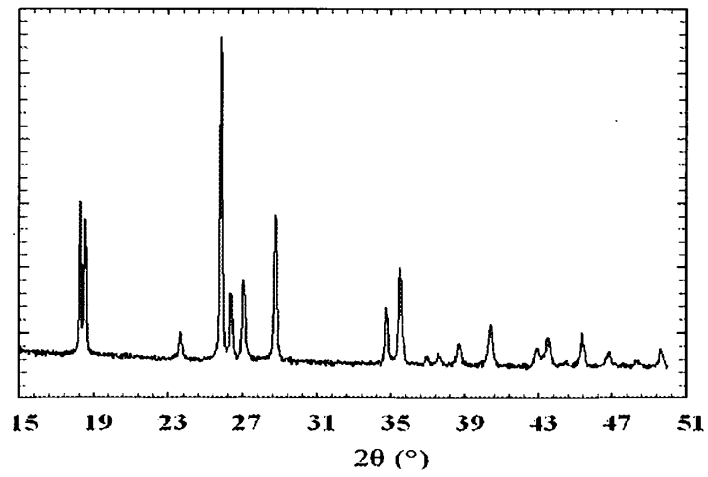


FIG. 5

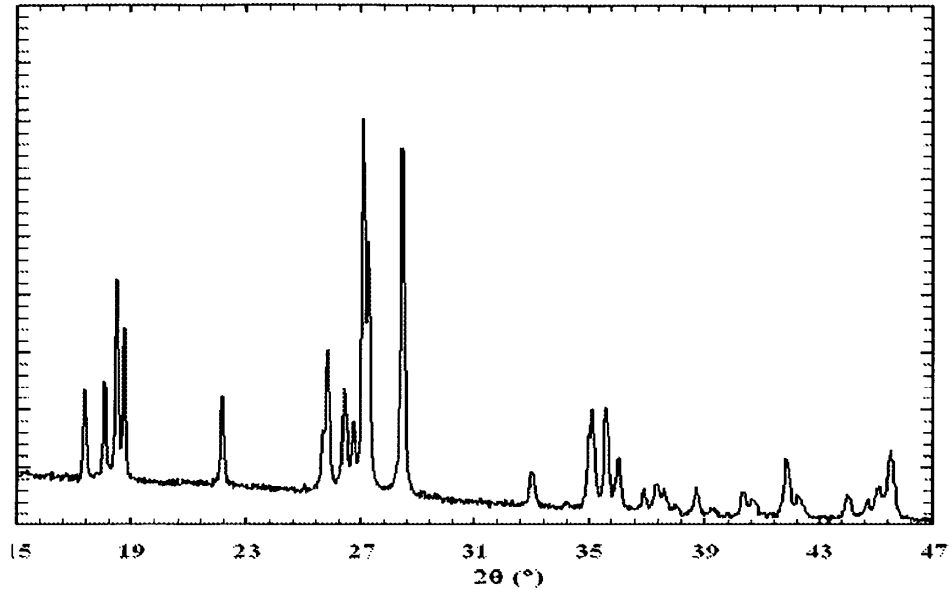


FIG. 6

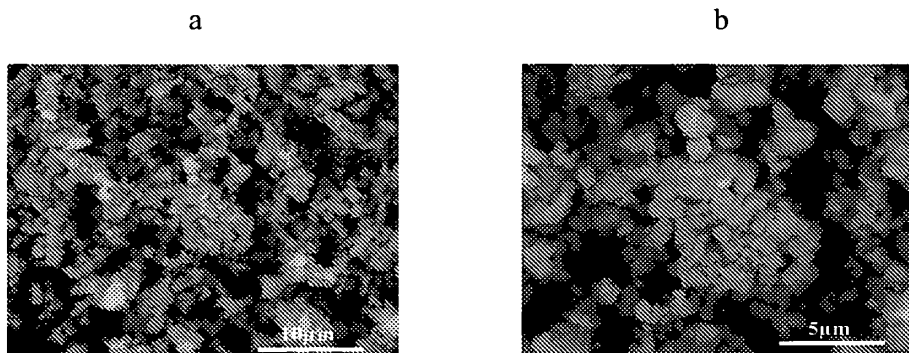


FIG. 7

