

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 188**

51 Int. Cl.:

H01M 4/48	(2010.01) H01M 4/485	(2010.01)
H01M 4/58	(2010.01) H01M 4/525	(2010.01)
H01M 4/62	(2006.01) H01M 10/052	(2010.01)
C01B 25/37	(2006.01) H01M 10/0525	(2010.01)
C01B 33/20	(2006.01) H01M 4/02	(2006.01)
C01B 25/45	(2006.01)	
C01B 17/96	(2006.01)	
H01G 9/00	(2006.01)	
H01M 4/136	(2010.01)	
H01M 4/36	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.09.2001 PCT/CA2001/01349**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.04.2002 WO02027823**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2001 E 01973906 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017 EP 1325525**

54 Título: **Procedimiento de síntesis de materiales redox recubiertos de carbono con tamaño controlado**

30 Prioridad:
26.09.2000 CA 2320661

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.04.2018

73 Titular/es:
**HYDRO-QUEBEC (33.3%)
75, BOULEVARD RENÉ-LÉVESQUE OUEST
Montréal, Québec H2Z 1A4, CA;
UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL (33.3%) y
CNRS (33.3%)**

72 Inventor/es:
**ARMAND, MICHEL;
GAUHTIER, MICHEL;
MAGNAN, JEAN-FRANÇOIS y
RAVET, NATHALIE**

74 Agente/Representante:
FORTEA LAGUNA, Juan José

ES 2 664 188 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 síntesis de materiales redox recubiertos de carbono con tamaño controlado

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

[0001] La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de materiales de electrodo capaces de permitir reacciones redox mediante el intercambio de iones alcalinos y de electrones. Las aplicaciones son en el campo de los generadores electroquímicos (baterías) primarios o secundarios, de los generadores de tipo supercondensadores y en el campo de los sistemas de modulación de la luz de tipo electrocrómico.

10 **TÉCNICA ANTERIOR**

[0002] Se conocen los compuestos de inclusión de fórmula LiMPO_4 de estructura olivina en la que M es un catión metálico que pertenece a la primera línea de los metales de transición, por ejemplo Mn, Fe, Co o Ni, y su utilización como material de cátodo en las baterías de litio se ha referido por Goodenough et al. en la patente US-A-5.910.382. En la solicitud canadiense CA-A.2.307.119, la generalidad de los compuestos "de tipo LiMPO_4 " se ha precisado en la medida en que, al tiempo que se conserva considerablemente la misma estructura olivina, una parte de los átomos de M puede sustituirse por otros metales de valencia comprendida entre 2 y 3, cuyos elementos de transición vecinos o una parte del fósforo, puede sustituirse por elementos tales como Si, S, Al, As. Asimismo, el litio que permite la electroneutralidad puede ocupar una fracción o la totalidad de los sitios octaédricos de la estructura olivina, o eventualmente colocarse en posición intersticial cuando está ocupada la totalidad de los sitios octaédricos.

[0003] La fórmula $\text{Li}_{x+y}\text{M}_{1-(y+d+t+q+r)}\text{D}_d\text{T}_t\text{Q}_q\text{R}_r[\text{PO}_4]_{1-(p+s+v)}[\text{SO}_4]_p[\text{SiO}_4]_s[\text{VO}_4]_v$ en la cual:

- M puede ser Fe^{2+} o Mn^{2+} o una mezcla de los dos;
- D puede ser un metal en el estado de oxidación +2 seleccionado en el grupo que contiene Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} y Ti^{2+} ;
- T puede ser un metal en el estado de oxidación +3 seleccionado en el grupo que contiene Al^{3+} , Ti^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} y V^{3+} ;
- Q es un metal en el grado de oxidación +4 seleccionado en el grupo que contiene Ti^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} y V^{4+} ; y
- R es un metal en el estado de oxidación +5 seleccionado en el grupo que contiene V^{5+} , Nb^{5+} y Ta^{5+} ,

con una definición de los parámetros x, y, d, t, q, r, p, s y v engloba la generalidad del sentido que debe darse al término "de tipo Li_xMXO_4 , $0 \leq x \leq 2$ " de estructura olivina en el sentido de la presente invención y se utilizará a continuación. Los sustituyentes preferidos del fósforo son el silicio y el azufre.

[0004] En estos compuestos preparados en forma litiada (en el estado descargado), al menos uno de los metales de transición está en estado de oxidación II. En la patente US-A-5.910.382 y su CIP), así como en las patentes y publicaciones siguientes, las síntesis de los compuestos LiMPO_4 se realizan todas a partir de una sal del metal de transición M correspondiente al grado de oxidación II y conservando este estado de oxidación durante toda la síntesis hasta el producto final. El elemento de transición del que se mantiene la valencia II durante todo el transcurso de la síntesis, sea cual sea la vía seguida, es el hierro del cual la mayoría de los compuestos se oxidan espontáneamente. Al aire por ejemplo, LiFePO_4 se ha producido por reacción en el estado sólido, a alta temperatura y en atmósfera inerte de los diversos constituyentes (por ejemplo, para la fuente de hierro, $\text{Fe}(\text{OOCCH}_3)_2$, la fuente de fosfato, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, y la de litio, Li_2CO_3). En todos los casos, la fuente de hierro es una sal en la cual el hierro está en estado de oxidación II, ya sea a partir de acetato de hierro II como se describe en la patente US-A-5.910.382, de oxalato de hierro II como se describe en *Electrochem and Solid-State Letters*, 3, 66 (2000) y en *Proc. 10th IMLB, Como, Italy, May (2000)* o de vivianita ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) como se describe en la solicitud canadiense de patente CA-A-2.270.771. La sensibilidad del hierro II frente a la oxidación por el oxígeno hace que todos estos procesos de síntesis sean muy delicados y deben tomarse todas las precauciones para suprimir totalmente la presencia de oxígeno y especialmente durante el tratamiento térmico, lo que aumenta el coste del material correspondiente. Esta sensibilidad da lugar a una irreproducibilidad del comportamiento electroquímico de las muestras. Este problema se destaca en Yamada *et al.* *J. Electrochem Soc.*, 148, A224 (2001). Además, el hierro es el elemento más útil, por su abundancia y ausencia de toxicidad, y la principal implementación de la invención está destinada a una preparación mejorada de compuestos redox que contengan este elemento. Es evidente que los resultados de la invención se aplican al manganeso, al vanadio, al cobalto, al titanio, al vanadio, etc. en condiciones correspondientes a su grado de oxidación deseado. De manera general, todo precursor del metal M cuyo grado de oxidación menos costoso sea el más fácil de manipular no corresponde al requerido en la fórmula del material redox Li_xMXO_4 .

[0005] Una mejora de estos compuestos se ha propuesto anteriormente en la patente CA-A-2.270.771. En este documento, se ha mostrado que los rendimientos electroquímicos de LiFePO_4 estaban enormemente mejorados, ya fuera en términos de capacidad reversible, de ciclabilidad o de potencia, cuando las partículas del material están recubiertas de una fina capa de carbono conductor electrónico. En esta solicitud, los inventores han aprovechado el hecho de utilizar una sal de hierro en el estado de oxidación II, en presencia de un compuesto orgánico susceptible de ser pirrolizado, en las condiciones de la síntesis, sin que el residuo de carbono pueda oxidarse a causa del débil

poder oxidante del compuesto ferroso o de la atmósfera en equilibrio con este último.

[0006] La solicitud de patente EP-A-1.094.532 describe un procedimiento para la producción de materiales para un electrodo positivo activo. Este procedimiento incluye una etapa de mezcla de una pluralidad de sustancias para obtener un precursor. A continuación, el precursor se sinteriza para llegar a la síntesis de un compuesto de fórmula $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ en el cual x es superior a 0 e inferior o igual a 2, y es superior o igual a 0,8 e inferior o igual a 1,2 y M incluye al menos un metal con orbitales 3d. Se añade un agente reductor sólido durante el transcurso de la etapa de mezcla a dicho precursor a fin de permitir la preparación, que se efectúa en atmósfera inerte, de material para electrodos positivos activos capaces de dopar y desdopar de manera satisfactoria y reversible el litio.

[0007] El documento EP-A-1.094.533 describe un electrólito no acuoso adaptado para las baterías secundarias que utiliza un material o un electrodo activo que contiene un compuesto representado por la fórmula general $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$, en la cual x es superior a 0 e inferior o igual a 2, e y es superior o igual a 0,8 e inferior o igual a 1,2, conteniendo M un estado de transición 3d, el tamaño de los granos de $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ no es superior a 10 micrómetros. Este electrólito no acuoso para baterías secundarias se presenta como poseedor de características cíclicas mejoradas y una alta capacidad.

[0008] La solicitud internacional PCT con referencia WO 01/53198 describe un material, a base de compuesto mixto de litio y metal, que libera por interacción electroquímica iones de litio. Este material se prepara a partir de los precursores necesarios por reducción de al menos uno de los iones metálicos mediante carbono.

[0009] Además de su rendimiento electroquímico en las baterías de litio, el interés de esta nueva familia de materiales es aplicar elementos atóxicos, abundantes y de extracción poco costosa. Estas características son determinantes para el desarrollo de grandes baterías de litio aplicables especialmente al mercado del vehículo eléctrico, cuya necesidad se vuelve acuciante con la acumulación en el medio ambiente de los gases de efecto invernadero.

[0010] Existe pues una necesidad de poner a punto un nuevo procedimiento más sencillo y más reproducible, menos oneroso que los ya conocidos, que al mismo tiempo ofrezca rendimientos mejorados, en particular, para cualquier técnica nueva que permita fabricar cantidades considerables de material sin perder el control de la calidad, ligada a la pureza de las fases obtenidas y la obtención de granulometrías adaptadas en particular a las aplicaciones electroquímicas, y todo ello de una manera reproducible.

