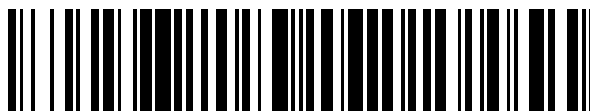


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 129**

51 Int. Cl.:

C01B 25/37 (2006.01)
C01B 33/20 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/58 (2006.01)
C01B 25/45 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2013 E 13382227**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2813468**

54 Título: **Nuevos materiales de alta capacidad a base de metales de transición de oxinitruros**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.08.2016

73 Titular/es:

CIC ENERGIGUNE (100.0%)
Parque Tecnológico de Álava Albert Einstein 48,
Edificio CIC
01510 Miñano - Álava, ES

72 Inventor/es:

ARMAND, MICHEL;
CASAS-CABANAS, MONTSERRAT;
GALCERAN, MONTSERRAT;
ACEBEDO, BEGOÑA;
RECHAM, NADIR y
KURZMAN, JOSH

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 579 129 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

NUEVOS MATERIALES DE ALTA CAPACIDAD A BASE DE METALES DE TRANSICIÓN DE OXINITRUIROS

5

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a sales de litio, a su método de preparación y a su uso como material de electrodo.

10 **ANTECEDENTES**

El material de electrodo $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ se ha estudiado de manera extensa como componente del electrodo positivo en baterías de litio. Sin embargo, todos los alótropos conocidos se ciclan dentro del intervalo de potencial de 2,5 - 4 V cambiando el hierro desde +2 hasta
15 +3, por tanto la capacidad gravimétrica es baja. Cuando el límite superior de punto de corte de voltaje se lleva hasta 4,5 V, una fracción del hierro presente llega hasta la valencia +4 pero la ciclación es decepcionante, tanto debido a la inestabilidad de Fe (IV) en la coordinación con oxígeno estricta con colapso concomitante de la
20 estructura reticular, como también ya que los electrolitos de baterías de litio se oxidan a tal potencial anódico. El colapso de la estructura reticular también se observa cuando se extrae litio de Li_2SiO_4 .

Recientemente, Armand y Arroyo y de Dompablo (J. Mater. Chem.,
25 2011,21, 10026-10034) modelaron los compuestos $\text{Li}_2\text{FeSiO}_{3,5}\text{N}_{0,5}$ y $\text{Li}_2\text{FeSiO}_3\text{N}$ y encontraron que en estas estructuras reticulares teóricas, la transición de Fe^{III} a Fe^{IV} se hacía posible en teoría a un voltaje de 4,1 V. Sin embargo, estos compuestos no son accesibles mediante rutas sintéticas ya que por ejemplo $\text{Li}_2\text{FeSiO}_{3,5}\text{N}_{0,5}$ que se escribe
30 $\text{Li}_2\text{Fe}^{\text{II}}_{0,5}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,5}\text{SiO}_{3,5}\text{N}_{0,5}$ o $\text{Li}_2\text{FeSiO}_3\text{N}$ que se escribe $\text{Li}_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{SiO}_3\text{N}$ se descomponen térmicamente cuando Fe^{III} oxida el ión N^{3-} según:



Por tanto, estos compuestos no pueden prepararse a unas temperaturas necesarias para introducir el ión N^{3-} en la estructura
35 reticular, entre 300°C y 700°C.

Por otro lado, se sabe bien que el material de electrodo de óxidos estrictamente ("polianiónico"), como LiMPO_4 , Li_2MSiO_4 , en los que M representa Fe^{II} o Mn^{II} , una fracción de los cuales puede reemplazarse por elementos isovalentes como Mg^{II} o Ca^{II} , o elementos aliovalentes como Al^{III} , Cr^{III} o V^{III} , son materiales sumamente aislantes con una banda prohibida alta, y por tanto se requiere que se recubran con una capa de carbono conductora para permitir un funcionamiento electroquímico lo suficientemente rápido para su aplicación práctica, y el uso de partículas muy pequeñas. Aunque muy eficaces, estos procedimientos dan como resultado una densidad de empaquetamiento inferior del material de electrodo (que se denomina "densidad de compactación" en la jerga de baterías) que se refleja en una densidad de energía práctica inferior en el metal de litio o baterías de ión litio correspondientes.

15

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

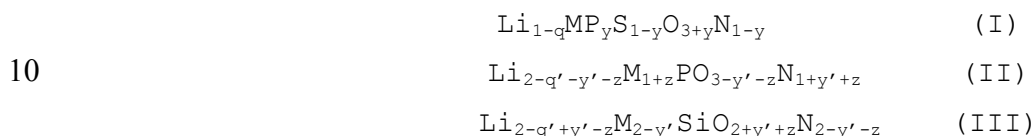
Los inventores de la presente invención han encontrado sorprendentemente familias amplias de materiales de electrodo de fórmula Li_2SO_4 , Li_3PO_4 y Li_4SiO_4 en las que una fracción del oxígeno de la estructura de soporte polianiónica se reemplaza por nitrógeno, dando lugar a entidades aniónicas tales como SO_3N^{3-} , PO_3N^{4-} , $\text{PO}_2\text{N}_2^{5-}$, $\text{SiO}_3\text{N}^{5-}$, $\text{SiO}_2\text{N}_2^{6-}$. Estos aniones pueden usarse solos o mezclados con oxianiones clásicos como PO_4^{3-} y SiO_4^{4-} . Cuando están asociados con un metal de transición M, seleccionado normalmente de Fe^{2+} o Mn^{2+} , una fracción de los cuales puede reemplazarse por elementos isovalentes como Mg^{2+} o Ca^{2+} , o elementos aliovalentes como Al^{3+} , Cr^{3+} o V^{3+} y litio, se obtienen materiales de intercalación redox. Es parte de la invención que cuando el elemento de transición Mn o Fe se mantiene en el estado +II, la estabilidad térmica de estos materiales a temperaturas $\geq 300^\circ\text{C}$ permite la síntesis de estos materiales mediante las rutas en estado sólido térmicas, de mecanosíntesis y/o solvotérmicas.