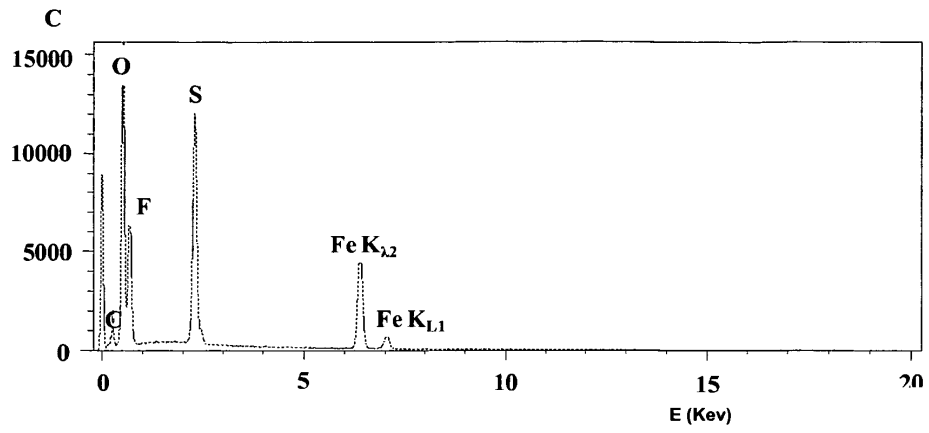


FIG. 8

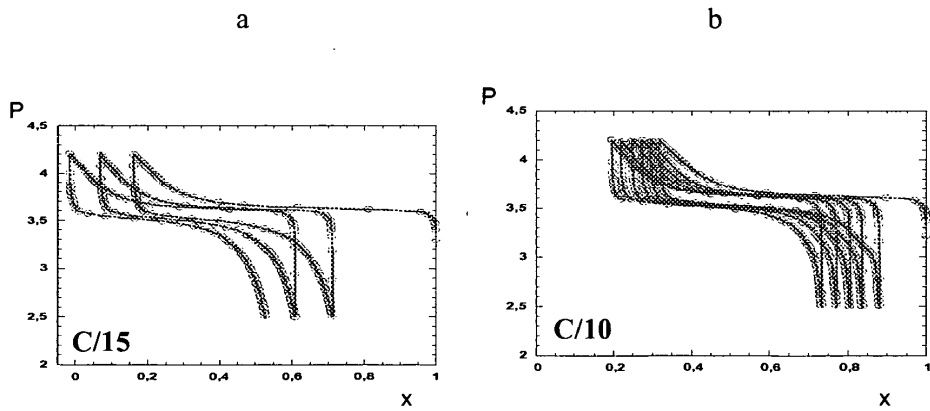


FIG. 9

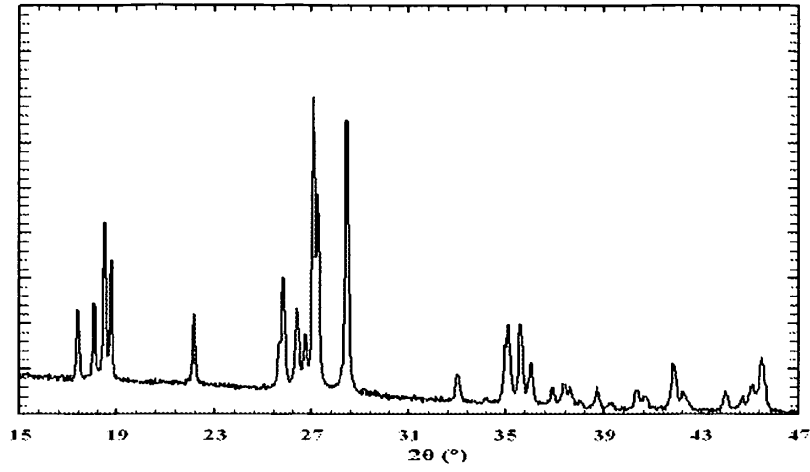


FIG. 10

