

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 501**

51 Int. Cl.:

C01B 25/38 (2006.01)

C01B 25/42 (2006.01)

C01G 45/00 (2006.01)

C01G 51/00 (2006.01)

C01G 53/00 (2006.01)

H01B 1/08 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 10/054 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2012 E 12769157 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.02.2016 EP 2761687**

54 Título: **Electrodo polianiónico condensado**

30 Prioridad:

30.09.2011 GB 201116877

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

05.04.2016

73 Titular/es:

**FARADION LTD. (100.0%)
The Innovation Centre, 217 Portobello
Sheffield S1 4DP, GB**

72 Inventor/es:

BARKER, JEREMY

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 565 501 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

Electrodo polianiónico condensado

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a electrodos que contienen un material activo que comprende materiales polianiónicos condensados, y a la utilización de dichos electrodos, por ejemplo en aplicaciones de batería de ión sodio. La invención se refiere además a determinados nuevos materiales y a la utilización de dichos materiales, por ejemplo como un material de electrodo.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las baterías de ión sodio son análogas en muchos aspectos a las baterías de ión litio que son de uso común actualmente; ambas son baterías secundarias reutilizables que comprenden un ánodo (electrodo negativo), un cátodo (electrodo positivo) y un material electrolítico, ambas son capaces de almacenar energía y ambas se cargan y descargan mediante un mecanismo de reacción similar. Al cargarse una batería de ión sodio (o de ión litio), los iones de Na^+ (o de Li^+) se desintercalan y migran hacia el ánodo. Simultáneamente pasan electrones de equilibrio de carga desde el cátodo, a través del circuito externo que contiene el cargador, hasta el ánodo de la batería. Durante la descarga se produce el mismo procedimiento, aunque en dirección contraria. Tras completarse un circuito, los electrones pasan de retorno desde el ánodo hasta el cátodo y los iones de Na^+ (o de Li^+) viajan de vuelta al cátodo.

La tecnología de baterías de ión litio ha recibido mucho atención en los últimos años y proporciona la batería portátil preferente para la mayoría de dispositivos electrónicos utilizados actualmente; sin embargo, el litio no es un metal que resulte económico de obtener y su coste es excesivo para la utilización en aplicaciones de gran escala. Por el contrario, la tecnología de las baterías de ión sodio está todavía en sus inicios aunque se percibe como ventajosa; el sodio es mucho más abundante que el litio y los investigadores predicen que proporcionará un modo más económico y duradero para almacenar energía en el futuro, en particular para aplicaciones de gran escala tales como el almacenamiento de energía en la red eléctrica. Sin embargo, todavía se necesita trabajar mucho antes de que las baterías de ión sodio se conviertan en una realidad industrial.

A partir de la técnica anterior es conocido, por ejemplo a partir de la solicitud de patente nº WO2011/078197, la preparación de baterías de ión sodio que contienen un material activo del electrodo que comprende una mezcla de un fosfato de sodio-metal de transición y unos polvos de un compuesto óxido-metal. De manera similar, la patente nº EP2239805 da a conocer electrodos que comprenden óxidos de metal de transición mezclados con sodio, y la patente US nº 6.872.492 enseña una batería de ión sodio que comprende un material activo de electrodo que comprende $\text{A}_a\text{M}_b(\text{XY}_4)_c\text{Z}_d$ en el que A es sodio, M es uno o más metales que comprende un metal capaz de experimentar oxidación a un estado de valencia más alto, XY_4 es un fosfato o grupo similar y z es OH o halógeno.

El documento nº US2004/206938 da a conocer materiales que comprenden la fórmula: $\text{AM}_b\text{XO}_{(3c+1)}$, y describe que dichos materiales son materiales de electrodo útiles en celdas electroquímicas. Sin embargo, ninguno de los materiales descritos en dicha técnica anterior se encuentra comprendido dentro del alcance de la presente invención.

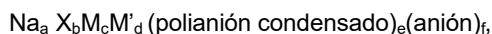
La patente EP nº 1.544.930 enseña materiales activos de fórmula general $\text{LiX}_b\text{MZ}_d(\text{A}_2\text{O}_7)_e(\text{A}'\text{O}_3)_f$ para la utilización en un electrodo para celdas de almacenamiento de litio, pero no existe exposición en dicha técnica anterior de materiales que contengan sodio como el componente metal alcalino principal, ni de la utilización de dichos materiales de sodio en electrodos de ión sodio.

La patente EP nº 2.752.925 describe materiales activos de electrodo positivos para baterías de sodio que pueden cargarse y descargarse a un potencial elevado. Los compuestos particulares están representados por la fórmula general siguiente: $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{AO}_4)_z(\text{P}_2\text{O}_7)_w$, en la que M es por lo menos uno seleccionado de entre el grupo que consiste de titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu) y cinc (Zn); A es por lo menos uno seleccionado de entre el grupo que consiste de aluminio (Al), silicio (Si), fósforo (P), azufre (S), titanio (Ti), vanadio (V) y tungsteno (W); x satisface la condición $4 \geq x \geq 2$; y satisface la condición $4 \geq y \geq 1$, z satisface la condición $4 \geq z \geq 0$; w satisface la condición $1 \geq w \geq 0$; y por lo menos uno de entre z y w es 1 o superior. La presente invención se encuentra específicamente limitada, excluyendo los compuestos descritos en dicha técnica anterior.

En un primer aspecto, la presente invención está destinada a proporcionar un electrodo de coste económico que contenga un material activo que resulte sencillo de fabricar y fácil de manipular y almacenar. Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un electrodo que presente una capacidad de carga inicial elevada y que sea capaz de ser recargado múltiples veces sin pérdida significativa de capacidad de carga.

65

Por lo tanto, la presente invención proporciona un electrodo que contiene un material activo que comprende:



5 en el que X es uno o más de entre Na^+ , Li^+ y K^+ ,

M es uno o más metales de transición,

M' es uno o más metales no de transición,

10 y

en el que $a > b$, $c > 0$, $d \geq 0$, $e \geq 1$ y $f > 0$ y en el que el polianión condensado comprende una o más fracciones fosforadas seleccionadas de entre $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{P}_3\text{O}_9^{5-}$ y $\text{P}_4\text{O}_{11}^{6-}$,

15 con la condición de que el material activo no se encuentra representado por la fórmula general $\text{Na}_x \text{M}_y (\text{AO}_4)_z (\text{P}_2\text{O}_7)_w$, en la que M es por lo menos uno seleccionado de entre el grupo que consiste de titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu) y cinc (Zn); A es por lo menos uno seleccionado de entre el grupo que consiste de aluminio (Al), silicio (Si), fósforo (P), azufre (S), titanio (Ti), vanadio (V) y tungsteno (W); x satisface la condición $4 \geq x \geq 2$; y satisface la condición $4 \geq y \geq 1$, z satisface la condición $4 \geq z \geq 0$; w satisface la condición $1 \geq w \geq 0$; y por lo menos uno de entre z y w es 1 o superior.

25 En particular, la presente invención proporciona un electrodo tal como se indica anteriormente en el que el material activo comprende un metal de transición seleccionado de entre uno o más de entre titanio, vanadio, niobio, tántalo, hafnio, cromo, molibdeno, tungsteno, manganeso, hierro, osmio, cobalto, níquel, paladio, platino, cobre, plata, oro, cinc y cadmio; un metal no de transición opcional seleccionado de entre uno o más de entre magnesio, calcio, berilio, estroncio, bario, aluminio y boro; un polianión condensado que comprende uno o más de entre titanio, vanadio, cromo, molibdeno, tungsteno, manganeso, aluminio, boro, carbono, silicio, fósforo, oxígeno, azufre, flúor, cloro, bromo y yod, y un anión opcional que puede comprender uno o más de entre haluro, hidróxido, borato, nitrato, silicato, arsenato, sulfato, vanadato, niobato, molibdato, tungstato, fosfato, carbonato, fluorofosfato y fluorosulfato.