RESUMEN DE LA INVENCION

[0011] La presente invención describe un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 de compuestos de fórmula $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$, mediante el logro de un equilibrio en las proporciones requeridas de una mezcla que comprenda precursores de los constituyentes del compuesto y la reducción de la mezcla equilibrada de los precursores con una atmósfera gaseosa reductora. A la mezcla inicial se le añade una fuente de carbono, lo que permite la preparación de los compuestos de fórmula $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ en forma de un material constituido por granos recubiertos de carbono. El material obtenido de este modo posee un excelente tamaño y una forma controlable de los granos y de su conductividad.

[0012] Estos materiales son utilizables para la preparación especialmente de cubas electroquímicas que comprenden un electrólito y al menos dos electrodos de los cuales al menos uno comprende al menos un material sintetizado de acuerdo con uno de los procedimientos de la invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0013]

Figura 1: 1.^{er} ciclo obtenido mediante voltamperometría lenta ($v = 20 \text{ mV}\cdot\text{h}^{-1}$) a 80 °C para una batería que contiene LiFePO_4 no carbonoso sintetizado a partir de $\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (reducción por hidrógeno) (líneas continuas) comparado con la misma muestra después de la carbonización (líneas de puntos).

Figura 2: Morfología de LiFePO_4 carbonoso sintetizado a partir de $\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (reducción por hidrógeno). Micrografía tomada con microscopio electrónico de barrido con aumento de $\times 5000$.

Figura 3: 5.^o ciclo obtenido mediante voltamperometría lenta ($v = 20 \text{ mV}\cdot\text{h}^{-1}$) a 80 °C de una batería que contiene LiFePO_4 carbonoso sintetizado a partir de $\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (reducción por hidrógeno) (líneas continuas) comparado con LiFePO_4 obtenido según el documento CA-A-2.270.771, seguido por una etapa de depósito de carbono (líneas de puntos).

Figura 4: Perfiles de carga y de descarga realizados en modo galvanostático a 80 °C y a dos velocidades de carga y descarga (C/8: líneas continuas y C/2 líneas de puntos) para baterías que contienen LiFePO_4 carbonoso sintetizado a partir de $\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (reducción por hidrógeno).

- 5 **Figura 5:** Evolución de la capacidad de ciclado de una batería que contiene LiFePO_4 carbonoso sintetizado a partir de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de acuerdo con el ejemplo 2 (reducción por hidrógeno) - Voltamperometría lenta ($v = 20 \text{ mV} \cdot \text{h}^{-1}$) a 80°C de una batería que contiene LiFePO_4 sintetizado a partir de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (reducción por el carbono).
- 10 **Figura 6:** 5.º ciclo obtenido por voltamperometría lenta ($v = 20 \text{ mV} \cdot \text{h}^{-1}$) a 80°C de baterías que contienen LiFePO_4 carbonoso sintetizado a partir de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (reducción por CO/CO_2). 1/1) para muestras que contienen diferentes porcentajes de carbono (0,62 %: líneas continuas, 1,13 % líneas de puntos, 1,35 % líneas gruesas).
- 15 **Figura 7:** Microscopia electrónica de barrido - Nanopartículas aglomeradas de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de Budenheim (grado E53-81).
- 20 **Figura 8:** Microscopia por MEB que muestra una partícula del tipo LiFePO_4 obtenida por reacción en el estado sólido entre las nanopartículas aglomeradas de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de Budenheim (grado E53-81) y el Li_2CO_3 de Limtech (99,9 %) en presencia de aditivo carbonoso de tipo polietileno.
- 25 **Figura 9:** Microscopia por MEB de las partículas densas de fosfato férrico dihidrato de Budenheim de grado E53-82.
- 30 **Figura 10:** Trifilita sintetizada a partir de partículas densas de fosfato férrico de Budenheim de grado E53-82 en presencia de aditivo carbonoso de tipo polietileno.
- 35 **Figura 11:** 5.º ciclo obtenido por voltamperometría lenta (80°C , $\text{mV} \cdot \text{h}^{-1}$) para la muestra preparada a partir de fosfato de hierro del ejemplo 4 y a partir de fosfato de hierro del ejemplo 5.
- 40 **Figura 12:** Evolución de la capacidad obtenida en descarga durante el transcurso del ciclado para la muestra preparada a partir de fosfato de hierro del ejemplo 4 y a partir de fosfato del ejemplo 5 (Voltamperometría cíclica lenta $20 \text{ mV} \cdot \text{h}^{-1}$, 80°C).
- Figura 13:** Perfiles de carga y de descarga obtenidos por voltamperometría lenta ($20 \text{ mV} \cdot \text{h}^{-1}$, 80°C) de una muestra de LiFePO_4 producido a escala piloto a partir de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $6\mu\text{m}$ (reducción por CO/CO_2 1/1) de acuerdo con el ejemplo 7.
- Figura 14:** Perfiles de carga y de descarga obtenidos por voltamperometría lenta ($20 \text{ mV} \cdot \text{h}^{-1}$, 80°C) de una muestra de LiFePO_4 preparada a partir de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de acuerdo con el ejemplo 8.
- Figura 15:** Perfiles de carga y de descarga obtenidos por voltamperometría lenta ($20 \text{ mV} \cdot \text{h}^{-1}$, 80°C) de una muestra de LiFePO_4 preparada a partir de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de acuerdo con el ejemplo 9.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

45 **[0014]** Un primer objeto de la presente invención está constituido por un procedimiento de síntesis de un material formado por partículas de un óxido complejo recubiertas de carbono, teniendo dicho óxido complejo casi una estructura olivina y teniendo la fórmula $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ en la cual x , y y n son números tales que $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 0,6$ y $1 \leq n \leq 1,5$, M es un metal de transición o una mezcla de metales de transición de la primera línea de la tabla periódica, M' es un elemento de valencia fija seleccionado entre Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} o una combinación de estos mismos elementos y X se selecciona entre S, P y Si,

50 mediante el logro de un equilibrio en las proporciones requeridas de una mezcla (preferentemente íntima y/u homogénea) que comprende al menos:

- a) una fuente de M;
- b) una fuente de un elemento M';
- 55 - c) un compuesto fuente de litio; y
- d) eventualmente un compuesto fuente de X;
- e) una fuente de carbono llamada carbono conductor

60 pudiendo las fuentes de los elementos M, M', Li y X introducirse o no, en su totalidad o en parte, en al menos una etapa, en forma de compuestos constando de más de un elemento fuente, y haciéndose la síntesis por reacción y logro de equilibrio, termodinámico o cinético, de la mezcla en las proporciones requeridas de los compuestos fuente (también llamados precursores) a) a d), con una atmósfera gaseosa reductora a fin de imponer el estado de oxidación del metal de transición al grado de valencia deseado (preferentemente, esta valencia es igual a dos para el hierro, el manganeso, el cobalto, el níquel y de tres o cuatro para el titanio, el vanadio) para la formación de $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$, mediante el control de la composición de dicha atmósfera gaseosa, de la temperatura de la etapa de la reacción de síntesis y de la tasa del compuesto fuente c) con respecto a los otros

65

compuestos fuente a), b) y d);

constando el procedimiento de al menos una etapa de pirólisis del compuesto fuente e) a fin de obtener un compuesto cuya conductividad electrónica, medida en una muestra de polvo compactado, a una presión de 3750 kg.cm^{-2} , sea superior a $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$.

5 [0015] La medición de la conductividad se efectúa en polvos de la muestra. Este polvo (de 100 mg a 1 g aproximadamente) se coloca en un molde cilíndrico hueco de 1,3 cm de diámetro, realizado en poli(oximetileno) (Delrin®) y se compacta entre dos pistones de acero inoxidable con ayuda de una prensa de laboratorio con una fuerza de 5.10^3 kg , lo que corresponde a una presión de 3750 kg.cm^{-2} .

10 [0016] La medición de la conductividad se efectúa utilizando los pistones (*plungers*) como electrodos y mediante el procedimiento de impedancia compleja conocido por el experto en la técnica en cuestión. La conductividad se obtiene a partir de la resistencia por la fórmula $\rho = \frac{RS}{l}$, en la que R es la resistencia medida y S la superficie ($1,33 \text{ cm}^2$ para 1,3 cm de diámetro), l el espesor de la muestra y la resistividad se determina por la fórmula $\rho = \frac{RS}{l}$.

15 [0017] De acuerdo con una variante ventajosa, al menos una parte del o de los metales de transición que componen M se encuentran en un estado de oxidación superior o inferior al del metal en el compuesto final. $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$.

20 [0018] La reacción de síntesis entre los compuestos fuente a) a d) se efectúa de forma ventajosa simultáneamente a la reacción de pirólisis del compuesto fuente e).

25 [0019] De acuerdo con un modo de realización preferente de la síntesis de acuerdo con la presente invención, la reacción de pirólisis se efectúa en una segunda etapa, consecutiva a la reacción de síntesis entre los compuestos fuente a) a d) y preferentemente en atmósfera gaseosa reductora o neutra. Si se simboliza la composición de la materia activa de la invención por compuestos de fórmula $\text{C-Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$, estos compuestos sintetizados se obtienen de forma ventajosa en forma de partículas y se caracterizan porque el tamaño y/o la forma de las partículas del compuesto $\text{C-Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ está determinado esencialmente por el tamaño y la forma de la mezcla íntima y/o homogénea de los precursores utilizados para la reacción de síntesis y más particularmente por el tamaño y/o la forma de los precursores M y M' de partida. En este caso, el tamaño de las partículas del compuesto $\text{C-Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ obtenidas está comprendido entre 0,1 y 10 micrómetros.