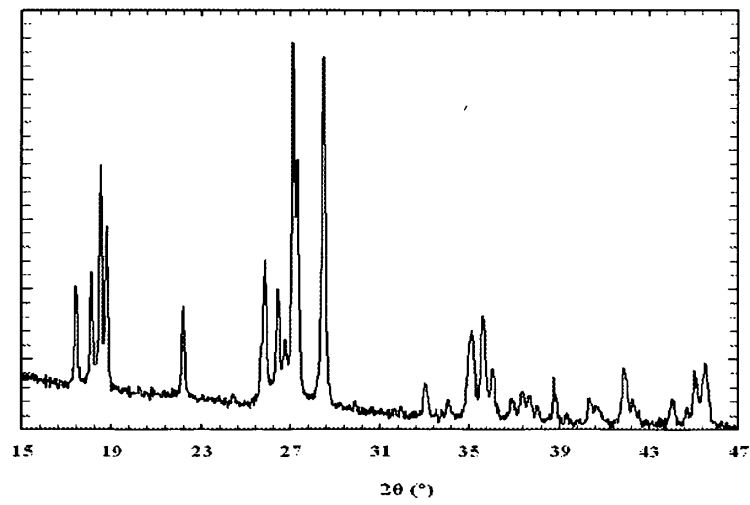


FIG. 11

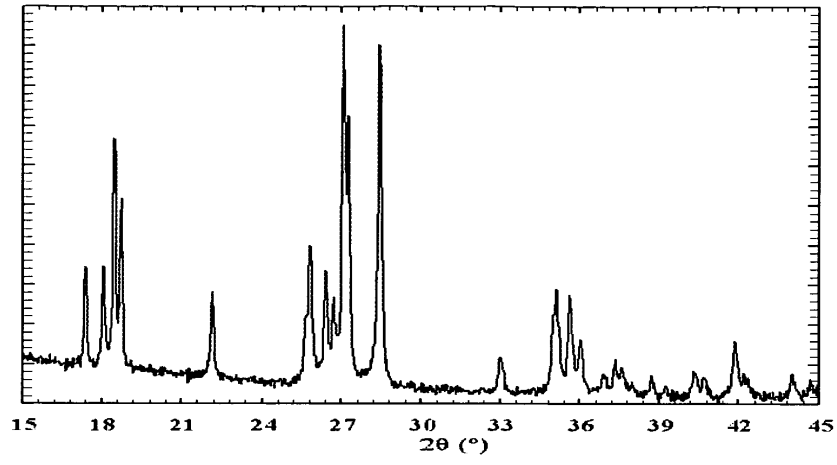


FIG. 12

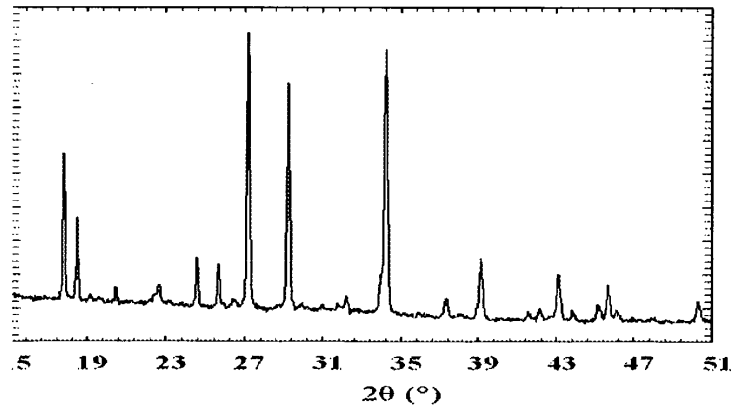


FIG. 13