La metaestabilidad de estos materiales, tal como se obtienen, permite una extracción reversible de litio correspondiente a los metales de transición que van desde +II hasta +III hasta +IV. Por tanto, la ventaja son capacidades reversibles grandes para uso

35

electroquímico. Aún otra superioridad de los materiales de la invención es una banda prohibida reducida debido a un solapamiento extenso de los orbitales "d" del metal de transición y orbitales "p" del nitrógeno. El resultado es una conductividad electrónica mucho más alta, y no es necesario el recubrimiento de los materiales, para su funcionamiento electroquímico, con un material conductor como carbono.

Por tanto, un aspecto de la presente invención se refiere a una sal de litio de fórmula:



o mezclas de la misma,

en la que:

$$\begin{aligned} & 0 \leq q < 1; 0 \leq q' < 2; \\ 15 \quad & 0 \leq y < 1; 0 \leq y' \leq 1; \\ & 0 \leq z \leq 1; \end{aligned}$$

con la condición de que el resultado de $2-q'-y'-z$; $2-q'+y'-z$; $3-y'-z$; y $2-y'-z$ es mayor que cero;

M se selecciona del grupo que consiste en Fe, Mn y mezclas de los mismos, es decir, que tiene la fórmula $\text{Fe}_{1-s}\text{Mn}_s$, en la que $0 \leq s \leq 1$,

y en la que, opcionalmente, una fracción inferior al 25% de M se reemplaza por o bien Mg, Ca, Al, Zn, Ni, Co o bien mezclas de los mismos.

En otro aspecto, la invención se refiere a una mezcla de al menos un compuesto de fórmula (I), (II) o (III) tal como se definió anteriormente o mezclas del mismo, con al menos un compuesto de fórmula:



en la que:

$$\begin{aligned} & 0 \leq q < 1; 0 \leq q' < 2; \\ & 0 \leq y < 1; 0 \leq y' \leq 1; \\ & 0 \leq z \leq 1; \end{aligned}$$

con la condición de que el resultado de $2-q'-y'-z$ y $2-q'+y'-z$ es mayor que cero.

Otro aspecto adicional de la presente invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula (I), (II) o (III) tal como se definió anteriormente o mezclas del mismo, o una mezcla de al menos un compuesto de fórmula (I), (II) o (III) con al menos un compuesto de fórmula (I.2), (II.2) o (III.2), como material de electrodo.

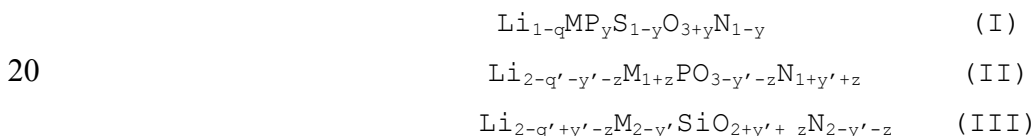
Otro aspecto de esta invención se refiere a un generador electroquímico que tiene al menos un electrodo positivo, al menos un electrodo negativo y un electrolito, en el que el al menos un electrodo positivo comprende al menos un compuesto de fórmula (I), (II) o (III) tal como se definió anteriormente o mezclas del mismo, o una mezcla de al menos un compuesto de fórmula (I), (II) o (III) con al menos un compuesto de fórmula (I.2), (II.2) o (III.2).

Estos aspectos y realizaciones preferidas de los mismos se definen adicionalmente en las reivindicaciones.

15

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Un primer aspecto de la invención se refiere a una sal de litio de fórmulas:



o mezclas de la misma, en la que:

$$0 \leq q < 1; 0 \leq q' < 2;$$

$$0 \leq y < 1; 0 \leq y' \leq 1;$$

$$0 \leq z \leq 1;$$

con la condición de que el resultado de $2-q'-y'-z$; $2-q'+y'-z$; $3-y-z$; y $2-y'-z$ es mayor que cero;

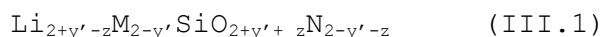
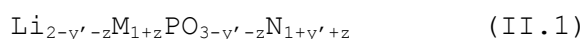
M se selecciona del grupo que consiste en Fe, Mn y mezclas de los mismos, es decir, que tiene la fórmula $Fe_{1-s}Mn_s$, en la que $0 \leq s \leq 1$,

y en la que, opcionalmente, una fracción inferior al 25% de M se reemplaza por o bien Mg, Ca, Al, Zn, Ni, Co o bien mezclas de los mismos.

El índice q o q' es el valor de litio por unidad de fórmula que puede separarse reversiblemente del compuesto de sal de litio o bien

in situ en el funcionamiento de una batería electroquímica o bien químicamente.

En una realización de la presente invención, el valor de q o q' es cero ($q=0$ o $q'=0$), por tanto los compuestos de fórmula (I), (II) y (III) se convierten en los compuestos de fórmula (I.1), (II.1) o (III.1):

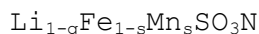


En otra realización particular, el valor de índice q y/o q' es diferente de cero y es $0 < q < 1$; $0 < q' < 2$. Esto significa que en compuestos de fórmula (I) y en compuestos de fórmula (II) y (III), q y q' , respectivamente, son los valores correspondientes al litio extraíble máximo, limitado por los cationes alcalinos presentes inicialmente en la estructura o por los elementos de transición completamente en el estado de oxidación +III o +IV.