30 [0020] De forma preferente, el tamaño y la forma de las partículas del compuesto $\text{C-Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ no difiere en más de un 80 % del tamaño de los precursores a) a d), preferentemente en el cual el tamaño y la forma de las partículas del compuesto $\text{C-Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ no difiere en más de un 80 % de los del precursor a) y, en su caso, de los del precursor b).

35 [0021] De acuerdo con un modo de realización ventajoso de la presente síntesis, el contenido del compuesto fuente de carbono (llamado carbono conductor) se selecciona a fin de recubrir de carbono al menos una parte de la superficie de las partículas del compuesto de fórmula $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$.

40 [0022] El contenido en carbono unido es inferior a un 5 %, preferentemente inferior a un 3 % de la masa del compuesto de fórmula $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$.

45 [0023] De forma preferente, al menos un 30 % de la superficie de las partículas del compuesto de fórmula $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ está recubierta de carbono.

50 [0024] De acuerdo con otro modo de realización ventajoso de la invención, el contenido del compuesto fuente de carbono conductor en el medio de reacción se selecciona a fin de unir las partículas del compuesto $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ entre ellas y formar aglomerados de tamaños comprendidos entre 1 y 20 micrómetros. El contenido en carbono unido es entonces inferior a 7 %, preferentemente inferior a 5 % de la masa del compuesto de fórmula $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$.

55 [0025] El procedimiento de acuerdo con la invención permite controlar la forma final del compuesto $\text{C-Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ seleccionando la forma dada a la mezcla de los precursores a) a d) antes de la síntesis. Por lo tanto, una técnica utilizada para dar una forma particular a la mezcla de los precursores se selecciona de forma ventajosa en el grupo de técnicas de atomización, de precipitación, de coprecipitación, de aglomeración y/o de peletización.

60 [0026] Cuando la técnica utilizada para dar una forma particular a la mezcla de los precursores es la atomización, la forma final del compuesto $\text{C-Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ obtenido es la de aglomerados esféricos de tamaños comprendidos entre 1 y 30 micrómetros, estando formados dichos aglomerados por partículas más pequeñas de compuesto de fórmula $\text{C-Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$.

65 [0027] De acuerdo con un modo preferente, la sustancia orgánica fuente de carbono conductor se selecciona en el grupo formado por los polímeros y oligómeros que contienen un esqueleto carbonoso, los hidratos de carbono simples o polímeros y los hidrocarburos aromáticos.

- 5 **[0028]** De acuerdo con otro modo preferente, la fuente de carbono conductor contiene, en un mismo compuesto o en la mezcla que constituye esta fuente, oxígeno e hidrógeno unidos químicamente y cuya pirólisis libera localmente óxido de carbono y/o dióxido de carbono y/o hidrógeno y vapor de agua que contribuye, aparte del depósito de carbono, a crear localmente la atmósfera reductora requerida para la síntesis del material $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$
- 10 **[0029]** De forma preferente, el compuesto fuente de carbono conductor está formado principalmente por un copolímero de bloque que comprende al menos un segmento pirolizable fuente de carbono y un segmento soluble en agua y disolventes orgánicos a fin de permitir su distribución, preferentemente de forma homogénea, alrededor del compuesto $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ o de sus precursores.
- 15 **[0030]** De forma ventajosa, la sustancia orgánica fuente de carbono conductor es al menos uno de los compuestos del grupo formado por el polietileno, el polipropileno, la glucosa, la fructosa, la sacarosa, la xilosa, la sorbosa, el almidón, la celulosa y sus ésteres, los polímeros de bloque de etileno y de óxido de etileno y los polímeros de alcohol furfurílico.
- 20 **[0031]** De acuerdo con un modo de realización ventajoso de la síntesis de acuerdo con la presente invención, los compuestos fuente a) a d) están en forma de polvo o al menos parcialmente compactados en forma de pastillas, con anterioridad a la síntesis (realizada preferentemente de forma continua), a fin de aumentar los puntos de contacto entre los reactivos y a fin de aumentar la densidad del producto final, al tiempo que permiten la reacción con la fase gaseosa.
- 25 **[0032]** La fase gaseosa puede circular en el reactor en el mismo sentido o preferentemente a contracorriente de la alimentación de los precursores.
- 30 **[0033]** Preferentemente, el compuesto fuente de carbono conductor está presente durante la etapa de compactación de los compuestos a) a d).
- 35 **[0034]** El procedimiento de síntesis se realiza preferentemente de continuo, preferentemente en un reactor que favorece el equilibrio de los polvos sólidos aglomerados o no con la fase gaseosa, por ejemplo entre dichos reactores, los hornos rotatorios, los lechos fluidizados, los hornos de correa, permitiendo dichos hornos el control de la composición y de la circulación de la atmósfera gaseosa. En este caso, el caudal de sólidos es superior a 1 kg/h, las temperaturas están preferentemente comprendida entre 650 y 800 grados Celsius, el tiempo de residencia es preferentemente inferior a 5 horas y más preferentemente todavía inferior a 1/2 hora.
- 40 **[0035]** La reducción se obtiene preferentemente por la acción de una atmósfera reductora seleccionada a fin de poder reducir el estado de oxidación del ion metálico M al nivel requerido para la formación del compuesto sin reducir por ello el estado metálico neutro.
- 45 **[0036]** La atmósfera reductora contiene de forma ventajosa hidrógeno o un gas capaz de generar hidrógeno en las condiciones de la síntesis, amoníaco o una sustancia capaz de generar amoníaco en las condiciones de la síntesis o monóxido de carbono, utilizándose estos gases puros o en mezclas y pudiendo asimismo utilizarse en presencia de vapor de agua y/o en presencia de dióxido de carbono y/o en presencia de un gas neutro (tal como nitrógeno o argón).
- 50 **[0037]** De acuerdo con otro modo de realización preferente, la atmósfera reductora está formada por una mezcla de CO/CO_2 o $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ o su mezcla, generando una presión de equilibrio de oxígeno inferior o igual a la determinada por el metal de transición al grado de oxidación correspondiente a los precursores introducidos para formar el compuesto $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ pero superior a la correspondiente a la reducción de uno cualquiera de los elementos de transición presente en el estado metálico, garantizando la estabilidad termodinámica de $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ en la mezcla de reacción, independientemente del tiempo de reacción de la síntesis.
- 55 **[0038]** Preferentemente, la atmósfera gaseosa está formada por una mezcla de CO/CO_2 o $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ o su mezcla, generando una presión de equilibrio de oxígeno superior o igual a la determinada por al menos elementos de transición cuando se introduce el precursor de forma metálica para formar el compuesto $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ pero superior a la correspondiente a una sobreoxidación de los elementos de transición más allá de su valencia asignada en $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$, garantizando la estabilidad termodinámica de $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ en la mezcla de reacción, independientemente del tiempo de reacción de la síntesis.
- 60 **[0039]** La atmósfera reductora está formada preferentemente por una mezcla de CO/CO_2 , $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ o su mezcla, generando una presión de equilibrio de oxígeno inferior o igual a la determinada por uno de los metales de transición presente en $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ que puede eventualmente conducir a la reducción de al menos este elemento de transición al estado metálico, realizándose la obtención del compuesto $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ mediante el control de la temperatura y del tiempo de contacto con la fase gaseosa o de la proporción del precursor c) en la mezcla de reacción; estando la temperatura de síntesis preferentemente comprendida entre 200 y 1200 °C, más preferentemente todavía entre 500 y 800 °C, y estando el tiempo de contacto de la mezcla de reacción con la fase
- 65

gaseosa preferentemente comprendido entre 2 minutos y 5 horas y más preferentemente todavía entre 10 y 60 minutos.

5 **[0040]** La atmósfera gaseosa reductora puede obtenerse de forma ventajosa por descomposición al vacío o en atmósfera inerte de un compuesto orgánico o de una mezcla de compuestos orgánicos que contienen, unidos químicamente, al menos hidrógeno y oxígeno, y cuya pirólisis genera monóxido de carbono y/o una mezcla de dióxido y de monóxido de carbono, hidrógeno y/o una mezcla de hidrógeno y vapor de agua susceptibles de efectuar la reducción que lleve a la formación del compuesto $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$.

10 **[0041]** De acuerdo con una variante preferente, la atmósfera gaseosa reductora se obtiene por oxidación parcial por el oxígeno o por el aire de un hidrocarburo y/o de carbono, eventualmente en presencia de vapor de agua (preferentemente vapor de agua y con un contenido comprendido, límites incluidos, entre 0,1 y 10 moléculas de H_2O por átomo de carbono del hidrocarburo), a una temperatura elevada (preferentemente comprendida entre 400 y 1200 °C) que permite la formación de monóxido de carbono o de hidrógeno o de una mezcla de monóxido de carbono y de hidrógeno.

15 **[0042]** La fase gaseosa está formada por un gas reformado *in situ* o *ex situ*. En este caso, la atmósfera del gas reformado se obtiene a partir de metano, a partir de propano, a partir de un gas natural o a partir de una mezcla de estos últimos, al que se añade aire, y eventualmente vapor de agua, a una presión parcial predeterminada, por condensación o inyección en la mezcla reformada.

20 **[0043]** El tratamiento térmico (que incluye la reacción de formación de $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ y la reducción y la pirólisis y eventualmente la deshidratación de una o de varias fuentes a) a d) se realiza por calentamiento desde la temperatura ordinaria hasta una temperatura comprendida entre 500 °C y 1100 °C. La temperatura máxima alcanzada está preferentemente comprendida entre 500 °C y 800 °C.