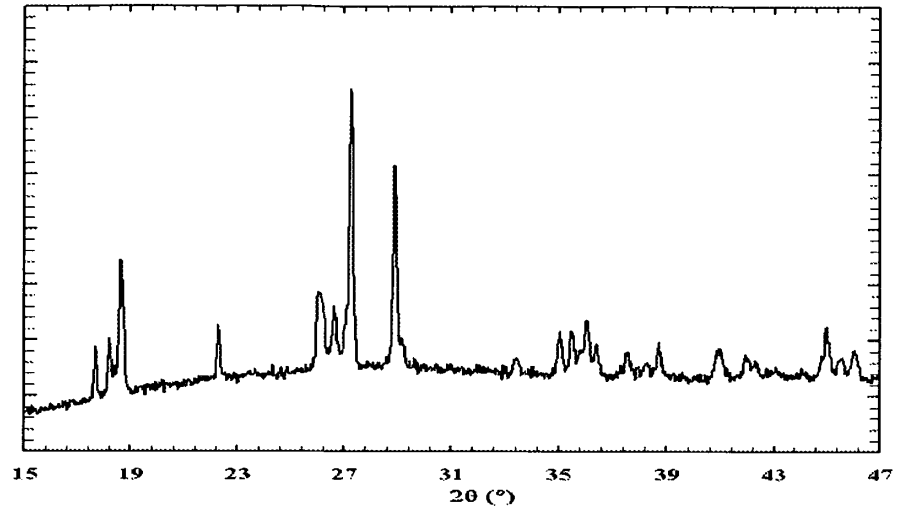


FIG. 14

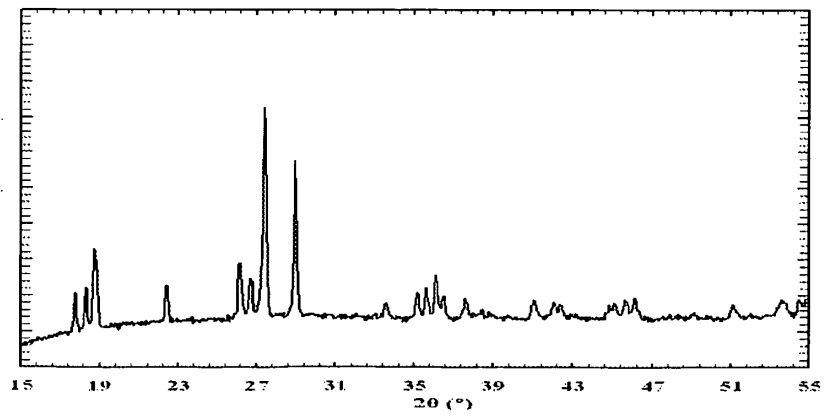


FIG. 15

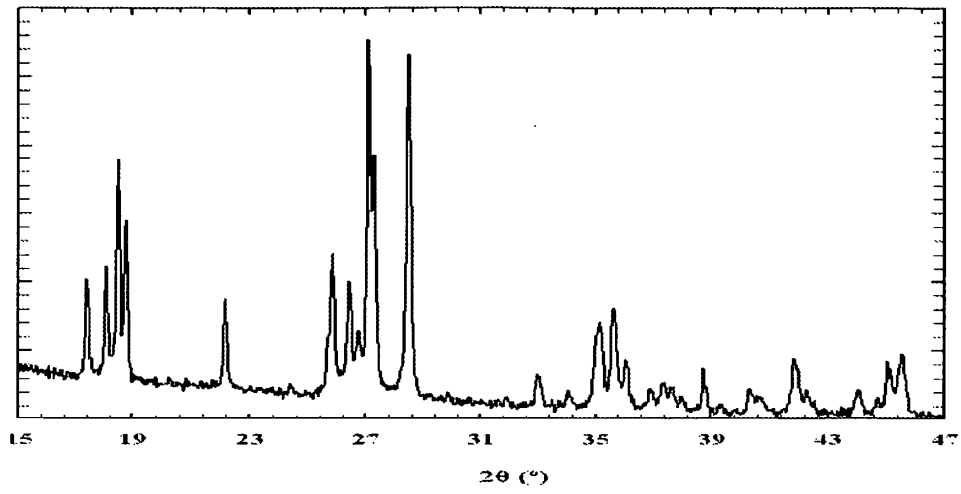


FIG. 16