Los índices y , y' y z se refieren a diferentes índices de cargas en equilibrio.

20 Compuestos de fórmula (I)

El valor de y en compuestos de fórmula (I) es $0 \leq y < 1$, es decir, este valor es siempre diferente de 1. En una realización particular $y=0$ y, por tanto, no hay fósforo presente en el compuesto de fórmula (I), es decir, el compuesto de fórmula I se convierte en $\text{Li}_{1-q}\text{MSO}_3\text{N}$. En tal realización particular, se representa un compuesto preferido mediante la fórmula:



en la que

$$0 \leq s \leq 1 \text{ y } 0 \leq q < 1.$$

En otra realización particular, y es 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 ó 0,9. En una realización preferida y es 0,7.

En una realización preferida, $s=0,4$. En una realización preferida adicional $s=0,4$, en la que $y=0$ y $z=0$ y $0 \leq q < 1$, es decir, $\text{Li}_{1-q'}\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{SO}_3\text{N}$. En otra realización particular, $s=0,4$, en la que $y=0$, $z=0$ y $q=0$, es decir, $\text{LiFe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{SO}_3\text{N}$. En otra realización particular,

$s=0$, es decir, M es Fe e y es 0,7, es decir, en esta realización particular el compuesto de fórmula I es $\text{Li}_{1-q}\text{FeP}_{0,7}\text{S}_{0,3}\text{O}_{3,7}\text{N}_{0,3}$.

En una realización preferida, sales de litio de fórmula (I) tienen estructura de olivina, es decir, estructura del grupo olivina, ejemplos de minerales con una estructura relacionada son teforita Mn_2SiO_4 o monticellita CaMgSiO_4 .

Compuestos de fórmula (II) y (III)

El valor de y' en compuestos de fórmula (II) y (III) es $0 \leq y' \leq 1$. En una realización particular, $y'=0$.

El valor de z es $0 \leq z \leq 1$. En una realización preferida, $z=0$.

En una realización particular, y' y z son ambos cero.

En otra realización, $y'=0$ y $z=1$.

En otra realización particular, $y' \neq 0$ y $z=0$.

En otra realización, $y'=1$ y $z=0$.

M se selecciona del grupo que consiste en Fe, Mn y mezclas de los mismos, es decir, M puede estar representado por $\text{Fe}_{1-s}\text{Mn}_s$, en el que $0 \leq s \leq 1$.

En una realización particular $s=0$, es decir, M es Fe. En otra realización $s=1$, es decir, M es Mn. En otra realización particular s es 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 ó 0,9. Preferiblemente, s es 0,4.

Tal como se comentó anteriormente, en los compuestos de fórmula (I), (II) y (III) una fracción inferior al 25% de M puede reemplazarse opcionalmente por al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Mg, Ca, Al, Zn, Ni, Co y mezclas de los mismos. En una realización preferida, una fracción inferior al 25% de M se reemplaza por al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Mg, Al y combinaciones de los mismos.

Procedimiento para la preparación de sales de litio de la invención

A) *Procedimiento para la preparación de una sal de litio de fórmula (I)*

A.1.) $y=0$; $q=0$

La sal de litio de fórmula (I) en la que $y=0$ y $q=0$, es decir, un compuesto de fórmula LiMSO_3N , es una sal doble de ácido sulfámico (HSO_3NH_2) con cationes Li^+ y M^{++} .

Este compuesto puede prepararse en una etapa haciendo reaccionar HSO_3NH_2 o su sal de litio (LiSO_3NH_2) con un compuesto de fórmula MX_2 en la que $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}, \text{RSO}_3, \text{RCO}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$), en presencia de una base de litio fuerte (LiB).

Se eligen preferiblemente bases de litio fuertes de entre, pero sin limitarse a, $\text{LiOCH}_3, \text{LiOC}_2\text{H}_5, \text{LiOCH}(\text{CH}_3)_2, \text{LiOC}(\text{CH}_3)_3, \text{LiH}, \text{LiNH}_2, \text{LiN}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2], \text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3], \text{LiCH}_3, \text{LiC}_4\text{H}_9$, puros. La reacción también puede prepararse en presencia de un disolvente orgánico. Los ejemplos de disolventes orgánicos incluyen alcoholes, amidas, ureas, sulfóxidos, sulfonas, tetralquil-sulfonamidas, éteres, NH_3 líquido o etilendiamina, o un líquido iónico.

El esquema de reacción se representa a continuación:

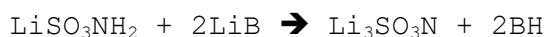
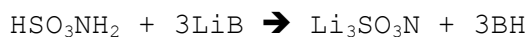


en el que:

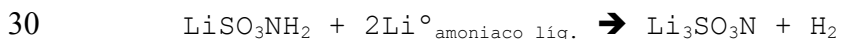
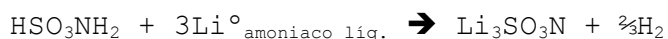
M y X son tal como se describieron anteriormente; y

BH es la forma protonada de la base de litio fuerte.