25 **[0044]** De acuerdo con un modo de realización ventajoso de la síntesis, el tiempo de residencia de los reactivos en la etapa de tratamiento térmico es inferior a 5 horas, preferentemente inferior a 1 hora.

30 **[0045]** La síntesis de acuerdo con la presente invención permite preparar el compuesto de fórmula $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ en la que $n = 1$, de una capacidad electroquímica, superior a 150 mAh/g^{-1} , medida para intensidades específicas superiores a 10 mA.g^{-1} .

35 **[0046]** De acuerdo con un modo ventajoso, la fuente de M es asimismo fuente de X y/o la fuente de M' es igualmente fuente de X y/o la fuente de litio es igualmente fuente de X y/o la fuente de X es igualmente fuente de litio.

40 **[0047]** El logro del equilibrio de la mezcla de precursores a) a d) se facilita en forma de mezcla íntima y/u homogénea de la fase sólida y de la fase gaseosa.

45 **[0048]** Preferentemente, el o los metales de transición se selecciona(n) al menos en parte en el grupo formado por el hierro, el manganeso, el cobalto y el níquel, seleccionando el complemento de los metales de transición preferentemente en el grupo formado por el vanadio, el titanio, el cromo y el cobre.

50 **[0049]** De forma ventajosa, el compuesto fuente de M está en un estado de oxidación que puede variar de 3 a 7.

55 **[0050]** De forma preferente, el compuesto fuente de M es el óxido de hierro III o la magnetita, el dióxido de manganeso, el pentóxido de divanadio, el fosfato de hierro trivalente, el hidroxifosfato de hierro y de litio o el nitrato de hierro trivalente, o una mezcla de estos últimos.

60 **[0051]** De forma ventajosa, el compuesto fuente de litio se selecciona en el grupo formado por el óxido o el hidróxido de litio, el carbonato de litio, el fosfato neutro Li_3PO_4 , el fosfato ácido LiH_2PO_4 , el orto, el meta o los poli silicatos de litio, el sulfato de litio, el oxalato de litio y el acetato de litio, o una mezcla de estos últimos. El compuesto fuente de litio es el carbonato de litio de fórmula Li_2CO_3 .

65 **[0052]** La fuente de X se selecciona en el grupo formado por el ácido sulfúrico, el sulfato de litio, el ácido fosfórico y sus ésteres, el fosfato neutro Li_3PO_4 o el fosfato ácido LiH_2PO_4 , los fosfatos mono- o di- amónico, el fosfato de hierro trivalente, el fosfato de manganeso y de amonio (NH_4MnPO_4), la sílice, los silicatos de litio, los alcoxilanos y sus productos de hidrólisis parcial y las mezclas de estos últimos. El compuesto precursor de X es preferentemente el fosfato de hierro, anhidro o hidratado.

[0053] El procedimiento de acuerdo con la invención permite en particular la síntesis ventajosa de uno o de varios de los derivados del litio de fórmula LiFePO_4 , $\text{LiFe}_{1-s}\text{Mn}_s\text{PO}_4$ con $0 \leq s \leq 0,9$, $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mg}_y\text{PO}_4$ y $\text{LiFe}_{1-y}\text{Ca}_y\text{PO}_4$ con $0 \leq y \leq 0,3$, $\text{LiFe}_{1-s-y}\text{Mn}_s\text{Mg}_y\text{PO}_4$ con $0 \leq s \leq 1$ y $0 \leq y \leq 0,2$, $\text{Li}_{1+x}\text{FeP}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ con $0 \leq x \leq 0,9$, $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_{1-s}\text{Mn}_s\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}$ con $0 \leq s \leq 1$, $\text{Li}_{1+z}\text{Fe}_{1-s-z}\text{Mn}_s\text{P}_{1-z}\text{S}_z\text{O}_4$ con $0 \leq s \leq 1$, $0 \leq z \leq 0,2$, $\text{Li}_{1+2q}\text{Fe}_{1-s-q}\text{Mn}_s\text{PO}_4$ con $0 \leq s \leq 1$, y $0 \leq q \leq 0,3$, $\text{Li}_{1+r}\text{Fe}_{1-s}\text{Mn}_s(\text{S}_{1-r}\text{P}_r\text{O}_4)_{1,5}$ con $0 \leq r \leq 1$, $0 \leq s, t \leq 1$ y $\text{Li}_{0,5+u}\text{Fe}_{1-t}\text{Ti}(\text{PO}_4)_{1,5}$ con $0 \leq t \leq 1$ y con $0 \leq u \leq 1,5$.

- [0054]** De forma ventajosa, la síntesis se aplica a los compuestos de fórmula $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ que tienen una estructura olivina o Nasicon, incluyendo la forma monoclinica.
- 5 **[0055]** Los parámetros de reacción se seleccionan de forma ventajosa, en particular, la cinética de la reducción por la fase gaseosa, de manera que el carbono conductor no se consuma durante el transcurso del proceso de reducción.
- 10 **[0056]** El contenido en sustancia fuente de carbono conductor, presente en el medio de reacción sometido a reducción, se selecciona de manera que el contenido en carbono conductor en el medio de reacción esté preferentemente comprendido entre 0,1 y 25 %, más preferentemente todavía para que esté comprendido entre 0,3 y 1,5 % de la masa total de la mezcla de reacción.
- 15 **[0057]** La temperatura y la duración de la síntesis se seleccionan, en lo que a ellas se refiere, en función de la naturaleza del metal de transición, es decir, por encima de una temperatura mínima a la cual la atmósfera reactiva es capaz de reducir el o los elementos de transición a su estado de oxidación requerido en el compuesto $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ y por debajo de una temperatura o de un tiempo que lleve a una reducción del o de los elementos de transición al estado metálico o una oxidación del carbono resultante de la pirólisis de la sustancia orgánica.
- 20 **[0058]** El tratamiento térmico se realiza preferentemente por calentamiento desde la temperatura ordinaria hasta una temperatura comprendida entre 500 y 1100 °C, en presencia de una atmósfera reductora. De forma más ventajosa, la temperatura máxima alcanzada está comprendida entre 500 y 800 °C.
- 25 **[0059]** De acuerdo con otro modo ventajoso, el compuesto $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ es el LiMPO_4 y en el cual la tasa de carbono conductor después de la pirólisis está comprendida entre 0,1 y 10 % en masa con respecto a la masa del compuesto LiMPO_4 .
- 30 **[0060]** El compuesto fuente de carbono se selecciona preferentemente a fin de que sea fácilmente dispersable durante el tratamiento utilizado para garantizar una mezcla íntima con los precursores a) a d) por agitación y/o por solubilización, por trituración mecánica y/o por homogenización ultrasónica, en presencia o no de un líquido, o por secado por pulverización de una solución de uno o de varios precursores y/o de una suspensión y/o de una emulsión.
- 35 **[0061]** La síntesis tiene un rendimiento particularmente bueno para la preparación del compuesto obtenido con la fórmula LiFePO_4 ,
- 40 **[0062]** El núcleo de las partículas obtenidas está formado esencialmente (preferentemente para al menos un 95 %) por un compuesto de fórmula LiFePO_4 , estando formado esencialmente de forma ventajosa el complemento por compuestos que tienen una estructura vecina de LiFePO_4 , y, en el cual el material obtenido tiene preferentemente un contenido en carbono conductor comprendido entre 0,2 y 5 % con respecto a la masa de partículas obtenidas.
- 45 **[0063]** Un segundo objeto de la invención está constituido por un material formado por partículas que comprenden un núcleo y/o un recubrimiento y/o un enlace, comprendiendo dicho núcleo al menos un compuesto de fórmula $\text{C-Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$, en el que C representa carbono enlazado al compuesto $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$, x, y y n son números tales que $0 \leq x \leq 2$, $0 < y \leq 0,6$ y $1 < n \leq 1,5$, M es un metal de transición o una mezcla de metales de transición de la primera línea de la tabla periódica, M' es un elemento de valencia fija seleccionado entre Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} y X se selecciona entre S, P et Si, teniendo dichos materiales una conductividad, superior a 10^{-8} Scm^{-1} , en una muestra de polvo compactada a más de 3000 kg.cm^{-2} , preferentemente a 3750 kg.cm^{-2} y cuya granulometría está preferentemente comprendida entre 0,05 y 15 micrómetros, preferentemente entre 0,1 y 10 micrómetros.
- 50 **[0064]** En estos valores de la granulometría están incluidos los aglomerados de partículas más finas, eventualmente unidas entre sí por frotamiento o enlazadas entre sí por el carbono conductor y formando entidades, preferentemente cuasiesféricas.
- 55 **[0065]** De acuerdo con otro modo de realización, este objeto está formado por un material susceptible de obtenerse por un procedimiento de acuerdo con la síntesis de acuerdo con el primer objeto de la invención, que consta de un núcleo y un recubrimiento y/o un enlace, presentando dicho material:
- una conductividad, medida en una muestra de polvo compactada a 3750 kg.cm^{-2} que es superior a $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$;
 - el contenido en carbono conductor está comprendido entre 0,2 y 5 %; preferentemente entre 0,3 y 2 %; y
 - una granulometría está comprendida preferentemente entre 0,05 y 15 micrómetros, preferentemente de 0,1 a 10 micrómetros.
- 60
- 65 **[0066]** En estos valores de la granulometría están incluidos los aglomerados de partículas más finas, eventualmente unidas entre sí por sinterización o enlazadas entre sí por el carbono conductor y formando entidades, preferentemente cuasiesféricas.

[0067] Un tercer objeto de la presente solicitud está formado por una cuba electroquímica que comprende al menos dos electrodos y al menos un electrólito, caracterizada porque al menos uno de sus electrodos comprende al menos uno de los materiales de acuerdo con el segundo objeto de la presente invención.