30 En un electrodo particularmente ventajoso de la presente invención, el polianión condensado comprende uno o más de entre fósforo, boro, titanio, vanadio, molibdeno y azufre.

35 Además, en el caso de que se utilice un anión adicional, resulta especialmente preferente monofosfato (o en ocasiones denominado ortofosfato), $(\text{PO}_4)^{3-}$. Los monofosfatos se derivan de ácido H_3PO_4 y el grupo $(\text{PO}_4)^{3-}$ se caracteriza por la presencia de un átomo de fósforo central circundado por cuatro átomos de oxígeno, cada uno situado en los vértices de un tetraedro regular.

40 Los electrodos particularmente ventajosos de la presente invención utilizan un material de fase mixta que comprende Na^+ y uno o más de entre Li^+ y K^+ . Alternativamente, el material activo es tal que $b=0$.

45 Un polianión condensado es una especie cargada negativamente formada mediante la condensación de dos o más aniones simples. Las especies presentan estructuras que son principalmente octaédricas o tetraédricas o, en ocasiones, una mezcla de octaédrica y tetraédrica. Los polianiones condensados se caracterizan porque contienen dos o más átomos centrales que pueden ser iguales o diferentes entre sí, proporcionando homopolianiones (polianiones isocondensados) o polianiones heterocondensados (polianiones mixtos), respectivamente. Los átomos centrales pueden comprender uno o más de entre titanio, vanadio, cromo, molibdeno, tungsteno, manganeso, aluminio, boro, carbono, silicio, nitrógeno y fósforo. Entre los ejemplos de dichos polianiones heterocondensados se incluyen: $\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}^{4-}$, $\text{NiMo}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{CoMo}_2\text{O}_8^{2-}$ y $\text{MnMo}_2\text{O}_8^{2-}$.

50 Uno o más ligandos dependientes se encuentran unidos a los átomos centrales, y estos ligandos pueden seleccionarse de entre uno o más de entre oxígeno, hidróxido, azufre, flúor, cloro, bromo y yodo. No todos los ligandos dependientes unidos al átomo central deben ser iguales; de esta manera, son posibles los polianiones condensados con iso-ligando (en los que los ligandos son todos iguales) y los polianiones condensados hetero-ligando (en los que no todos los ligandos son iguales). En un polianión condensado hetero-ligando preferente, uno o más de los ligandos comprende uno o más átomos de haluro: flúor, bromo, yodo y cloro, y en un polianión condensado heteroligando preferente adicional, uno o más de los ligandos comprende oxígeno y uno o más de los otros ligandos comprende un halógeno, por ejemplo: $\text{Mn}_2\text{F}_6(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$.

55 Un electrodo particularmente preferente según la invención utiliza uno o más polianiones condensados que comprenden una o más fracciones de fósforo seleccionadas de entre $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{P}_3\text{O}_9^{5-}$ y $\text{P}_4\text{O}_{11}^{6-}$. Dichos polianiones de fosfato condensados son entidades aniónicas construidas a partir de tetraedros de PO_4 que comparten los vértices; la proporción O/P en el anión es $5/2 < \text{O}/\text{P} < 4$. Sin embargo, las fracciones de fosfato condensadas no deben confundirse con oxifosfatos, los cuales incluyen en su estructura atómica algunos átomos de oxígeno que no

65

pertenecen a la entidad aniónica. En todos los casos conocidos hasta hoy, el anión oxifosfato se caracteriza por una proporción $O/P > 4$.

Entre los ejemplos de materiales activos preferentes utilizados en el electrodo de la presente invención se incluyen:

- 5 i) $Na_aX_bM_cM'_dP_2O_7(PO_4)_2$
en el que $a > b$; $a+b=4$; $c+d=3$, y cada uno de los metales representados por M y M' presenta un estado de oxidación de +2,
- 10 ii) $Na_aX_bM_cM'_d(P_2O_7)_4(PO_4)$
en el que $a > b$; $a+b=7$; $c+d=4$, y cada uno de los metales representados por M y M' presenta un estado de oxidación de +3,
- 15 iii) $Na_aX_bM_cM'_d(P_2O_7)_4$
en el que $a > b$; $a+b=6$; $c+d=5$, y cada uno de los metales representados por M y M' presenta un estado de oxidación de +2,
- iv) $Na_aX_bM_cM'_d(P_2O_7)_4$
en el que $a > b$; $a+b=(8-2z)$; $c+d=(4+z)$, en los que $0 < z < 1$, y cada uno de los metales representados por M y M' presenta un estado de oxidación de +2,
- 20 v) $Na_aX_bM_cM'_dP_2O_7$
en el que $a > b$; $a+b=2$; $c+d=1$ y cada uno de los metales representados por M y M' presenta un estado de oxidación de +2,
- vi) $Na_aX_bM_cM'_d(P_2O_7)_2(PO_4)_2$
en el que $a > b$; $a+b=4$; $c+d=5$, y cada uno de los metales representados por M y M' presenta un estado de oxidación de +2, y
- 25 vii) $Na_aX_bM_cM'_d(P_2O_7)_4$
en el que $a > b$; $a+b=7$; $c+d=3$ y cada uno de los metales representados por M y M' presenta un estado de oxidación de +3,
- viii) $Na_aX_bM_cM'_dP_2O_7(PO_4)_2$
en el que $a > b$; $a+b=4$; $c+d=3$, en el que M_c comprende uno o más metales de transición, y preferentemente M_c comprende hierro en la forma Fe^{2+} ,
- 30 ix) $Na_aX_bM_cM'_d(P_2O_7)_2(PO_4)_2$
en el que $a > b$; $a+b=4$; $c+d=5$, M_c comprende uno o más metales de transición, y preferentemente M_c comprende hierro en la forma Fe^{2+} ,
- x) $Na_6M_cM'_d(P_2O_7)_5$
en el que $c > 0$, $c+d=7$, y M y M' presentan un estado de oxidación de +2,
- 35 xi) $NaMP_2O_7$
en el que M es un metal de transición con un estado de oxidación de +3,
- xii) $Na_2Mn_3(P_2O_7)_2$, y
- xiii) $Na_4Mn_2F_6(P_2O_7)$.
- 40 En todos los casos, M y M' son metales de transición y metales no de transición, respectivamente, tal como se ha indicado anteriormente.

Los electrodos según la presente invención resultan adecuados para la utilización en muchas aplicaciones diferentes, por ejemplo dispositivos de almacenamiento de energía, baterías recargables, dispositivos electroquímicos y dispositivos electrocromáticos. Ventajosamente, los electrodos según la invención se utilizan conjuntamente con un contraelectrodo y uno o más materiales electrolíticos. Los materiales electrolíticos pueden ser cualesquiera materiales convencionales o conocidos y pueden comprender uno o más electrolitos acuosos o uno o más electrolitos no acuosos o mezclas de los mismos.

50 Los materiales activos de la presente invención pueden prepararse utilizando cualquier método conocido y/o conveniente.