El compuesto de fórmula LiMSO_3N también puede prepararse en dos etapas a partir de HSO_3NH_2 o LiSO_3NH_2 mediante la acción de una de las bases de litio fuertes a las que se hizo referencia anteriormente o mediante una disolución de litio en amoniaco líquido para producir $\text{Li}_3\text{SO}_3\text{N}$ según las siguientes reacciones:

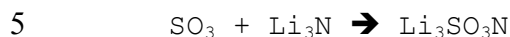


o:

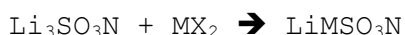


El amoniaco líquido puede sustituirse por metilamina, etilendiamina, propilen-1,2-diamina o por las disoluciones de litio en éteres, como THF o glimas $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{CH}_3$ con $1 \leq m \leq 4$ o su mezcla en presencia de benzofenona, naftaleno, antraceno, bifenilo o 4,4'-terc-butyl-difenilo que forman aniones de radicales que actúan catalíticamente

Además, puede prepararse convenientemente $\text{Li}_3\text{SO}_3\text{N}$ mediante la acción de nitruro de litio Li_3N en trióxido de azufre (SO_3) o sus complejos con bases SO_3Z , en las que Z es piridina, trimetilamina, trietilamina o dimetilformamida.



En la segunda etapa, el sulfamato de trilitio ($\text{Li}_3\text{SO}_3\text{N}$) se hace reaccionar con MX_2 , según la siguiente reacción:



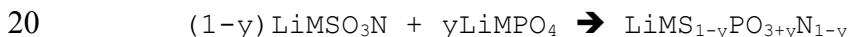
10 en la que M y X son tal como se definieron anteriormente.

La reacción puede realizarse pura en el estado sólido, calentando a vacío o bajo una atmósfera inerte, mediante molienda con bolas o con la ayuda de un disolvente orgánico, un líquido iónico o amoniaco líquido.

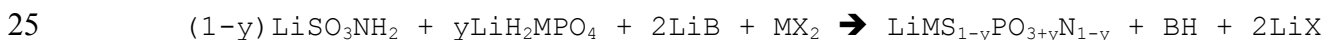
15

A.2.) $y \neq 0$; $q = 0$

La sal de litio de fórmula (I) en la que $y \neq 0$ y $q = 0$, es decir, un compuesto de fórmula $\text{LiMP}_y\text{S}_{1-y}\text{O}_{3+y}\text{N}_{1-y}$ puede obtenerse haciendo reaccionar $(1-y)\text{LiMSO}_3\text{N}$ con $(y)\text{LiMPO}_4$, según la siguiente reacción:



Alternativamente, las disoluciones sólidas pueden prepararse en la fase en la que HSO_3NH_2 o LiSO_3NH_2 se hace reaccionar sustituyendo H_3PO_4 o LiH_2PO_4 según la estequiometría y valor de y esperados y se calienta a 500°C a vacío. Por ejemplo, siguiendo la reacción:



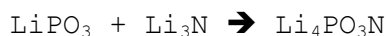
en la que LiB, M, X y BH son tal como se definieron anteriormente.

30 B) *Procedimiento para la preparación de una sal de litio de fórmula (II)*

B.1.) $y' = 0$; $z = 0$; $q' = 0$

La sal de litio de fórmula (II) en la que $y' = 0$, $z = 0$ y $q = 0$, es decir, un compuesto de fórmula $\text{Li}_2\text{MPO}_3\text{N}$, puede obtenerse haciendo reaccionar en primer lugar una cantidad equimolecular de Li_3N con
35 metafosfato de litio LiPO_3 (ambos disponibles comercialmente)

calentando a vacío o bajo una atmósfera inerte para obtener $\text{Li}_4\text{PO}_3\text{N}$ según la siguiente reacción:



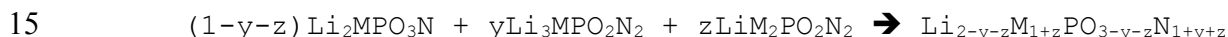
5 $\text{Li}_4\text{PO}_3\text{N}$ se hace reaccionar adicionalmente con MX_2 según la siguiente reacción:



en la que M y X son tal como se definieron anteriormente.

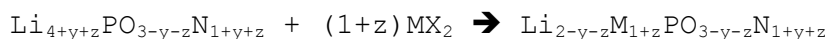
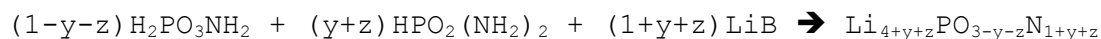
B.2.) $y' \neq 0$; $0 \leq z \leq 1$; $q' = 0$

10 La sal de litio de fórmula (II) en la que $y' \neq 0$; $0 \leq z \leq 1$ y $q' = 0$, es decir, un compuesto de fórmula $\text{Li}_{2-y'-z}\text{M}_{1+z}\text{PO}_{3-y'-z}\text{N}_{1+y'+z}$, puede prepararse a partir de $\text{Li}_2\text{MPO}_3\text{N}$ (obtenido tal como se describió anteriormente) haciéndolo reaccionar con $\text{Li}_3\text{MPO}_2\text{N}_2$ y $\text{LiM}_2\text{PO}_2\text{N}_2$ según la siguiente reacción:

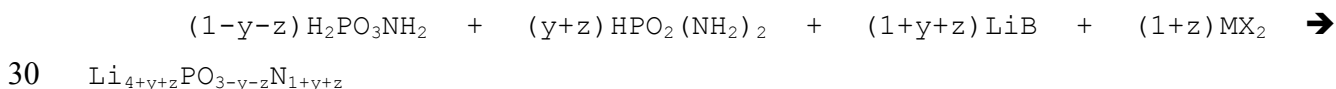


Tal material redox puede prepararse siguiendo los mismos procedimientos que se presentaron para sales de litio de fórmula (I), partiendo de o bien ácido monoamido-fosfónico $\text{H}_2\text{PO}_3\text{NH}_2$, o bien ácido diamido-fosfónico $\text{HPO}_2(\text{NH}_2)_2$ o bien sus respectivas sales de litio
 20 $\text{LiHPO}_3\text{NH}_2$ y $\text{LiPO}_2(\text{NH}_2)_2$ y las bases de litio fuertes ya mencionadas, así como litio disuelto en etilendiamina o amoníaco líquido. Las fuentes de M pueden añadirse durante la formación de la sal de litio $\text{Li}_4\text{PO}_3\text{N}$ y $\text{Li}_5\text{PO}_2\text{N}_2$ o su disolución sólida y MX_2 de manera concomitante o secuencial según las siguientes reacciones:

25 De manera secuencial:



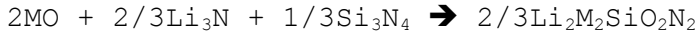
De manera concomitante en una etapa:



C) *Procedimiento para la preparación de una sal de litio de fórmula (III)*

C.1.) $y' = 0$; $z = 0$; $q' = 0$

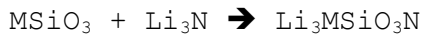
La sal de litio de fórmula (III) en la que $y'=0$, $z=0$ y $q=0$, es decir, un compuesto de fórmula $\text{Li}_2\text{M}_2\text{SiO}_2\text{N}_2$ puede obtenerse haciendo reaccionar MO , Li_3N y Si_3N_4 según la siguiente reacción:



5 en la que M es tal como se definió anteriormente.

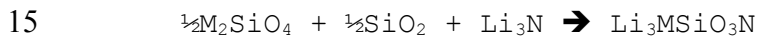
C.2.) $y'=1$; $z=0$; $q'=0$

La sal de litio de fórmula (III) en la que $y'=1$, $z=0$ y $q=0$, es decir, un compuesto de fórmula $\text{Li}_3\text{MSiO}_3\text{N}$ puede obtenerse haciendo reaccionar MSiO_3 y Li_3N según la siguiente reacción:

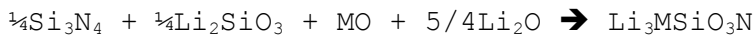


en la que M es tal como se definió anteriormente.

Alternativamente, puede obtenerse a partir de las olivinas estables M_2SiO_4 :

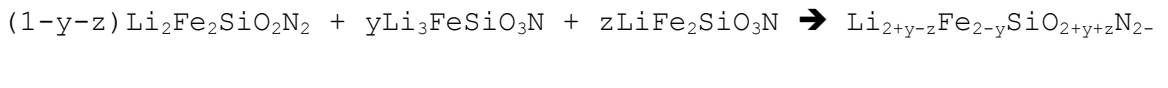


Dicho compuesto también puede prepararse sin recurrir a nitruro de litio según la siguiente reacción:



20 C.3.) $y' \neq 0$ ó 1 ; $0 \leq z \leq 1$; $q'=0$

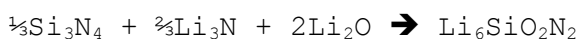
La sal de litio de fórmula (III) en la que $y' \neq 0$ ó 1 , $0 \leq z \leq 1$ y $q'=0$, es decir, un compuesto de fórmula $\text{Li}_{2+y'-z}\text{M}_{2-y'}\text{SiO}_{2+y'+z}\text{N}_{2-y'-z}$ puede obtenerse a partir de disoluciones sólidas de silicatos de mononitrado y dinitrido que contienen respectivamente los aniones $\text{SiO}_3\text{N}^{5-}$ y $\text{SiO}_2\text{N}_2^{6-}$ según la siguiente reacción:



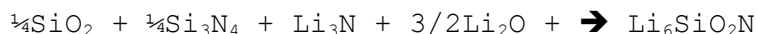
En el caso de los compuestos a base de Si de la invención, y a diferencia de los compuestos de azufre y fósforo, los aminoácidos correspondientes $\text{H}_3\text{SiO}_3\text{NH}_2$ y $\text{H}_2\text{SiO}_2(\text{NH}_2)_2$ no existen como fuente de $\text{Li}_5\text{SiO}_3\text{N}$ o $\text{Li}_6\text{SiO}_2\text{N}_2$. Estas últimas sales pueden prepararse según las siguientes reacciones:



35 o:



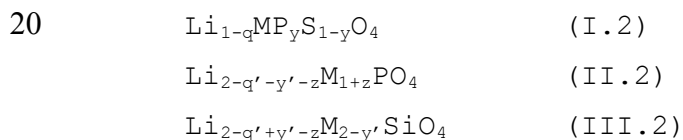
o:



Todos los métodos descritos anteriormente en el presente documento proporcionan sales de litio de fórmula (I), (II) y (III) en las que los índices q y q' son 0. Los compuestos de fórmula (I), (II) y (III) en los que los índices q y q' son diferentes de 0 pueden obtenerse químicamente o electroquímicamente. En una realización particular, una fracción molar q o q' de una sal de litio de fórmula (I), (II) o (III) puede separarse reversiblemente de dicha sal de litio en la que q=0, por medios químicos o electroquímicos. Por ejemplo, puede obtenerse electroquímicamente *in situ* durante el funcionamiento de una batería en la que la sal de litio se coloca en el electrodo positivo o se usa como material de electrodo positivo.

15 Mezclas

También se abarca en la amplitud de la invención una mezcla que comprende al menos una sal de litio de fórmula (I), (II) o (III) tal como se describió anteriormente y al menos una sal de litio seleccionada de:



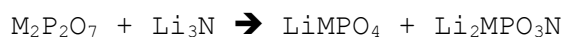
en la que:

$$\begin{aligned} & 0 \leq q < 1; \quad 0 \leq q' < 2 \\ 25 \quad & 0 \leq y < 1; \quad 0 \leq y' \leq 1 \\ & 0 \leq z \leq 1, \end{aligned}$$

con la condición de que el resultado de $2-q'-y'-z$ y $2-q'+y'-z$ es mayor que cero.