[0068] De acuerdo con un modo ventajoso, el electrólito es un polímero, solvatante o no, opcionalmente plastificado o gelificado por un líquido polar que contiene en solución una o varias sales metálicas.

[0069] El electrólito es un líquido polar inmovilizado en un separador microporoso y que contiene en solución una o varias sales metálicas. Preferentemente, al menos una de las sales metálicas es una sal de litio.

[0070] De acuerdo con otro modo ventajoso, al menos uno de los electrodos negativos es litio metálico, una aleación de litio, especialmente con aluminio, antimonio, cinc, estaño, eventualmente en mezcla nanomolecular con óxido de litio, o un compuesto de inclusión del carbono, especialmente grafito, un nitrato doble de litio y hierro, cobalto o manganeso, un titanato de litio de fórmula $\text{Li}_x\text{Ti}_{(5+3y)/4}\text{O}_4$, con $1 \leq x \leq (11-3y)/4$ (o) con $0 \leq y \leq 1$.

[0071] De forma ventajosa, uno de los electrodos positivos contiene uno de los productos susceptibles de obtenerse por un procedimiento de acuerdo con la invención, utilizado solo o en mezcla con un óxido doble de cobalto y litio, o uno con un óxido complejo de fórmula $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z-q-r}\text{Co}_y\text{Mg}_z\text{Al}_r\text{O}_2$ con $0,1 \leq x \leq 1$, $0 \leq y, z \text{ y } r \leq 0,3$, o con un óxido complejo de fórmula $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-yz-qr}\text{Co}_y\text{Mg}_z\text{Al}_r\text{O}_2\text{-qF}_q$ con $0,05 \leq x \leq 1$ y $0 \leq y, z, r, q \leq 0,3$.

[0072] El polímero utilizado para unir los electrodos o como electrólitos es de forma ventajosa un poliéter, un poliéster, un polímero basado en las unidades de metacrilato de metilo, un polímero a base de acrilonitrilo y/o un fluoruro de vinilideno, o una mezcla de estos últimos.

[0073] La cuba puede constar de un disolvente no protogénico que comprende, por ejemplo, carbonato de etileno o de propileno, un carbonato de un alquilo que tenga de 1 a 4 átomos de carbono, γ -butirolactona, una tetraalquilsulfamida, un α - ω dialquiléter de un mono-, di-, tri-, tetra- u oligo- etilenglicol de peso molecular inferior o igual a 5000, así como las mezclas de los disolventes antedichos.

[0074] La cuba de acuerdo con la presente invención funciona preferentemente como generador primario o secundario, como supercapacitor o como sistema de modulación de la luz.

[0075] De forma ventajosa, la cuba de la invención funciona como supercapacitor, mientras que el material del electrodo positivo es el segundo objeto de la invención y el electrodo negativo un carbono de superficie específica superior a $1 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, preferentemente superior a $5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ en forma de polvo, de fibra o de compuesto mesoporoso de tipo compuesto carbono-carbono

[0076] La cuba electroquímica puede funcionar también como sistema de modulación de la luz y, en este caso, el contraelectrodo ópticamente inactivo es un material de acuerdo con el segundo objeto de la invención esparcido en capa fina sobre un soporte transparente conductor, de tipo vidrio o polímero recubierto de un óxido de estaño dopado ($\text{SnO}_2\text{:Sb}$ o $\text{SnO}_2\text{:F}$) o de un óxido de indio dopado ($\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$).

Modos preferentes

[0077] La invención propuesta trata de una nueva vía de síntesis simplificada de los compuestos Li_xMXO_4 con estructura olivina obtenidos por reducción de una mezcla en la cual al menos una parte del metal de transición M se encuentra en un estado de oxidación superior al del compuesto final LiMPO_4 . Otra ventaja sorprendente de la presente invención es ser asimismo compatible con la síntesis descrita en el documento CA-A-2.270.771, que conduce a rendimientos optimizados. En este caso, el compuesto orgánico, fuente de carbono, se añade a la mezcla de los reactivos de partida que contienen al menos una parte del metal de transición en un estado de oxidación superior al del compuesto de litio LiMPO_4 y la síntesis simplificada conduce directamente al material recubierto de carbono a una tasa débil sin que este último se oxide por la reducción del metal de estado de oxidación superior. La simplificación trata especialmente de la reducción del número de etapas y, sobre todo, del número de etapas en las que es preciso controlar la atmósfera. Es posible referirse para esto a la obra "Modern Batteries", de C.A. Vincent, & B. Scrosati, Arnold publishers, London, Sydney, Auckland, (1997).

[0078] Las mejoras tratan asimismo de la reproducibilidad de la síntesis, el control del tamaño y la distribución de las partículas, así como de la reducción del número y del coste de los reactivos de partida y, por supuesto, del material final. Esta síntesis, cuando se combina con las enseñanzas del documento CA-A-2.270.771, permite asimismo controlar el contenido en carbono del material final.

[0079] Informamos en el presente documento, por primera vez, de la síntesis de un compuesto Li_xMXO_4 de tipo olivino, en este caso LiFePO_4 , producido por reducción por una fase gaseosa de una sal de hierro III. Al no ser ya las sales de partida sensibles a la oxidación, el proceso de síntesis se encuentra muy simplificado. Además, la posible utilización de Fe_2O_3 como fuente de hierro reduce considerablemente el coste de la síntesis de LiFePO_4 . Este

material tendría entonces preferencia frente a otros materiales de cátodo para batería de litio, tales como los óxidos de cobalto o de níquel en el caso de las baterías de tipo ion de litio, o los óxidos de vanadio V_2O_5 o análogos menos inofensivos para el medio ambiente.

5 **[0080]** $LiFePO_4$ puede prepararse a partir de una sal de hierro III, estable en el aire, por ejemplo $FePO_4 \cdot 2H_2O$ o Fe_2O_3 , o de cualquier otra fuente de hierro III. Siendo la fuente de litio por ejemplo Li_2CO_3 en el primer caso, o $LiOH$. Utilizándose LiH_2PO_4 o Li_3PO_4 como fuente conjunta de litio y de fósforo en el segundo caso. Las mezclas estequiométricas así como el precursor de carbono se tratan a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas bajo barrido de un exceso de atmósfera reductora a fin de reducir el estado de oxidación del hierro. La selección de la atmósfera y de la
10 temperatura de síntesis es muy importante a fin de poder reducir el hierro III a hierro II sin que la atmósfera gaseosa o el carbono presente puedan reducir el hierro al estado metálico. Esta última estará formada preferentemente, pero de forma no limitativa, por ejemplo por hidrógeno, amoníaco, una mezcla gaseosa capaz de suministrar hidrógeno en las condiciones de la síntesis, pudiéndose utilizar el hidrógeno puro o diluido en un gas inerte seco o hidratado, óxido de carbono, eventualmente mezclado con dióxido de carbono y/un gas neutro seco o hidratado. La
15 temperatura máxima del tratamiento térmico se selecciona de tal manera que el carbono presente sea termodinámicamente estable con respecto al hierro II y preferentemente con respecto a la fase gaseosa. En el caso del hierro, la zona de temperatura límite se sitúa entre 500 y $800\text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente hacia $700\text{ }^\circ\text{C}$. Más allá de estas temperaturas, el carbono se convierte en suficientemente reductor para reducir el hierro II a hierro metálico. En el caso de los otros metales de transición, cualquier experto en la técnica podrá utilizar las curvas de Ellingham para adaptar la temperatura y la naturaleza de la atmósfera gaseosa a fin de obtener un resultado equivalente.

[0081] Un aspecto inesperado y sorprendente de la invención, que es una ventaja en sí, es la relativa inercia química del carbono depositado en la superficie del material con respecto a las reacciones que permiten reducir el grado de oxidación del metal de transición, en particular, del hierro. Desde el punto de vista termodinámico, el
25 carbono formado por descomposición de la sustancia orgánica pirolizada tiene un poder suficientemente reductor para oxidarse en CO_2 o CO y reducir, incluso en atmósfera inerte, el hierro III a hierro II, lo que habría dificultado el control del contenido del producto final en carbono, particularmente a las tasas de carbono escasas utilizadas en la presente invención. Los inventores han notado que la reacción de reducción se debía esencialmente a la acción de la atmósfera gaseosa reductora, cuya cinética es más rápida que la debida a la acción del carbono depositado en superficie, a pesar del contacto íntimo entre las dos fases sólidas (carbono y material redox). Empleando una
30 atmósfera reductora, preferentemente a base de hidrógeno, de amoníaco o de óxido de carbono, la reducción del hierro por el carbono sólido no se ve favorecida cinéticamente y el hierro III se reduce a hierro II principalmente por reacción con la atmósfera reductora. El contenido en carbono en el producto final corresponde pues prácticamente al rendimiento de descomposición de la sustancia orgánica, lo que permite controlar dicho contenido.

35 **[0082]** Un efecto sorprendente de la presente invención, que utiliza una reacción equilibrada en la fase gaseosa y los reactivos sólidos es poder obtener el compuesto $C-liM^m(XO)_n$ a partir de hierro de grado de oxidación, utilizando mezclas gaseosas de CO/CO_2 .

40 **[0083]** Los ejemplos siguientes se proporcionan con el fin de ilustrar mejor la presente invención, pero no deberían interpretarse de forma que constituyan una limitación del alcance de la presente invención.