Por ejemplo, los materiales precursores pueden calentarse en un horno, de manera que se facilite un proceso de reacción de estado sólido. Además, la conversión de un material rico en ión sodio en un material rico en ión litio puede llevarse a cabo utilizando un procedimiento de intercambio iónico. Entre las maneras típicas de conseguir un intercambio de ión Na a ión Li se incluyen:

1. mezclar el material rico en ión sodio con un exceso de un material de ión litio, por ejemplo $LiNO_3$, calentando hasta aproximadamente el punto de fusión del $LiNO_3$ (264°C), enfriando y después lavando para eliminar el $LiNO_3$ en exceso,
- 60 2. Tratar el material rico en ión Na con una solución acuosa de sales de litio, por ejemplo LiCl 1 M en agua, y
3. Tratar el material rico en ión Na con una solución no acuosa de sales de litio, por ejemplo LiBr, en uno o más alcoholes alifáticos, tales como hexanol, propanol, etc.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

A continuación se describe la presente invención haciendo referencia a los dibujos siguientes, en los que:

- 5 La figura 1 es un patrón de DRX para $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2$ (fuera del alcance de la presente invención) preparado según el Ejemplo 4c.
 La figura 2 es un patrón de DRX para $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (fuera del alcance de la presente invención) preparado según el Ejemplo 5c.
 La figura 3 es un patrón de DRX para $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (fuera del alcance de la presente invención) preparado según el Ejemplo 6c.
 10 La figura 4 muestra los datos de corriente constante del primer ciclo para un electrodo (fuera del alcance de la presente invención) que comprende $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ preparado según el Ejemplo 4c.
 La figura 5 es un patrón de DRX para $\text{Na}_4\text{Fe}_3\text{P}_2\text{O}_7(\text{PO}_4)_2$ (fuera del alcance de la presente invención) preparado según el Ejemplo 7.
 15 La figura 6 es un patrón de DRX para $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ preparado según el Ejemplo 8 (comprendido dentro del alcance de la presente invención).
 La figura 7 muestra los datos de corriente constante del primer ciclo para el material activo $\text{Na}_4\text{Fe}_3\text{P}_2\text{O}_7(\text{PO}_4)_2$.
 La figura 8 muestra los datos de corriente constante de primer ciclo para el material activo $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$.
 La figura 9 es un patrón de DRX para $\text{Na}_7\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ (fuera del alcance de la presente invención) preparado según el
 20 Ejemplo 9, y la figura 10 muestra los datos de corriente constante del primer ciclo para el material activo $\text{Na}_7\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

- 25 Los materiales activos utilizados en la presente invención se preparan a escala de laboratorio utilizando el método genérico siguiente:

Método de síntesis genérico:

- 30 Las cantidades requeridas de los materiales precursores se mezclaron íntimamente entre sí y después la mezcla precursora resultante se peletizó utilizando una prensa hidráulica. A continuación, se calentó el material peletizado en un horno de tubo o en un horno de cámara utilizando una atmósfera inerte en flujo (por ejemplo argón o nitrógeno) o una atmósfera de aire ambiente, a una temperatura del horno de entre aproximadamente 500°C y aproximadamente 1.000°C hasta formarse el producto de reacción, determinado mediante espectroscopía de difracción de rayos X. Tras enfriarlo, se sacó el producto de reacción del horno y se molió produciendo unos polvos.
 35 Mediante la utilización del método anteriormente indicado se prepararon los materiales activos utilizados en la presente invención, tal como se resume posteriormente, en los Ejemplos 1 a 6:

EJEMPLO 1

- 40 MATERIAL OBJETIVO: $\text{Na}_2\text{MnMo}_2\text{O}_8$ (fuera del alcance de la presente invención)
 Materiales de partida: Na_2CO_3 (0,57g)
 MnCO_3 (0,89 g)
 MoO_3 (2,22 g)
 45 Parámetros del horno: horno de mufla, de tipo gas (aire ambiente)
 Tasa de variación: 5°C/min., temperatura: 650°C, tiempo de permanencia: 6 horas

EJEMPLO 2:

- 50 MATERIAL OBJETIVO: $\text{Na}_2\text{NiMo}_2\text{O}_8$ (fuera del alcance de la presente invención)
 Materiales de partida: Na_2CO_3 (0,75 g)
 NiO (0,53 g)
 MoO_3 (2,03 g)
 55 Parámetros del horno: horno de mufla, de tipo gas (aire ambiente)
 Tasa de variación: 3°C/min., temperatura: 650°C, tiempo de permanencia: 6 horas

EJEMPLO 3:

- 60 MATERIAL OBJETIVO: $\text{Na}_2\text{CoMo}_2\text{O}_8$ (fuera del alcance de la presente invención)
 Materiales de partida: Na_2CO_3 (0,75 g)
 CoCO_3 (0,84 g)
 MoO_3 (2,03 g)
 65 Parámetros del horno: horno de mufla, de tipo gas (aire ambiente)

Tasa de variación: 5°C/min., temperatura: 650°C, tiempo de permanencia: 6 horas

EJEMPLO 4a:

- 5 MATERIAL OBJETIVO: $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (fuera del alcance de la presente invención)
 Materiales de partida: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (1,29 g)
 MnCO_3 (1,67 g)
 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (1,11 g)
- 10 Parámetros del horno: horno de mufla, de tipo gas (aire ambiente)
 Tasa de variación: 3°C/min., temperatura: 300°C, tiempo de permanencia: 6 horas

EJEMPLO 4b:

- 15 MATERIAL OBJETIVO: $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (fuera del alcance de la presente invención)
 Materiales de partida: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (1,29 g)
 MnCO_3 (1,67 g)
 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (1,11 g)
- 20 Parámetros del horno: horno de mufla, de tipo gas (aire ambiente)
 Condiciones del Ejemplo 4a, seguido de una tasa de variación: 3°C/min., temperatura: 500°C, tiempo de permanencia: 6 horas

EJEMPLO 4c:

- 25 MATERIAL OBJETIVO: $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (fuera del alcance de la presente invención)
 Materiales de partida: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (1,29 g)
 MnCO_3 (1,67 g)
 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (1,11 g)
- 30 Parámetros del horno: horno de mufla, de tipo gas (aire ambiente)
 Condiciones del Ejemplo 4a, seguido de una tasa de variación: 3°C/min., temperatura: 500°C, tiempo de permanencia: 6 horas

EJEMPLO 5a:

- 35 MATERIAL OBJETIVO: $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (fuera del alcance de la presente invención)
 Materiales de partida: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (1,26g)
 CoCO_3 (1,69 g)
 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (1,09g)
- 40 Parámetros del horno: horno de mufla, de tipo gas (aire ambiente)
 Tasa de variación: 3°C/min., temperatura: 300°C, tiempo de permanencia: 6 horas

EJEMPLO 5b:

- 45 MATERIAL OBJETIVO: $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (fuera del alcance de la presente invención)
 Materiales de partida: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (1,26g)
 CoCO_3 (1,69 g)
 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (1,09g)
- 50 Parámetros del horno: horno de mufla, de tipo gas (aire ambiente)
 Condiciones del Ejemplo 5a, seguido de una tasa de variación: 3°C/min., temperatura: 500°C, tiempo de permanencia: 6 horas

EJEMPLO 5c:

- 55 MATERIAL OBJETIVO: $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (fuera del alcance de la presente invención)
 Materiales de partida: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (1,26g)
 CoCO_3 (1,69 g)
 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (1,09g)
- 60 Parámetros del horno: horno de mufla, de tipo gas (aire ambiente)
 Condiciones del Ejemplo 5b, seguido de una tasa de variación: 3°C/min., temperatura: 700°C, tiempo de permanencia: 6 horas

EJEMPLO 6a:

- 65

ES 2 565 501 T3

- 5 MATERIAL OBJETIVO: $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (fuera del alcance de la presente invención)
Materiales de partida: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (1,26g)
 NiCO_3 (1,69 g)
 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (1,09g)
Parámetros del horno: horno de mufla, de tipo gas (aire ambiente)
Tasa de variación: 3°C/min., temperatura: 300°C, tiempo de permanencia: 6 horas
- 10 **EJEMPLO 6b:**
- 15 MATERIAL OBJETIVO: $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (fuera del alcance de la presente invención)
Materiales de partida: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (1,26g)
 NiCO_3 (1,69 g)
 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (1,09g)
Parámetros del horno: horno de mufla, de tipo gas (aire ambiente)
Condiciones del Ejemplo 6a, seguido de una tasa de variación: 3°C/min., temperatura: 500°C, tiempo de permanencia: 6 horas
- 20 **EJEMPLO 6c:**
- 25 MATERIAL OBJETIVO: $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (fuera del alcance de la presente invención)
Materiales de partida: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (1,26 g)
 NiCO_3 (1,69 g)
 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (1,09 g)
Parámetros del horno: horno de mufla, de tipo gas (aire ambiente)
Condiciones del Ejemplo 6b, seguido de una tasa de variación: 3°C/min., temperatura: 700°C, tiempo de permanencia: 6 horas
- 30 **EJEMPLO 7:**
- 35 MATERIAL OBJETIVO: $\text{Na}_4\text{Fe}_3\text{P}_2\text{O}_7(\text{PO}_4)_2$ (fuera del alcance de la presente invención)
Materiales de partida: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (0,85 g)
 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,73 g)
 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0,74 g)
Parámetros del horno: horno de tubo, de tipo gas (argón)
Tasa de variación: 5°C/min., temperatura: 300°C; tiempo de permanencia: 6 horas, seguido de 500°C durante 6 horas
- 40 **EJEMPLO 8:**
- 45 MATERIAL OBJETIVO: $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ (según la presente invención)
Materiales de partida: Na_2CO_3 (1,61 g)
 V_2O_5 (1,57 g)
 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0,26 g)
C (0,26 g)
Parámetros del horno: horno de tubo, de tipo gas (nitrógeno)
Tasa de variación: 5°C/min., temperatura: 300°C, tiempo de permanencia: 2 horas, seguido de 800°C durante 36 horas, seguido de 800°C durante 8 horas y 800°C durante 30 horas con trituración intermitente.
- 50 **EJEMPLO 9:**
- 55 MATERIAL OBJETIVO: $\text{Na}_7\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ (fuera del alcance de la presente invención)
Materiales de partida: Na_2HPO_4 (2,89 g)
 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (1,81 g)
 V_2O_5 (1,24 g)
 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (2,34 g)
C (0,20 g)
Parámetros del horno: horno de tubo, de tipo gas (nitrógeno)
Tasa de variación: 5°C/min., temperatura: 300°C, tiempo de permanencia: 4 horas, seguido de 650°C durante 8 horas, seguido de 750°C durante 8 horas con trituración intermitente.
- 65 Los materiales de producto resultantes se analizaron mediante técnicas de difracción de rayos X utilizando un instrumento de DRX Siemens D5000 para confirmar que se habían preparado los materiales objetivo deseados y

para establecer la pureza de fase del material de producto y para determinar los tipos de impureza presentes. Para dicha información resulta posible determinar los parámetros de red de la celda unitaria.

5 Las condiciones operativas típicas utilizadas para obtener los espectros de DRX ilustrados en las figuras, a continuación:

Tamaños de ranura: 1 mm, 1 mm, 0,1 mm

Intervalo: $2\theta = 5^\circ-60^\circ$

Longitud de onda de rayos X=1,5418 Å (Angstroms) ($K\alpha$ de Cu)

10 Velocidad: 2 segundos/etapa

Incremento: $0,015^\circ$

Resultados

15 Se sometieron a ensayo los materiales objetivo en una celda electroquímica de ensayo de ánodo de metal litio con el fin de determinar su capacidad específica y también para establecer si presentaba el potencial de experimentar ciclos de carga y descarga. Una celda electroquímica de ensayo de ánodo de metal litio que contiene el material activo se construye de la manera siguiente:

Procedimiento genérico para fabricar una celda electroquímica de ensayo de metal litio

25 El electrodo positivo se prepara mediante moldeo por solvente de una suspensión del material activo, carbono conductor, ligante y solvente. El carbono conductor utilizado es Super P (Timcal). Se utilizó el copolímero PVdF (por ejemplo Kynar Flex 2801, Elf Atochem Inc.) como el ligante y se utilizó acetona como el solvente. A continuación se moldeó la suspensión sobre vidrio y se formó una película independiente ("free-standing") de electrodo al evaporarse el solvente. La película de electrodo contiene los componentes siguientes, expresados en porcentaje en peso: 80% de material activo, 8% de carbono Super P y ligante Kynar 2801 al 12%. Opcionalmente puede utilizarse un colector de corriente de aluminio para contactar con el electrodo positivo, o alternativamente, puede utilizarse litio metálico sobre un colector de corriente de cobre como el electrodo negativo. El electrolito comprende uno de los siguientes:

30 (i) una solución 1 M de LiPF_6 en carbonato de etileno (CE) y carbonato de dimetilo (CDM) en una proporción en peso de 2:1, (ii) una solución 1 M de LiPF_6 en carbonato de etileno (CE) y carbonato de dietilo (CDE) en una proporción en peso de 1:1, o (iii) una solución 1 M de LiPF_6 en carbonato de propileno (CP). Se interpuso un separador de fibra de vidrio (Whatman, GF/A) o un separador de polipropileno poroso (por ejemplo Celgard 2400) humectado por el electrolito, entre los electrodos positivo y negativo.

Datos de corriente constante del primer ciclo

40 La figura 4 muestra los datos de corriente constante del primer ciclo para el material activo $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (preparado en el Ejemplo 4c). El voltaje de circuito abierto (VCA) de la celda sin modificación era de 3,22 V vs. Li. Los datos de corriente constante se recogieron utilizando un contraelectrodo de metal litio a una densidad de corriente de $0,1 \text{ mA/cm}^2$, entre los límites de voltaje 1,00 y 4,60 V. Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Se supone que el sodio se extrae del material activo durante la carga inicial de la celda. Se extrae de la celda una carga equivalente a una capacidad específica del material de 57 mAh/g.

45 Se espera a partir de consideraciones termodinámicas que el sodio extraído del material de $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ durante el procedimiento inicial de carga, entre dentro del electrolito y resulte desplazado al 'depositarse' sobre el ánodo de metal litio (es decir liberando más litio al electrolito). Por lo tanto, durante la posterior descarga de la celda, se supone que se reinserta en el material una mezcla de litio y sodio. El procedimiento de reinsertación corresponde a 102 mAh/g; ello indica la reversibilidad de los procesos de extracción-inserción. La naturaleza generalmente simétrica de las curvas de carga-descarga mostradas en la figura 4 indican además la excelente reversibilidad del sistema.

55 La figura 7 muestra los datos de corriente constante del primer ciclo para el material activo $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (preparado tal como en el Ejemplo 7). El voltaje de circuito abierto (VCA) de la celda sin modificación era de 2,93 V vs. Li. Los datos de corriente constante se recogieron utilizando un contraelectrodo de metal litio a una densidad de corriente de $0,04 \text{ mA/cm}^2$, entre los límites de voltaje 2,0 y 4,0 V. Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Se supone que el sodio se extrae del material activo durante la carga inicial de la celda. Se extrajo del material una carga equivalente a una capacidad específica del material de 130 mAh/g.