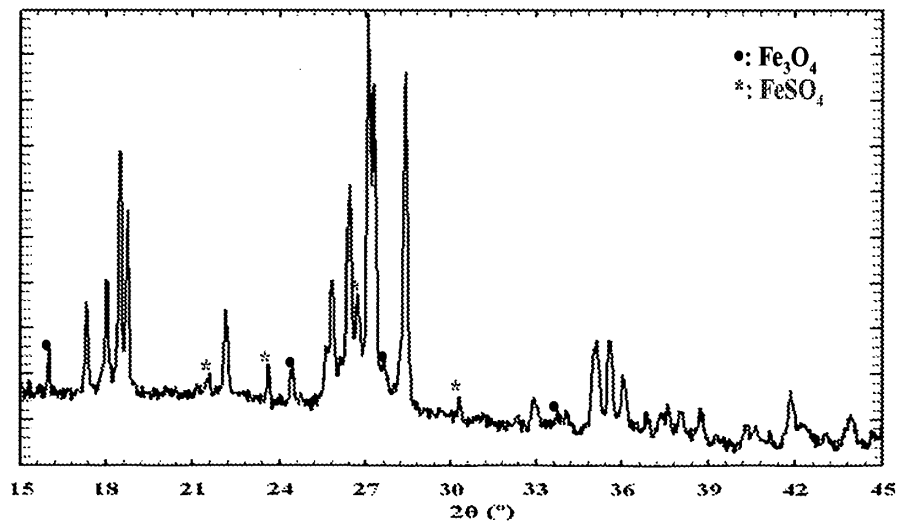


FIG. 17

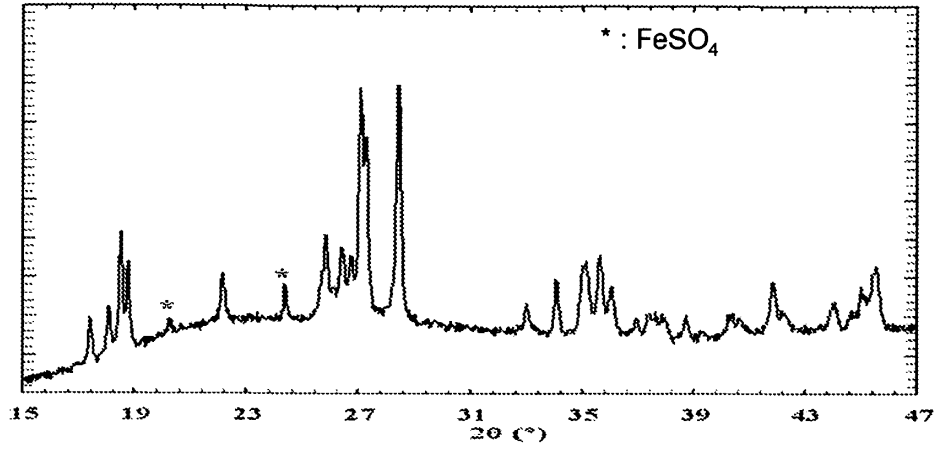


FIG. 18

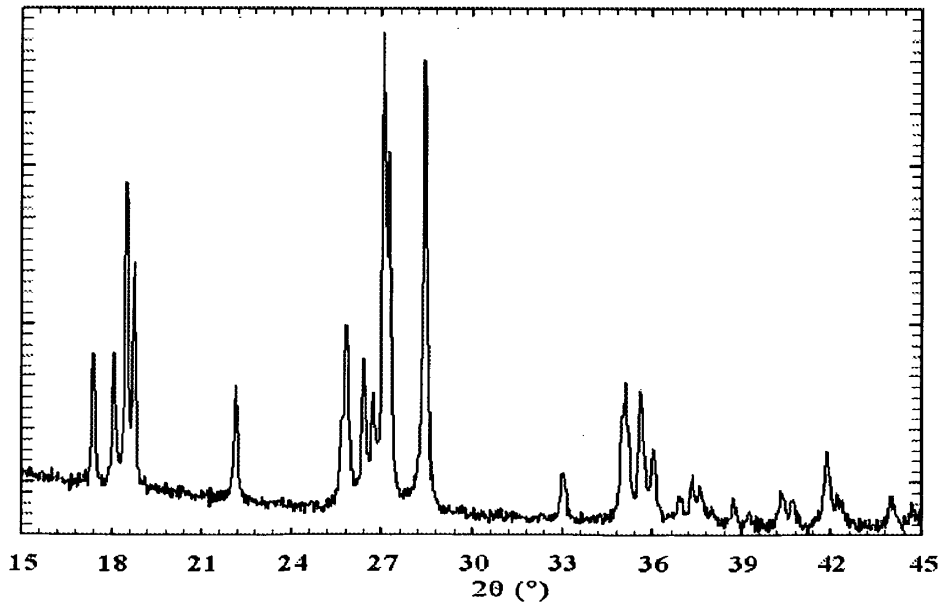


FIG. 19