EJEMPLOS

45 **Ejemplo 1 (comparativo)**

- **Síntesis de $LiFePO_4$ a partir del fosfato de hierro en atmósfera reductora.**

50 **[0084]** Se ha preparado $LiFePO_4$ por reacción de $FePO_4 \cdot 2H_2O$ y Li_2CO_3 en presencia de hidrógeno. En una primera etapa, las cantidades estequiométricas de los dos compuestos se trituran juntas en isopropanol, después se calientan progresivamente ($6\text{ }^\circ\text{C}$ por minuto hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$) en un horno tubular bajo barrido de gas reductor (8% de hidrógeno en argón). Se mantiene esta temperatura durante una hora. La muestra se enfría en 40 minutos es decir con una velocidad de enfriamiento de aproximadamente $15\text{ }^\circ\text{C}$ por minuto.

55 **[0085]** Durante todo el tratamiento térmico, e incluido asimismo durante el descenso de la temperatura, se mantiene el flujo de gas reductor. La duración total del tratamiento térmico es de aproximadamente 3 horas y media.

60 **[0086]** La estructura de la muestra se ha verificado por difracción de rayos X y las rayas corresponden a las de la trífilita $LiFePO_4$ pura y la conducción electrónica del polvo de $LiFePO_4$ obtenido de este modo comprimido a 5 toneladas para $1,3\text{ cm}$ de diámetro y demasiado débil para poder medirse.

Ejemplo 1': Preparación de $LiFePO_4$ recubierto de carbono sintetizado a partir de la muestra preparada en el ejemplo 1

65 **[0087]** La trífilita obtenida en el ejemplo 1 se impregna de una solución de acetato de celulosa (contenido de $39,7\%$ en peso de acetilo, peso molecular media M_w de 50.000) en acetona. La cantidad de acetato de celulosa

añadida representa 5 % del peso de trífilita tratada. La utilización de un precursor de carbono en solución permite un reparto perfecto sobre las partículas de trífilita. Después del secado, se coloca la mezcla en el horno descrito anteriormente, bajo barrido de una atmósfera de argón. Se aumenta la temperatura en 6 °C por minuto hasta 700 °C. Se mantiene esta última temperatura una hora. Entonces, se enfría la muestra progresivamente, siempre bajo barrido de argón. Esta muestra contiene 1 % en peso de carbono, lo que corresponde a un rendimiento de carbonización del acetato de celulosa de 20 %.

[0088] El material presenta una conductividad eléctrica de superficie. Esta última se ha medido en una pastilla de polvo compactado. Se aplica una fuerza de 5 toneladas durante la medición en una muestra de 1,3 cm de diámetro. En estas condiciones, la conductividad eléctrica medida es de $5.10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$.

Ejemplo 1'': Comparación del comportamiento electroquímico de los materiales preparados en los ejemplos 1 y 1' en cubas electroquímicas.

[0089] Los materiales preparados en el ejemplo 1 se han sometido a prueba en pilas de botón del tipo en baterías de litio de polímero a 80 °C. Los cátodos se han preparado mezclando juntos el polvo del material activo con negro de carbono (Ketjenblack®) para garantizar el intercambio electrónico con el colector de corriente y el poli(óxido de etileno) de masa 400.000 utilizado como agente aglutinante de una parte y conductor iónico de otra parte. Las proporciones en peso son 51:7:42. Se añade acetonitrilo a la mezcla para disolver el poli(óxido de etileno) en cantidad suficiente para formar una suspensión homogénea. Esta suspensión obtenida se hace circular a continuación sobre un disco de acero inoxidable de 1 cm². El cátodo preparado de este modo se seca al vacío, se transfiere a continuación en caja de guantes en atmósfera de helio (< 1 vppm H₂O, O₂). Como ánodo se ha utilizado una hoja de litio (27 μm de espesor) laminada sobre un sustrato de níquel. El electrolito de polímero estaba compuesto por poli(óxido de etileno) de masa 50 000 000 y una sal de litio de la bistrifluorisulfonimida Li[(CF₃SO₂)₂N] (en adelante LiTFSI) en las proporciones de oxígeno de las unidades oxietileno/iones de litio de 20:1.

[0090] Los experimentos electroquímicos se han llevado a cabo a 80 °C, temperatura a la cual la conductividad iónica del electrolito es suficiente ($2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$).

[0091] La Figura 1 muestra el primer ciclo obtenido mediante voltamperometría lenta, una técnica bien conocida por el experto en la técnica (20 mV.h^{-1}) controlada por un ciclador de batería de tipo Macpile® (Biologic™, Claix, Francia), de las muestras preparadas en el ejemplo 1 y 1'.

[0092] El compuesto no carbonoso del ejemplo 1 presenta los picos de oxidorreducción característicos de LiFePO₄. La capacidad intercambiada durante el proceso de reducción representa 74 % del valor teórico. Las cinéticas de reacción son lentas y la descarga se extiende hasta 3 voltios. Estas limitaciones de capacidades y de cinéticas de reacciones se observan frecuentemente para las muestras de LiFePO₄ no carbonosas. El compuesto carbonoso del ejemplo 1' muestra picos de oxidorreducción bien definidos y cinéticas de reacción mucho más rápidas que las del material originado en la síntesis descrita en el ejemplo 1. La capacidad alcanzada en descarga es de 87 % del valor teórico, lo que representa una mejora de la capacidad del generador electroquímico de 17 % con respecto a la de la muestra no carbonosa del ejemplo 1.

Ejemplo 2: Síntesis de LiFePO₄ carbonoso en una etapa a partir del fosfato de hierro en atmósfera reductora.

[0093] Se ha preparado LiFePO₄ carbonoso por reacción reductora de FePO₄.2H₂O y Li₂CO₃ en presencia de hidrógeno. En una primera etapa, se trituran juntas en isopropanol las cantidades estequiométricas de los dos compuestos, así como la fuente de carbono (acetato de celulosa (contenido de 39,7 % en peso de acetilo, peso molecular medio M_w de 50.000) en proporción débil (5 % en peso con respecto al peso de FePO₄ 2H₂O, es decir, 4,2 % con respecto al peso de la mezcla de FePO₄.2H₂O y Li₂CO₃). Se evapora el disolvente y se somete la mezcla al tratamiento térmico descrito en los ejemplos 1 y 1'. Durante todo el tratamiento térmico y asimismo durante el descenso de la temperatura, se impone la atmósfera reductora mediante un barrido de una mezcla de 8 % de hidrógeno en argón.

[0094] La estructura de la muestra se ha verificado por difracción de rayos X y las rayas corresponden a las de la trífilita LiFePO₄ pura.

[0095] La muestra preparada está compuesta por partículas muy finas del orden de micrómetros (figura 2). Estas partículas están recubiertas de una fina capa de carbono cuyo peso representa 1,2 % del peso total de la muestra, medido por gravimetría después de la disolución del núcleo de LiFePO₄ en ácido clorhídrico 2M.

[0096] El material presenta una conductividad eléctrica de superficie. Esta última se ha medido siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1'. En estas condiciones, la conductividad eléctrica medida es de $2.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$.

[0097] Teniendo en cuenta la cantidad residual de carbono en la muestra, el rendimiento de carbonización del acetato de celulosa durante esta síntesis es de 20 %. Es importante señalar que este rendimiento es idéntico al

obtenido en el ejemplo 1' en el que la trifulita LiFePO_4 ya está formada y no necesita ninguna etapa de reducción. Por lo tanto, es evidente que el carbono originado por la descomposición del acetato de celulosa no se consume y no interviene en la reacción de reducción del hierro III a hierro II. Esta reducción se hace, por lo tanto, mediante la fase gaseosa.

5 **Ejemplo 2' Comparación del comportamiento electroquímico de la trifulita LiFePO_4 carbonosa preparada en el ejemplo 1 con el de la muestra de trifulita carbonosa sintetizada por otra vía.**

10 **[0098]** El material preparado en el ejemplo 2 se ha sometido a prueba en pilas de botón del tipo CR 2032 descritas en el ejemplo 1". Para comparación, indicamos asimismo algunos resultados obtenidos para la mejor muestra carbonosa sintetizada a partir de hierro II (vivianita $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) y cuya síntesis se ha descrito anteriormente en el documento CA-A-2.270.771.

15 **[0099]** La Figura 3 presenta el 5.º ciclo obtenido por voltamperometría lenta ($20 \text{ mV} \cdot \text{h}^{-1}$) controlada por un ciclador de batería de tipo Macpile® con la muestra originada en la síntesis clásica (líneas de puntos) de una parte y con la obtenida en el ejemplo 2 (líneas continuas) de otras partes. Las dos síntesis conducen a muestras que tienen el mismo comportamiento electroquímico en el plano de los potenciales de oxidorreducción y de las cinéticas electroquímicas.

20 **[0100]** Los perfiles de carga y descarga de baterías ensambladas con la muestra originada en la síntesis descrita en el ejemplo 2 se presentan en la Figura 4 para dos regímenes. Estos resultados se obtienen en modo galvanostático entre 2,8 y 3,8 voltios para dos velocidades de carga y descarga C/8 y C/2 (la corriente impuesta (expresada en mA) durante la carga o la descarga corresponde a 1/8 (respectivamente 1/2) de la capacidad teórica de la batería expresadas en mAh). Hemos indicado el 20.º ciclo y en los dos casos la meseta de descarga es plana y las capacidades implementadas corresponden a 95 % de la capacidad teórica.

25 **[0101]** La evolución de las capacidades observadas en descarga durante el ciclado durante la descarga se representa en la Figura 5. En los dos casos, la capacidad inicial es aproximadamente 80 % de la capacidad teórica pero, después de una decena de ciclos, es superior a 95 %, es decir, a $160 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, y permanece estable a lo largo del experimento. Estos resultados son comparables a los obtenidos con la síntesis clásica (reacción del fosfato de hierro divalente (vivianita) con el fosfato de litio).