En una realización particular, la mezcla comprende una sal de litio de fórmula (II) tal como se describió anteriormente y una sal de litio de fórmula (II.2). Preferiblemente, la mezcla comprende una sal de litio de fórmula (II) y LiMPO_4 .

Incluso más preferiblemente, la mezcla comprende $\text{Li}_2\text{MPO}_3\text{N}$ y LiMPO_4 . Esta mezcla puede ser el resultado de hacer reaccionar $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ con Li_3N tal como se describe en la reacción a continuación:



La mezcla de $\text{LiMPO}_4 + \text{Li}_2\text{MPO}_3\text{N}$ como materiales de electrodo, en la que este último oxinitruro tiene una banda prohibida baja y es electrónicamente conductora, permite evitar o reducir hasta un mínimo la necesidad de un recubrimiento conductor en la superficie del material de banda prohibida grande LiMPO_4 , garantizando una densidad de empaquetamiento mayor. La capacidad específica de la mezcla con un promedio de 1,5 electrones intercambiados es próxima a 250 mAh/g.

Usos

10 También es un aspecto un aspecto de la presente invención el uso de un compuesto de fórmula (I), (II) o (III) tal como se describió anteriormente o mezclas del mismo, o una mezcla de al menos un compuesto de fórmula (I), (II) o (III) con al menos un compuesto de fórmula (I.2), (II.2) o (III.2), como material de electrodo.

15 Otro aspecto de esta invención se refiere a un generador electroquímico que tiene al menos un electrodo positivo, al menos un electrodo negativo y un electrolito, en el que el al menos un electrodo positivo comprende al menos un compuesto de fórmula (I), (II) o (III) tal como se definió anteriormente o mezclas del mismo, o una mezcla de al menos un compuesto de fórmula (I), (II) o (III) con al menos un compuesto de fórmula (I.2), (II.2) o (III.2).

20 En una realización particular, el electrodo positivo comprende además una sal de litio seleccionada de LiFePO_4 , $\text{LiFe}_{1-s}\text{Mn}_s\text{PO}_4$ (en la que $0 \leq s \leq 0,9$), $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ y LiMn_2O_4 .

25 En otra realización particular, el electrodo negativo del generador electroquímico comprende metal de litio, una aleación de silicio y litio, un compuesto de intercalación de litio de grafito, un compuesto de intercalación de litio de un carbono duro, un compuesto de intercalación de litio de un carbono blando, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, una sal dilitio de un ácido dicarboxílico conjugado o mezclas de los mismos.

30 En otra realización particular, el electrolito del generador electroquímico es una disolución de una sal de litio en un disolvente orgánico. La sal de litio del electrolito se selecciona del grupo que consiste en LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , $\text{Li}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{B}$, LiBF_3CF_3 , $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, LiCF_3SO_3 , $\text{LiCF}_3\text{SO}_2\text{NCN}$, $\text{LiCF}_3\text{SO}_2\text{C}(\text{CN})_2$, $\text{Li}[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]$, $\text{Li}[(\text{FSO}_2)\text{NSO}_2\text{CF}_3]$, $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$, $\text{Li}[(\text{FSO}_2)\text{NSO}_2\text{C}_4\text{F}_9]$, 4,5-diciano-1,2,3-

triazolato de litio, 4,5-diciano-2-trifluorometil-imidazolato de litio, poli(estirrenosulfonil-trifluorometanosulfonimida) de litio y mezclas de los mismos.

En una realización preferida, las sales de litio usadas en el electrolito se seleccionan de $\text{Li}[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]$, $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$, 4,5-diciano-1,2,3-triazol de litio y 4,5-diciano-2-trifluorometil-imidazolato de litio.

En otra realización particular, el disolvente orgánico usado en el electrolito se selecciona de carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etilmetilo, γ -butirolactona, una tetralquil-sulfamida, una urea cíclica, los dimetil éteres de oligoetilenglicoles $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ en los que $1 \leq n \leq 20$, y mezclas de los mismos.

En otra realización particular, el electrolito del generador electroquímico comprende un copolímero o polímero de bloque, estadístico o alternado, reticulado o no, lineal o ramificado, en el que al menos el 30% de las unidades de repetición son el segmento de óxido de etileno $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$.

En una realización particular, dicho copolímero o polímero se usa como disolvente orgánico de la disolución de sal de litio descrita anteriormente para el electrolito. En otra realización particular, el copolímero o polímero se usa como componente adicional de la disolución de sal de litio en el disolvente orgánico.

La presente invención se describirá ahora a modo de ejemplos que sirven para ilustrar la construcción y pruebas de realizaciones ilustrativas. Sin embargo, se entenderá que la presente invención no se limita en modo alguno a los ejemplos expuestos a continuación.

Ejemplos:

Ejemplo 1. Preparación de una sal de litio de fórmula LiFeSO_3N (fórmula (I) cuando $q=0$, $y=0$ y $M=\text{Fe}$)

Etapa a)

Se preparó LiSO_3NH_2 en agua añadiendo dos moles de ácido sulfámico a 1 mol de carbonato de litio en agua seguido por evaporación a presión reducida y secando el sólido de color blanco a 100°C a vacío. Se suspendieron 1,0304 g de LiSO_3NH_2 en 20 ml de THF anhidro y se

trataron con 22 ml de una disolución 1 M de bis(trimetilsilil)amida de litio (Aldrich®, EE.UU.) en THF con agitación y se continuó con la reacción durante cuatro horas. Se centrifugó la suspensión y se lavó/centrifugó con 3×30 ml de THF y luego se secó a vacío a 120°C
5 produciendo una fase pura de $\text{Li}_3\text{SO}_3\text{N}$.