60 Se espera a partir de consideraciones termodinámicas que el sodio extraído del material de $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ durante el procedimiento inicial de carga, entre dentro del electrolito y resulte desplazado al 'depositarse' sobre el ánodo de metal litio (es decir liberando más litio al electrolito). Por lo tanto, durante la posterior descarga de la celda, se supone que se reinserta en el material una mezcla de litio y sodio. El procedimiento de reinsertación corresponde a 111 mAh/g; ello indica la reversibilidad de los procesos de extracción-inserción. La naturaleza generalmente

simétrica de las curvas de carga-descarga mostradas en la figura 7 indica además la excelente reversibilidad del material.

5 La figura 8 muestra los datos de corriente constante del primer ciclo para el material activo $\text{Na}_4\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ (preparado tal como en el Ejemplo 8). El voltaje de circuito abierto (VCA) de la celda sin modificación era de 3,20 V vs. Li. Los datos de corriente constante se recogieron utilizando un contraelectrodo de metal litio a una densidad de corriente de $0,04 \text{ mA/cm}^2$, entre los límites de voltaje 3,0 y 4,4 V. Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Se supone que el sodio se extrae del material activo durante la carga inicial de la celda. Se extrajo del material una carga equivalente a una capacidad específica del material de 76 mAh/g.

10 Se espera a partir de consideraciones termodinámicas que el sodio extraído del material de $\text{Na}_4\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ durante el procedimiento inicial de carga, entre dentro del electrolito y resulte desplazado al 'depositarse' sobre el ánodo de metal litio (es decir liberando más litio al electrolito). Por lo tanto, durante la posterior descarga de la celda, se supone que se reinserta en el material una mezcla de litio y sodio. El procedimiento de reinsertión corresponde a 64 mAh/g; ello indica la reversibilidad de los procesos de extracción-inserción. La naturaleza generalmente simétrica de las curvas de carga-descarga mostradas en la figura 8 indica además la excelente reversibilidad del material.

20 La figura 10 muestra los datos de corriente constante del primer ciclo para el material activo $\text{Na}_7\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ (preparado tal como en el Ejemplo 9). El voltaje de circuito abierto (VCA) de la celda sin modificación era de 3,15 V vs. Li. Los datos de corriente constante se recogieron utilizando un contraelectrodo de metal litio a una densidad de corriente de $0,02 \text{ mA/cm}^2$, entre los límites de voltaje 3,0 y 4,7 V. Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Se supone que el sodio se extrae del material activo durante la carga inicial de la celda. Se extrajo del material una carga equivalente a una capacidad específica del material de 163 mAh/g.

25 Se espera a partir de consideraciones termodinámicas que el sodio extraído del material de $\text{Na}_7\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ durante el procedimiento inicial de carga, entre dentro del electrolito y resulte desplazado al 'depositarse' sobre el ánodo de metal litio (es decir liberando más litio al electrolito). Por lo tanto, durante la posterior descarga de la celda, se supone que se reinserta en el material una mezcla de litio y sodio. El procedimiento de reinsertión corresponde a 71 mAh/g; ello indica la reversibilidad de los procesos de extracción-inserción. La naturaleza generalmente simétrica de las curvas de carga-descarga mostradas en la figura 10 indica además la razonable reversibilidad del material.

30

REIVINDICACIONES

1. Electrodo que contiene un material activo que comprende:



en el que X es uno o más de entre Na^+ , Li^+ y K^+ ,

M es uno o más metales de transición,

M' es uno o más metales no de transición,

10 en el que $a > b$, $c > 0$, $d \geq 0$, $e \geq 1$ y $f > 0$ y en el que el polianión condensado comprende uno o más fracciones de fósforo seleccionadas de entre $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{P}_3\text{O}_9^{5-}$ y $\text{P}_4\text{O}_{11}^{6-}$,

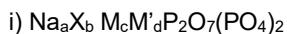
con la condición de que el material activo no se encuentre representado por la fórmula general $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{AO}_4)_z(\text{P}_2\text{O}_7)_w$

(en la que M es por lo menos uno seleccionado de entre el grupo que consiste de titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu) y cinc (Zn)); A es por lo menos uno

15 seleccionado de entre el grupo que consiste de aluminio (Al), silicio (Si), fósforo (P), azufre (S), titanio (Ti), vanadio (V) y tungsteno (W); x satisface la condición $4 \geq x \geq 2$; y satisface la condición $4 \geq y \geq 1$, z satisface la condición $4 \geq z \geq 0$; w satisface la condición $1 \geq w \geq 0$; y por lo menos uno de entre z y w es 1 o superior.

20 2. Electrodo según la reivindicación 1, en el que el metal de transición comprende uno o más de entre titanio, vanadio, niobio, tántalo, hafnio, cromo, molibdeno, tungsteno, manganeso, hierro, osmio, cobalto, níquel, paladio, platino, cobre, plata, oro, cinc y cadmio, en el que el metal opcional no de transición comprende uno o más de entre magnesio, calcio, berilio, estroncio, bario, aluminio y boro, y en el que el anión comprende uno o más de entre borato, nitrato, silicato, arsenato, sulfato, vanadato, niobato, molibdato, tungstato, fosfato, carbonato, fluorofosfato, fluorosulfato, haluro e hidróxido.

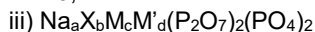
25 3. Electrodo según la reivindicación 1 que contiene un material activo seleccionado de entre:



en el que $a > b$; $a + b = 4$; $c + d = 3$, y cada uno de los metales representados por M y M' presenta un estado de oxidación de +2,



en el que $a > b$; $a + b = 7$; $c + d = 4$, y cada uno de los metales representados por M y M' presenta un estado de oxidación de +3,

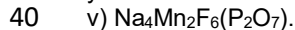


35 en el que $a > b$, $a + b = 4$, $c + d = 5$, y cada uno de los metales representados por M y M' presenta un estado de oxidación de +2,

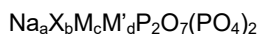


en el que $a > b$, $a + b = 4$, $c + d = 3$, en el que M_c comprende uno o más metales de transición,

y



4. Electrodo según la reivindicación 1 que contiene un material activo que comprende:



45 en el que $a > b$, $a + b = 4$, $c + d = 3$, en el que M_c comprende hierro en forma de Fe^{2+} .

5. Electrodo según la reivindicación 1 que contiene un compuesto activo que comprende:



en el que $a > b$, $a + b = 4$, $c + d = 5$, en el que M_c comprende hierro en forma de Fe^{2+} .

6. Electrodo según la reivindicación 1, en el que el polianión o polianiones condensados son polianiones condensados con heteroligando.

7. Electrodo según la reivindicación 6, en el que uno o más de los ligandos del polianión condensado con heteroligando son fracciones que contienen haluro.