Ejemplo 3: Control de la cantidad de carbono

35 **[0102]** Se han preparado muestras de trifulita con diferentes contenidos de carbono por reacción de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y Li_2CO_3 en presencia de una mezcla de CO/CO₂ 1/1 en volumen. Se ha seleccionado esta atmósfera por su poder reductor con respecto al hierro III, al tiempo que mantiene una estabilidad del hierro II en particular al final del ciclo de subida de temperatura de síntesis a 700 °C. En una primera etapa, se trituran juntas en isopropanol las cantidades estequiométricas de los dos compuestos así como acetato de celulosa. Las cantidades de acetato de
40 celulosa añadidas representan 2, 4 y 5 % respectivamente del peso de la mezcla. Después del secado, estas muestras se calientan progresivamente (6 °C por minuto hasta 700 °C) en un horno tubular bajo barrido de gas reductor (CO/CO₂: 1/1). Se mantiene esta temperatura durante una hora. Se enfría la muestra en 40 minutos, es decir con una velocidad de enfriamiento de aproximadamente 15 °C por minuto. Durante todo el tratamiento térmico, e igualmente incluso durante el descenso de temperatura, se mantiene el flujo de gas reductor. La duración total del
45 tratamiento térmico es de aproximadamente 3 horas y media.

[0103] La estructura de las muestras se ha verificado por difracción de rayos X y las rayas corresponden en todos los casos a las de la trifulita LiFePO_4 pura.

50 **[0104]** Los contenidos de carbonos se han determinado mediante análisis elemental. Los resultados así como las conductividades electrónicas de las muestras se refieren en la tabla 1.

Tabla 1

% de acetato de celulosa	Contenido en C	Rendimiento (C)	conductividad
2	0,62	0,22	$2 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$
4	1,13	0,2	$1 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$
5	1,35	0,19	$4 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$

55 **[0105]** En los tres casos, el rendimiento de carbonización (rendimiento (C) de la tabla 1 del acetato de celulosa es próximo a 20 %.

60 **[0106]** La cantidad de carbono residual influye de forma considerable en la conductividad electrónica.

[0107] Como se puede observar, las cantidades de carbono conductor son proporcionales a la cantidad de precursor añadido (acetato de celulosa). Esto demuestra de una manera formal que el carbono conductor no interviene en la reducción del hierro (III) en presencia de atmósfera gaseosa reductora, reduciendo esta última el compuesto del hierro con una cinética más rápida.

Ejemplo 3' - Comparación del comportamiento electroquímico de las muestras de trífilita carbonosa preparada en el ejemplo 3.

[0108] Los materiales preparados en el ejemplo 3 se han sometido a prueba en las pilas de botón del tipo CR 2032 descritas en el ejemplo 1".

[0109] La Figura 6 presenta el 5.º ciclo obtenido por voltamperometría lenta ($20 \text{ mV}\cdot\text{h}^{-1}$) controlada por un ciclador de batería de tipo Macpile® con:

- la muestra conteniendo 0,62 % de carbono (líneas continuas)
- la muestra conteniendo 1,13 % de carbono (líneas de puntos)
- la muestra conteniendo 1,35 % de carbono (líneas gruesas)

[0110] Las principales características del comportamiento electroquímico de estas muestras se resumen en la tabla 2 siguiente:

Tabla 2

% de carbono	0,62	1,13	1,35
Capacidad ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	150	160	163
% de capacidad teórica	88	94	96.
I pic (mA)	52	60	73

[0111] La cantidad de carbono residual influye de forma considerable en la capacidad de las muestras. Además, el aumento de la corriente de pic con la tasa de carbono traduce una mejora de las cinéticas de reacción. Esta última refleja el aumento de la conductividad electrónica con la tasa de carbono explicitada en el ejemplo 3.

[0112] La vía de síntesis descrita en el ejemplo 3 permite controlar de forma fiable y reproducible la tasa de carbono en el material final. Esto es primordial, teniendo en cuenta la influencia de la tasa de carbono en las propiedades electroquímicas.

Ejemplo 4 y 4' (Demostración del poder de recubrimiento del aditivo de carbono de tipo polietileno y del control del tamaño de las partículas por el recubrimiento)

Ejemplo 4

[0113] Se sintetiza LiFePO_4 por reacción en el estado sólido entre $\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Budenheim grado E53-81) y Li_2CO_3 (Limtech 99,9 %) en presencia de un aditivo de carbono de tipo polietileno-bloque-poli(etilenglicol) 50 % óxido de etileno (Aldrich) con una masa molar de 1400 disuelto en agua. Las partículas de fosfato férrico dihidrato (Figura 7) tienen entre $0,1 \mu\text{m}$ y $6 \mu\text{m}$ de diámetro. Están formadas por aglomerados de nanopartículas del orden de 50 nm a 100 nm. Se mezcla el fosfato férrico con carbonato de litio y se dispersa en agua. La fracción de copolímero de bloque añadido representa 3 % p/p de la masa de fosfato y de carbonato utilizado. Se dispersan los precursores en un molino de bolas y a continuación se secan con ayuda de un atomizador de marca Niro. Se introducen 200 g de mezcla en un horno rotatorio continuo de marca Linder barrido por 51 pm de una mezcla de CO/CO_2 1:1 molar. La fase gaseosa CO/CO_2 1:1 molar en equilibrio con el hierro(II) garantiza la reducción del fosfato férrico en trífilita. La temperatura sube gradualmente de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ en 90 minutos y luego se mantiene a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 minutos. A continuación se enfría la muestra de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ a la temperatura ambiente en 30 minutos. El LiFePO_4 obtenido a partir de aglomerados de nanopartículas de $\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dispersadas en presencia de aditivo carbonoso se presenta en la Figura 8. El LiFePO_4 conserva notablemente la forma y el tamaño inicial de las partículas de fosfato férrico. El recubrimiento de carbono producido por la pirólisis del aditivo carbonoso suprime totalmente la sinterización y permite controlar la morfología del producto final. Como en los ejemplos precedentes, el recubrimiento de carbono mejora la conductividad electrónica del LiFePO_4 que contiene 1 % de carbono determinado por análisis elemental.

Ejemplo 5 Síntesis de partículas densas

[0114] Se sintetiza LiFePO_4 por reacción en el estado sólido entre $\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Budenheim grado E53-82) y Li_2CO_3 (Limtech 99,9 %) en presencia de un aditivo de carbono de tipo polietileno-bloque-poli(etilenglicol) 50 % óxido

de etileno (Aldrich) con una masa molar de 1400 se disuelve en agua. Se mezclan con carbonato de litio las partículas densas de fosfato férrico dihidrato (Figura 9) que tienen entre $0,1 \mu\text{m}$ y $20 \mu\text{m}$ y se trituran en el agua. La fracción de copolímero de bloque añadido representa 3 % p/p de la masa de fosfato y de carbonato utilizados. Se trituran los precursores en un molino de bolas y a continuación se secan con ayuda de un atomizador de marca Niro. Se introduce la mezcla en un horno rotatorio continuo de marca Linder barrido por 5 lpm de una mezcla de CO/CO_2 1:1 molar. La fase gaseosa CO/CO_2 1:1 molar en equilibrio con el hierro(II) garantiza la reducción del fosfato férrico en trífilita. La temperatura sube gradualmente de 20°C a 700°C en 90 minutos y luego se mantiene a 700°C durante 60 minutos. A continuación se enfría la muestra de 700°C a la temperatura ambiente en 30 minutos. El LiFePO_4 obtenido a partir de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ denso triturado en presencia de aditivo carbonoso se presenta en la Figura 10. El análisis elemental indica que contiene 1,2 % C.

[0115] Por comparación, la morfología típica de LiFePO_4 de la Figura 10 es más densa y menos porosa que el LiFePO_4 de la Figura 8 y conserva notablemente la forma y el tamaño de las partículas del precursor $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ilustrado en la Figura 9. Los productos de reacción de los ejemplos 4 y 5 tienen una granulometría aparente media similar principalmente formados por partículas que tienen entre $0,1 \mu\text{m}$ y $6 \mu\text{m}$ de diámetro que difieren por su densidad más o menos porosa dependiendo de los precursores de partida. Los aditivos carbonosos de tipo polietileno recubren los granos de fosfato férrico durante el secado por atomización. Durante el tratamiento térmico, el aditivo carbonoso piroliza y recubre las partículas de una fina capa de carbono. Esta capa de carbono suprime totalmente la sinterización conservando de este modo la forma y el tamaño inicial del fosfato férrico de la mezcla de precursor después de trituración con el carbonato de litio. El aditivo carbonoso permite controlar la aglomeración del LiFePO_4 final suprimiendo la sinterización durante el tratamiento térmico. Las partículas formadas a partir de fosfato férrico denso presentan una compacidad más elevada y permite la fabricación de electrodos densos ("loading"). Por electrodo denso se entiende en el presente documento una cantidad grande de materia activa (LiFePO_4) por unidad volumétrica. Como en los ejemplos anteriores, el recubrimiento con esta fina capa de carbono mejora la conductividad electrónica del producto y aumenta los rendimientos electroquímicos del electrodo compuesto.

Ejemplo 6 - Comparación del comportamiento electroquímico de los materiales preparados en los ejemplos 4 y 5 en cubas electroquímicas.