Etapa b)

En una caja seca bajo argón (O_2 , H_2O < 1 ppm), se suspendieron 800 mg de $\text{Li}_3\text{SO}_3\text{N}$ obtenido en la etapa a) en 15 ml de THF y se añadieron
10 883 mg de dicloruro ferroso anhidro, se tapó el vial herméticamente y se agitó la mezcla durante 24 horas a 60°C. La suspensión se volvió de color negro con la formación de LiFeSO_3N , y se centrifugó el sólido y se lavó/centrifugó con 2×30 ml de THF anhidro y luego se secó a vacío a 140°C.

15

Ejemplo 2. Preparación de LiMnSO_3N (fórmula (I) cuando $q=0$, $y=0$ y $M=\text{Mn}$)

En una caja seca bajo argón (O_2 , H_2O < 1 ppm), se suspendieron 500 mg de $\text{Li}_3\text{SO}_3\text{N}$ obtenido según la etapa a) del ejemplo 1 en 15 ml de acetonitrilo (ACN) anhidro y luego se añadieron 935 mg de bromuro de
20 manganeso (II). Se tapó el vial herméticamente y se agitó la mezcla durante 24 horas a 60°C. La suspensión se volvió de color negro con la formación de LiMnSO_3N , y se centrifugó el sólido y se lavó/centrifugó con 2×20 ml de ACN anhidro y luego se secó a vacío a 140°C.

25 Ejemplo 3. Preparación de $\text{LiFe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{SO}_3\text{N}$ (fórmula (I) cuando $q=0$, $y=0$ y $M=\text{una mezcla de Fe y Mn}$)

En una caja seca bajo argón, se añadieron 3,83 g de nitruro de litio Li_3N y 15,32 g del complejo de trióxido de azufre con dimetilformamida en 125 ml de dimetilformamida anhidra con 7,605 g de
30 cloruro ferroso y 5,034 g de cloruro de manganeso en una botella de vidrio. Se cerró el recipiente de vidrio herméticamente y se calentó la suspensión a 150°C durante 2 horas. Se filtró el precipitado de color negro-grisáceo y se filtró el $\text{LiFe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{SO}_3\text{N}$ así formado en la caja seca, se lavó con THF y se secó a 100°C.

35

Ejemplo 4. Preparación de $\text{LiFeP}_{0,7}\text{S}_{0,3}\text{O}_{3,7}\text{N}_{0,3}$ (fórmula (I) cuando $q=0$, $y \neq 0$ y $M=\text{Fe}$)

Se añadieron 0,61824 g de LiSO_3NH_2 obtenido según la etapa a) del ejemplo 1 y 1,455 g de LiH_2PO_4 con 15 ml de THF y se trataron con 10 ml de una disolución 2 M de diisopropilamida de litio en THF/heptano/etilbenceno (Aldrich n.º 361798). Se filtró la suspensión de color blanco en la caja seca, se enjuagó y se secó a 120°C. Se calentó la mezcla de $\text{Li}_3\text{SO}_3\text{N}$ y Li_3PO_4 a vacío a 600°C para formar la disolución sólida de $\text{Li}_3\text{P}_{0,7}\text{S}_{0,3}\text{O}_{3,7}\text{N}_{0,3}$. Se trataron 5 g de la disolución sólida así obtenida como una suspensión en DMF con 2,195 g de FeCl_2 anhidro a 150°C. Se centrifugó el polvo de suspensión de color negro y se lavó con 3×20 ml de acetato de etilo anhidro y se secó a vacío a 125°C. El material de $\text{LiFeP}_{0,7}\text{S}_{0,3}\text{O}_{3,7}\text{N}_{0,3}$ era electroquímicamente activo en los 3,4-3,9 V frente a $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ con una capacidad de 160 mAh/g y no requirió recubrimiento con carbono.

Ejemplo 5. Preparación de $\text{Li}_3\text{MnSiO}_3\text{N}$ (fórmula (III) cuando $q'=0$; $y'=1$; $z=0$ y $M=\text{Mn}$)

Se calentaron 5 g de óxido manganeso MnO , 4,235 g de sílice nanométrica (5 nm) calcinada de antemano a 800°C y 13,25 g de nitruro de litio Li_3N bajo N_2 en una navicilla de grafito a 800°C durante tres horas. El $\text{Li}_3\text{MnSiO}_3\text{N}$ resultante tenía una capacidad electroquímica de 320 mAh/g en el intervalo de voltaje de 3-4,5 frente a $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$.

Ejemplo 6. Preparación de una mezcla de $\text{Li}_2\text{MnPO}_3\text{N}$ (fórmula (II) cuando $q'=0$; $y'=0$ y $z=0$) y LiMnPO_4 .

Se preparó $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ mediante descomposición térmica de NH_4MnPO_4 , H_2O bajo un 10% de hidrógeno en N_2 a una temperatura de 500°C. Se pesaron 2,83 g de este material y se mezclaron en una caja seca con 348,3 mg de nitruro de litio (Li_3N) y se calentó la mezcla a vacío a 600°C durante 3 horas. El polvo de color negro resultante era una mezcla equimolecular de $\text{Li}_2\text{MnPO}_3\text{N}$ y LiMnPO_4 .