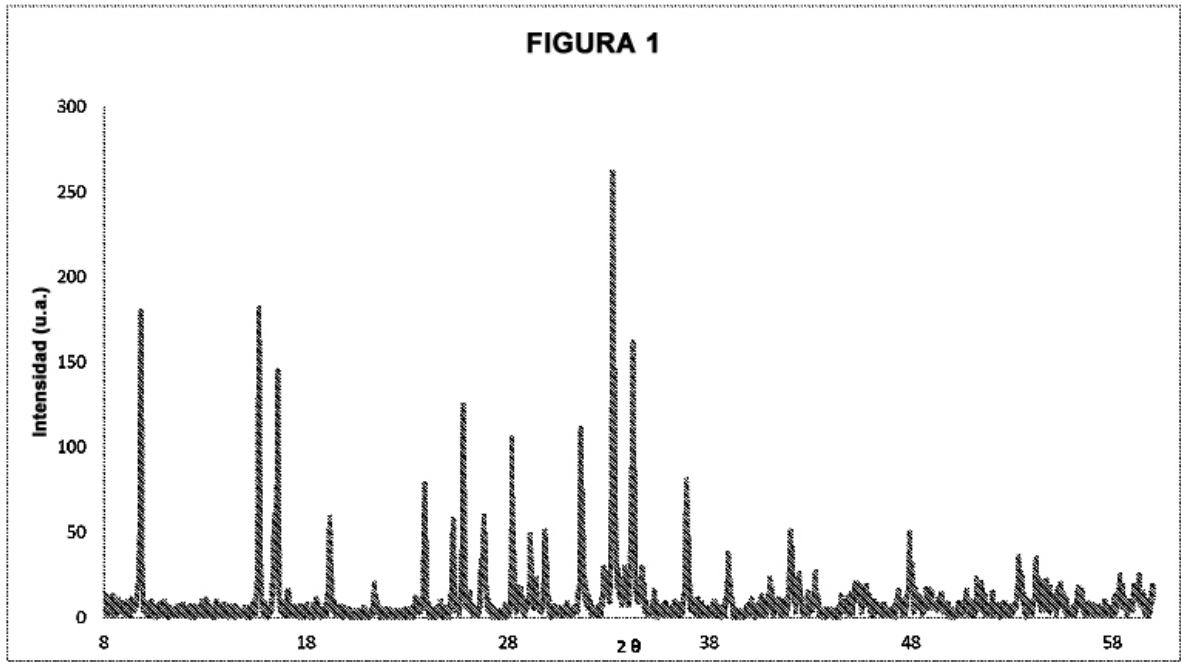
60 8. Electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 utilizado conjuntamente con un contraelectrodo y uno o más materiales de electrolito.

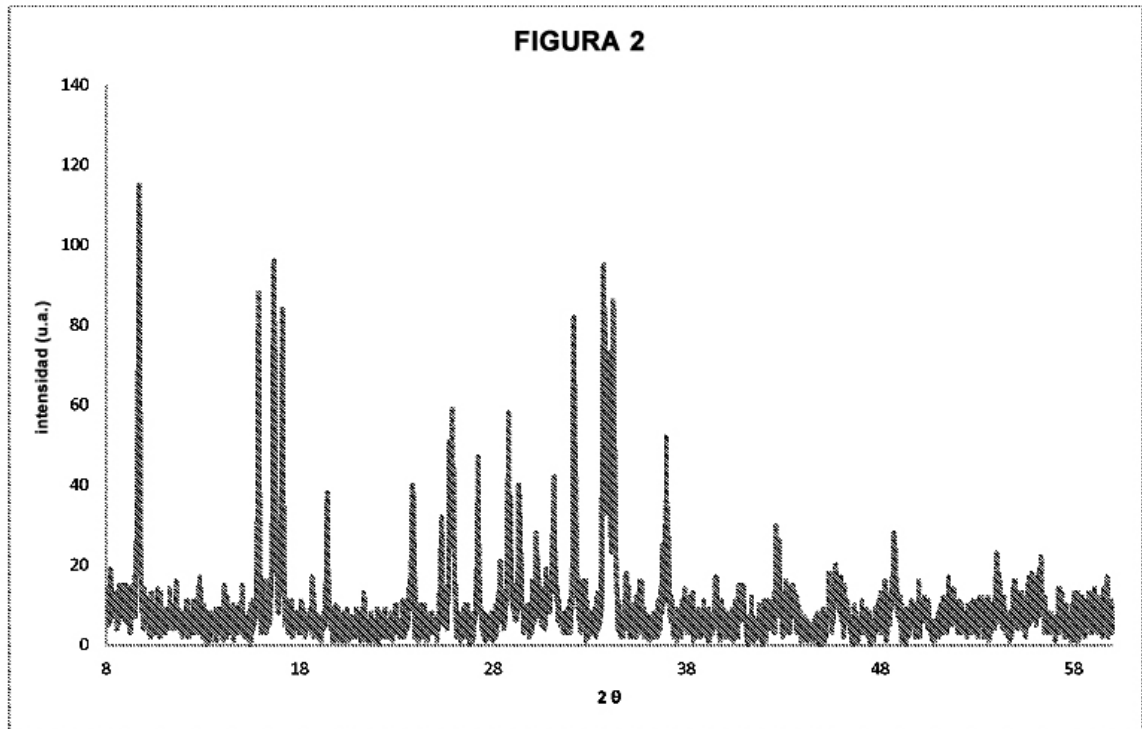
9. Electrodo según la reivindicación 8, en el que el material de electrolito comprende un electrolito acuoso.

65 10. Electrodo según la reivindicación 8, en el que el material de electrolito comprende un electrolito no acuoso.

ES 2 565 501 T3

11. Dispositivo de almacenamiento de energía que comprende un electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 5 12. Dispositivo de almacenamiento de energía según la reivindicación 11 adecuado para la utilización como uno o más de los siguientes: una celda de ión sodio, una celda de metal sodio, una celda de ión no acuoso y una celda de ión acuoso.
13. Batería recargable que comprende un electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 10 14. Dispositivo electroquímico que comprende un electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
15. Dispositivo electroquímico que comprende un electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.





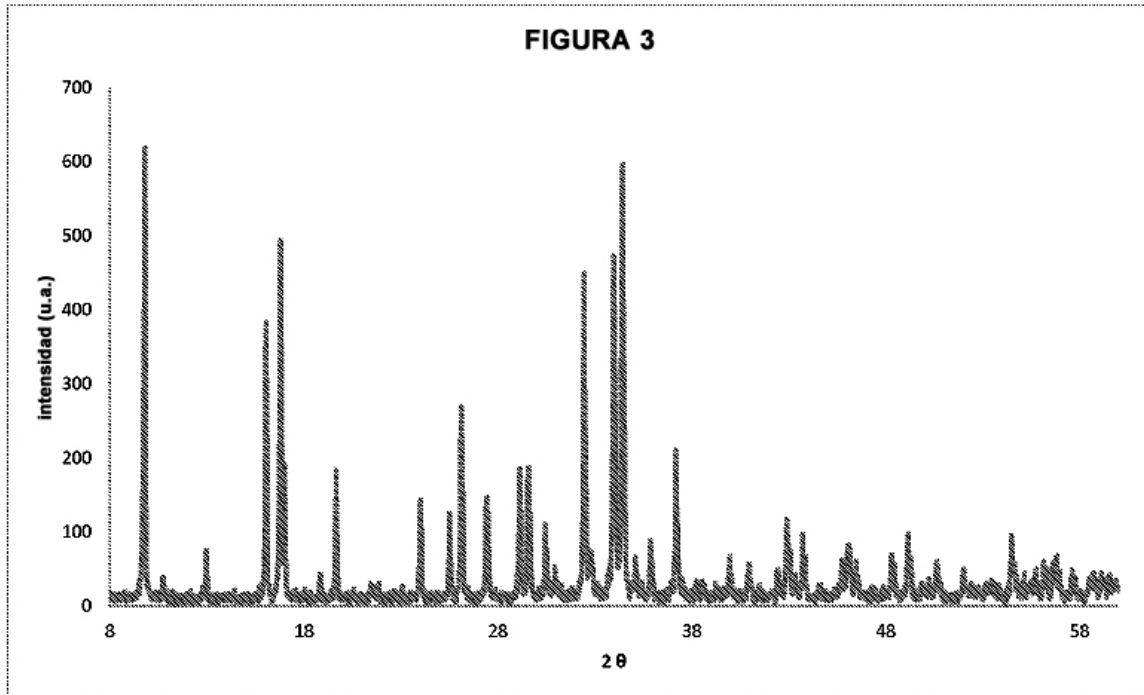


FIGURA 4

Celda S10810 $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ Celda botón Li/Li⁺ electrolito/cátodo

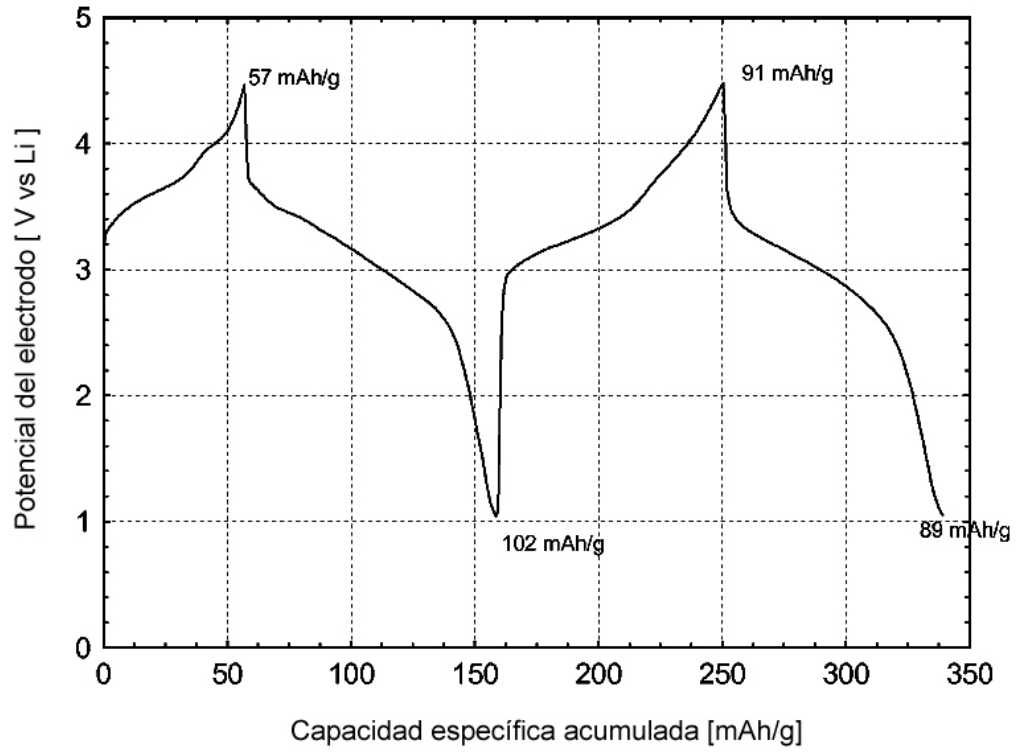


FIGURA 5

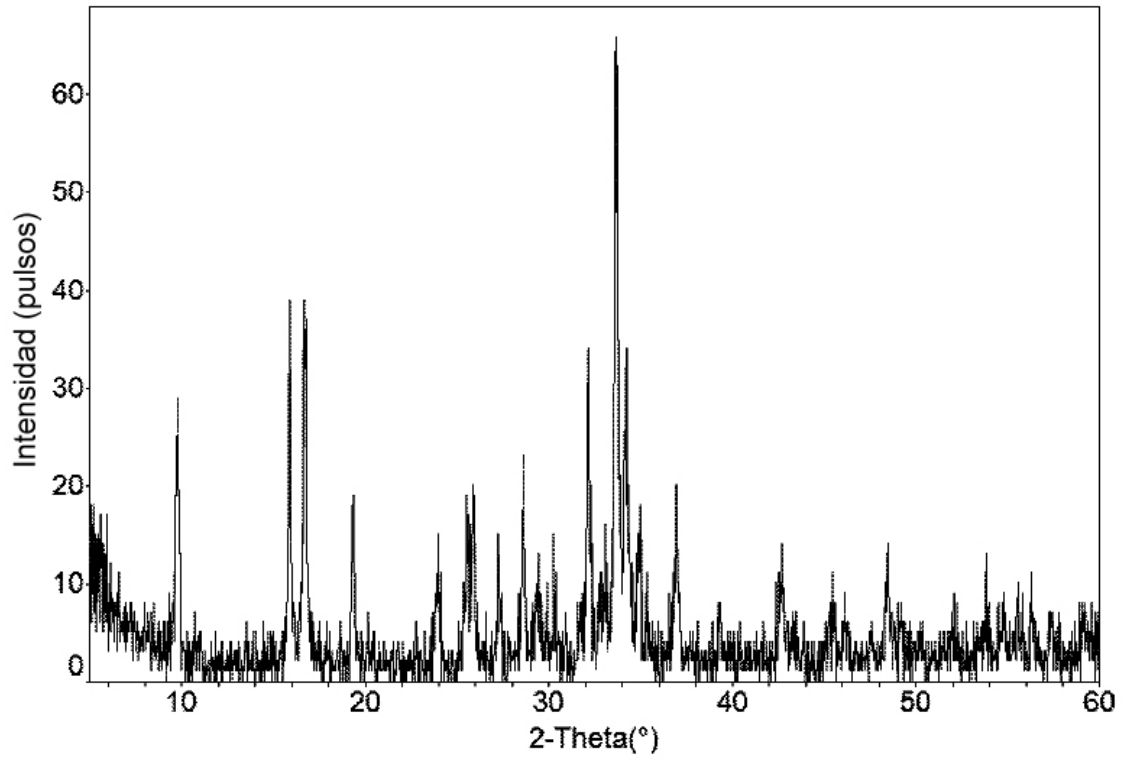


FIGURA 6

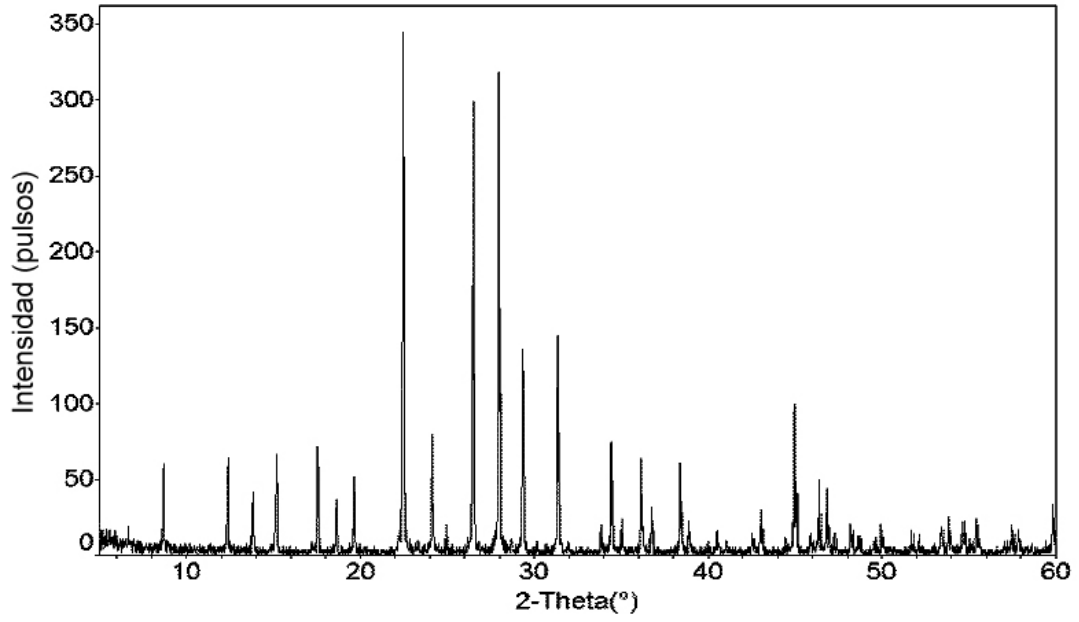


FIGURA 7

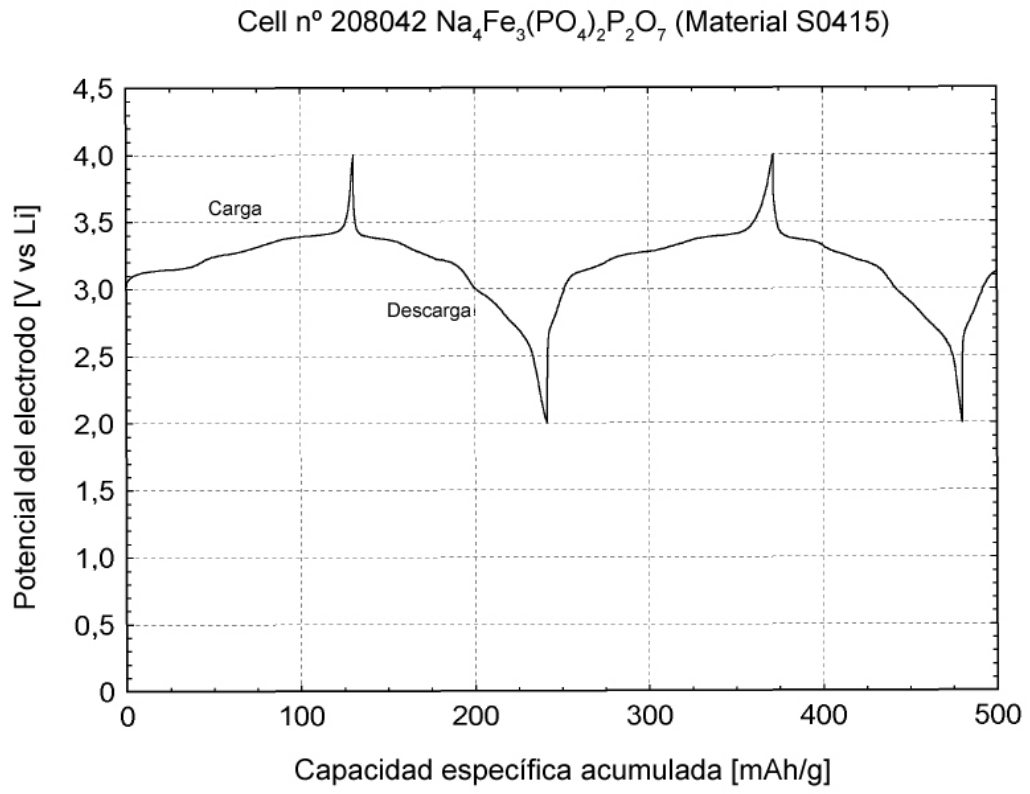