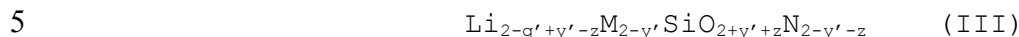
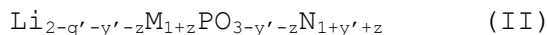
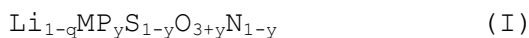
Ejemplo 7. Preparación de $\text{Li}_3\text{FeSiO}_3\text{N}$ (fórmula (III) cuando $q'=0$; $y'=1$; $z=0$ y $M=\text{Fe}$)

Se preparó el nitrido-silicato $\text{Li}_5\text{SiO}_3\text{N}$ mediante reacción a 800°C de metasilicato de litio Li_2SiO_3 con una cantidad equimolecular de nitruro de litio Li_3N . Se suspendieron 3 g de este material en N-metil-2-pirrolidona (NMP) en un autoclave con 3,05 g de dicloruro ferroso, se purgó bajo nitrógeno y se trató a 300°C durante tres horas. Se filtró el polvo de color negro resultante, se enjuagó con 3×20 ml de THF anhidro y se secó a vacío. El $\text{Li}_3\text{FeSiO}_3\text{N}$ tenía una capacidad electroquímica de 300 mAh/g en el intervalo de voltaje de 2,8-4,3 V frente a $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$.

10

REIVINDICACIONES

1. Sal de litio de fórmula:



o mezclas de la misma,

en la que:

$$0 \leq q < 1; 0 \leq q' < 2;$$

$$0 \leq y < 1; 0 \leq y' \leq 1;$$

10 $0 \leq z \leq 1;$

con la condición de que el resultado de $2-q'-y'-z$; $2-q'+y'-z$; $3-y'-z$ y $2-y'-z$ es mayor que cero;

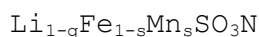
M se selecciona del grupo que consiste en Fe, Mn y mezclas de los mismos, es decir, que tiene la fórmula $\text{Fe}_{1-s}\text{Mn}_s$, en la que $0 \leq s \leq 1$,

y en la que, opcionalmente, una fracción inferior al 25% de M se reemplaza por o bien Mg, Ca, Al, Zn, Ni, Co o bien mezclas de los mismos.

2. Sal de litio según la reivindicación 1, en la que q o q' es cero.

- 20 3. Sal de litio de fórmula (I) según la reivindicación 1 ó 2, en la que y es cero.

4. Sal de litio de fórmula (I) según la reivindicación 3, de fórmula:



25 en la que

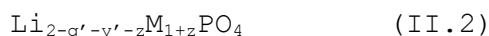
$$0 \leq s \leq 1 \text{ y } 0 \leq q < 1.$$

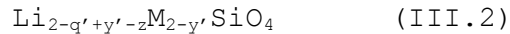
5. Sal de litio de fórmula (I) según la reivindicación 1 ó 2, en la que y es diferente de cero.

- 30 6. Sal de litio de fórmula (II) o (III) según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en la que y' y z son cero.

7. Sal de litio de fórmula (III) según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en la que y'=1 y z=0.

8. Mezcla de al menos una sal de litio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y al menos una sal de litio de fórmula:





en la que:

$$0 \leq q < 1; 0 \leq q' < 2;$$

$$0 \leq y < 1; 0 \leq y' \leq 1;$$

$$5 \quad 0 \leq z \leq 1;$$

con la condición de que el resultado de $2-q'-y'-z$ y $2-q'+y'-z$ es mayor que cero.

9. Uso de una sal de litio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o una mezcla de la misma o una mezcla según la reivindicación 8, como material de electrodo.
10. Generador electroquímico que tiene al menos un electrodo positivo, al menos un electrodo negativo y un electrolito, en el que el al menos un electrodo positivo comprende una sal de litio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o mezclas de la misma o una mezcla según la reivindicación 8.
11. Generador electroquímico según la reivindicación 10, en el que el electrodo negativo comprende metal de litio, una aleación de litio-silicio, un compuesto de intercalación de litio de grafito, un compuesto de intercalación de litio de un carbono duro, un compuesto de intercalación de litio de un carbono blando, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, una sal de dilitio de un ácido dicarboxílico conjugado o mezclas de los mismos.
12. Generador electroquímico según una cualquiera de las reivindicaciones 10 y 11, en el que el electrolito es una disolución de una sal de litio en un disolvente orgánico.
13. Generador electroquímico según la reivindicación 12, en el que la sal de litio se selecciona del grupo que consiste en LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , $\text{Li}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{B}$, LiBF_3CF_3 , $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, LiCF_3SO_3 , $\text{LiCF}_3\text{SO}_2\text{NCN}$, $\text{LiCF}_3\text{SO}_2\text{C}(\text{CN})_2$, $\text{Li}[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]$, $\text{Li}[(\text{FSO}_2)\text{NSO}_2\text{CF}_3]$, $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$, $\text{Li}[(\text{FSO}_2)\text{NSO}_2\text{C}_4\text{F}_9]$, 4,5-diciano-1,2,3-triazolato de litio, 4,5-diciano-2-trifluorometil-imidazolato de litio, poli(estirenosulfonil-trifluorometano-sulfonimida)de litio, un copolímero de estirenosulfonil-trifluorometano-sulfonamida de litio y mezclas de los mismos.
14. Generador electroquímico según una cualquiera de las reivindicaciones 12 y 13, en el que el electrolito comprende un

copolímero o polímero de bloque, estadístico o alternado, reticulado o no, lineal o ramificado, en el que al menos el 30% de las unidades de repetición son el segmento de óxido de etileno -CH₂CH₂O-.

- 5 15. Generador electroquímico según cualquiera de las reivindicaciones 10-14, en el que el al menos un electrodo positivo comprende además LiFePO₄, LiFe_{1-s}Mn_sPO₄ en el que $0 \leq s \leq 0,9$, Li₂FeSiO₄ o LiMn₂O₄.