FIGURA 8

Celda nº 111075 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ (Material X0119)

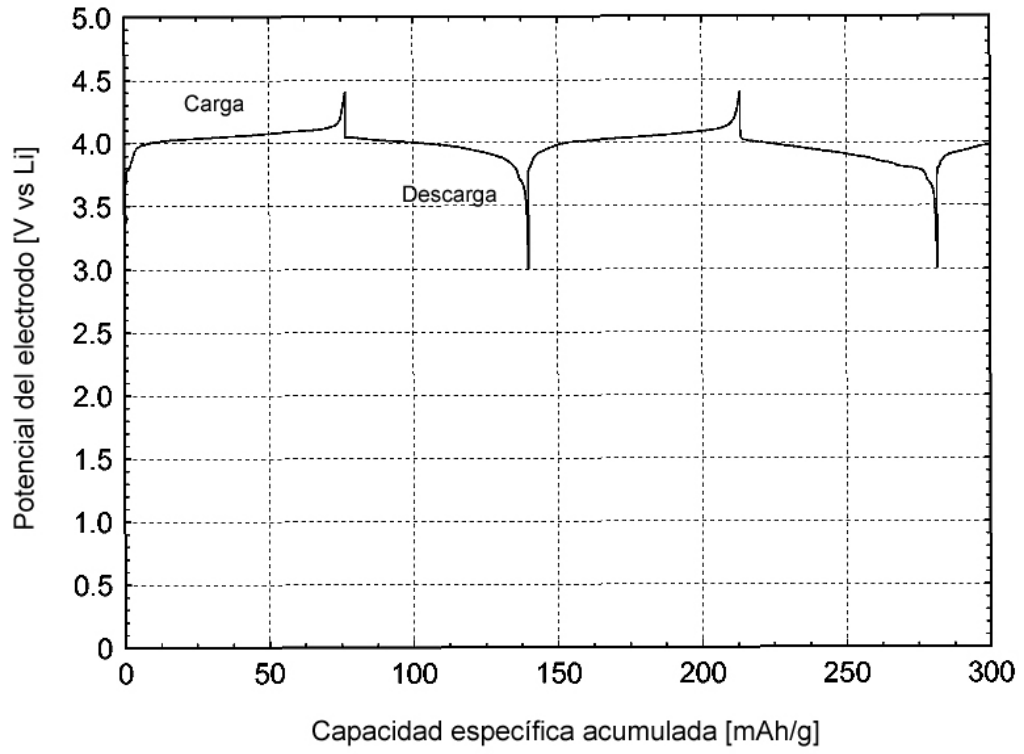


FIGURA 9

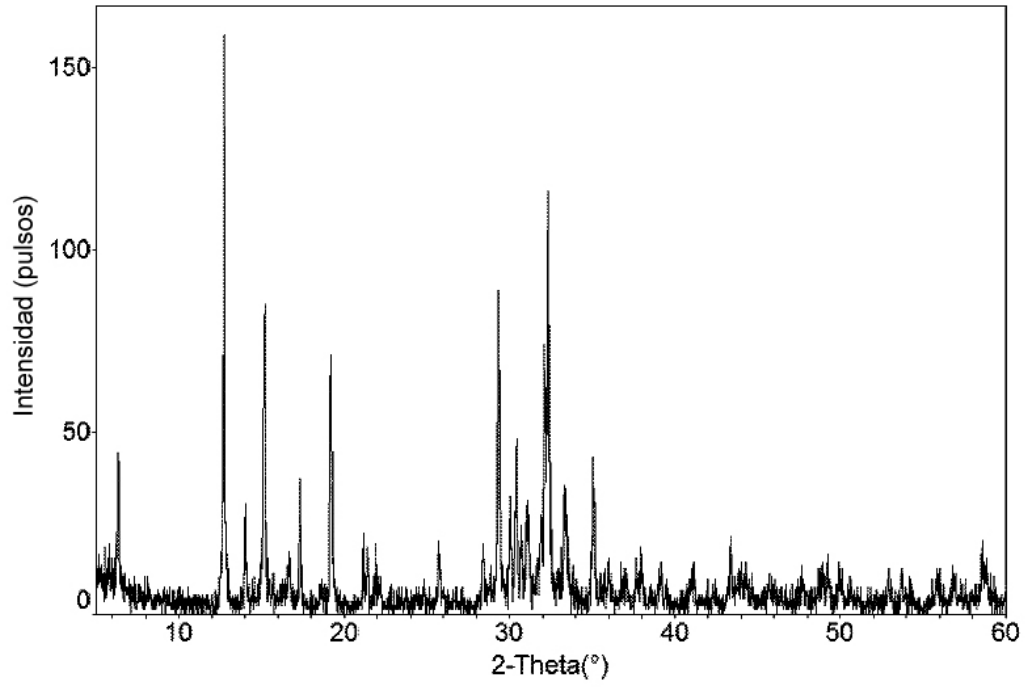


FIGURA 10