[0116] Los materiales preparados en los ejemplos 4 y 5 se han sometido a prueba en pilas de botón del tipo CR 2032 en baterías de litio de polímero a 80°C . Los cátodos se han preparado mezclando juntos el polvo del material activo con negro de carbono (Ketjenblack®) para garantizar el intercambio electrónico con el colector de corriente y el poli(óxido de etileno) de masa 400.000 utilizado como agente aglutinante de una parte y conductor iónico de otra parte. Las proporciones en peso son 51:7:42. Se añade acetonitrilo a la mezcla para disolver el poli(óxido de etileno) en cantidad suficiente para formar una suspensión homogénea. Esta suspensión obtenida se hace circular a continuación sobre un disco de acero inoxidable de $1, \text{cm}^2$. El cátodo preparado de este modo se seca al vacío y se transfiere a continuación en caja de guantes en atmósfera de helio ($< 1 \text{ ppm H}_2\text{O, O}_2$). Como ánodo se ha utilizado una hoja de litio ($27 \mu\text{m}$) laminada sobre un sustrato de níquel. El electrolito de polímero estaba compuesto por poli(óxido de etileno) de masa 5.000.000 y por sal de litio de la bistrifluorisulfonimida $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ (en adelante LiTFSI) en las proporciones de oxígeno de las unidades oxi-etileno / iones de litio de 20:1.

[0117] Los experimentos electroquímicos se han llevado a 80°C , temperatura a la cual la conductividad iónica del electrolito es suficiente ($2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$).

[0118] La Figura 11 muestra el primer ciclo obtenido mediante voltamperometría lenta, una técnica bien conocida por el experto en la técnica ($20 \text{ mV} \cdot \text{h}^{-1}$) controlada por un ciclador de batería de tipo Macpile® (Biologic™, Claix, Francia) de las muestras preparadas en los ejemplos 4 y 5 con un Ipc de aproximadamente 70 mA/g . Las dos muestras presentan excelentes rendimientos electroquímicos en ciclado, véase la Figura 12.

Ejemplo 7: - Producción continua en horno rotatorio eléctrico

[0119] Se mezcla el fosfato férrico dihidrato ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de Budenheim (grado E53-81) (Figura 7) en cantidad estequiométrica con el carbono de litio (Li_2CO_3) de Limtech (99,9 %) con ayuda de un molino de bolas en agua. El fosfato férrico dihidrato se presenta en forma de polvo fino que tiene partículas elementales de entre $0,1 \mu\text{m}$ y $6 \mu\text{m}$ de diámetro. Estas partículas elementales están formadas por aglomerados de nanopartículas. Se añade copolímero polietileno-bloque-poli(etilenglicol) como se describe en el ejemplo 4 como aditivo de carbono que mejora la conductividad del producto final por pirólisis durante el tratamiento térmico de la mezcla de precursor. La masa de copolímero de bloque equivale a un 3 % p/p de la cantidad de fosfato férrico y de carbonato de litio. Se utilizan las cantidades siguientes de reactivos:

$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Budenheim grado E53-81)	=	40 kg
Li_2CO_3 (Limtech 99,9 %)	=	7,91 kg
<i>Copolímero PE/POE</i>	=	1,44 kg
Agua desmineralizada	=	40 litros

[0120] Se seca la mezcla con ayuda de un atomizador de marca Niro y luego se alimenta en un horno rotatorio de marca ABB-Raymond. El horno rotatorio tiene 16,5 cm de diámetro por 3 m de largo. Se alimenta la mezcla de precursores en razón de 1,4 kg/h a fin de obtener una producción de aproximadamente 1 kg/h de LiFePO_4 durante un periodo de 34 horas. Se ajusta el caudal de precursores a fin de que el porcentaje de llenado del horno no exceda de 8 % del volumen interno del horno, garantizando de este modo la uniformidad de la agitación y del intercambio con la fase gaseosa durante el tratamiento térmico. Se introduce una mezcla gaseosa en equilibrio con el hierro(II) en el horno a contracorriente de la mezcla de precursores. Se realiza la reducción del hierro(III) a hierro(II) mediante CO/CO_2 diluido en nitrógeno en las proporciones siguientes:

3 lpm de CO
2,4 lpm de CO_2
15 lpm de N_2

[0121] El horno rotatorio gira a 2 rpm con un ángulo de 1° . La mezcla entra en la zona fría a 200°C , luego sube a 700°C en 80 minutos ($6,3^\circ\text{C}/\text{minutos}$). El producto calcinado se mantiene a 700°C durante 40 minutos y luego se enfría de 700°C a la temperatura ambiente en 40 minutos. El producto recuperado contiene un 0,9 % de carbono producido por la pirólisis del polímero a base de polietileno. Un análisis RX confirma que el producto es trillita. Las partículas elementales de $0,1\ \mu\text{m}$ a $6\ \mu\text{m}$ tienen un diámetro medio (d_{50}) de aproximadamente $2\ \mu\text{m}$. Están formadas por aglomerados de nanopartículas de algunas decenas de nanómetros similares al producto de partida. Las nanopartículas parcialmente sinterizadas favorecen una buena densidad de corriente por su gran superficie específica. Además, el recubrimiento con carbono favorece una conductividad electrónica elevada, criterio esencial para la fabricación de electrodo que presente una densidad de corriente elevada y un rendimiento próximo al rendimiento teórico del LiFePO_4 , es decir, 170 mAh/g.

[0122] El material preparado se ha sometido a prueba en las pilas de botones del tipo CR 2032 descritas en el ejemplo 6 y muestra un rendimiento de 96 % (164 mAh/g) ilustrado en la Figura 13.

Ejemplo 8 - Gas reductor a partir de la combustión parcial de gas natural

[0123] Se sintetiza LiFePO_4 por reacción en el estado sólido entre $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de Budenheim (grado E53-81) y Li_2CO_3 de Limtech (99,9 %) en presencia de un aditivo de carbono de tipo polietileno-bloque-poli(etilenglicol) 50 % óxido de etileno (Aldrich) con una masa molar de 1400 disuelto en agua. Se mezclan con carbonato de litio partículas de fosfato férrico dihidrato que tienen entre $0,1\ \mu\text{m}$ y $6\ \mu\text{m}$ y se trituran en agua. La fracción de copolímero añadido representa 4% p/p de la masa de fosfato y de carbonato utilizado. Se dispersan los precursores en un molino de bolas y a continuación se secan con ayuda de un atomizador de marca Niro. Se introduce la mezcla en un horno rotatorio continuo de marca Linder. Una mezcla reductora de gas natural parcialmente quemado en presencia de aire en un convertidor exterior. A continuación, se introduce en el horno en razón de 5 lpm. Se genera la mezcla gaseosa independientemente mezclando el gas natural (metano) y el aire en una proporción 1:5. El análisis de la mezcla gaseosa muestra las concentraciones siguientes: 14 % H_2 , 14 % H_2O , 11 % CO, 3 % CO_2 y 58 % N_2 . La temperatura sube gradualmente de 20°C a 700°C en 90 minutos ($7,6^\circ\text{C}/\text{minuto}$) y luego se mantiene a 700°C durante 60 minutos. A continuación se enfría la muestra de 700°C a la temperatura ambiente en 30 minutos. El producto obtenido es similar al de la Figura 8. Un análisis RX muestra la estructura olivina de la trillita. El análisis elemental indica que la muestra contiene un 1,5 % de carbono.

[0124] El material preparado se ha sometido a prueba en pilas de botón del tipo CR 2032 descritas en el ejemplo 6. Muestra un rendimiento de aproximadamente 92 % (155 mAh/g), véase la Figura 14.

Ejemplo 9 - Gas reductor a partir de combustión parcial de propano

[0125] Se sintetiza el LiFePO_4 por reacción en el estado sólido entre el fosfato férrico dihidrato de Budenheim (grado E53-81) y el carbonato de litio (Limtech 99,9 %). Se mezclan los dos precursores en cantidades estequiométricas y luego se dispersan en agua con ayuda de un molino de bolas. Durante la trituración, se añade a la mezcla un aditivo carbonoso de tipo polietileno-bloque-poli(etilenglicol) soluble en agua. La fracción de copolímero añadido representa 4% p/p de la masa de fosfato y de carbonato utilizada. Este aditivo se carbonizará durante el tratamiento térmico de la mezcla y depositará una fina capa de carbono en la superficie de las partículas.

[0126] Para este ejemplo, se utilizan las cantidades siguientes de reactivos:

$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Budenheim E53-81)	=	100 kg
Li_2CO_3 (Limtech 99,9 %)	=	19,78 kg
Copolímero PE/POE	=	4,79 kg
Agua desmineralizada	=	100 litros

[0127] La mezcla dispersada de manera muy homogénea con ayuda de un molino de bolas horizontal que

contiene bolas de acero de 2 mm de diámetro se seca con un atomizador ("spray-dryer") de marca Niro. A continuación se alimenta en un horno rotatorio de gas propano ("direct fired rotary kiln") de marca Bartlett & Snow. El horno tiene 38,1 cm de diámetro interior por 4 m 80 de longitud interior Se alimenta la mezcla de precursor a contracorriente del gas en el horno que gira a 3 rpm con un ángulo de 1°. La atmósfera en equilibrio con el hierro(II) se genera *in situ* por la combustión parcial del propano alimentado en el quemador de 500000 BTU. Por cada mol de gas propano inyectado en el horno, se inyectan 13 moles de aire (equivalente a 2,75 moles de oxígeno) a fin de quemar parcialmente el gas y generar una atmósfera reductora que permita la reducción del fosfato férrico en trífilita. La composición química de la fase gaseosa generada *in situ* es de 13,6 % CO, 3,2 % CO₂, 12 % H₂, 11,2 % H₂O y 60 % N₂.

[0128] Se alimenta la mezcla a 5 kg/h durante 25 horas. Entra en el horno a aproximadamente 200 °C y luego sube gradualmente hasta aproximadamente 700 °C a 5 °C/minuto a fin de favorecer una reacción completa de los precursores. El producto se mantiene aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 700 °C. El LiFePO₄ se presenta en forma de polvo negro fino no aglomerado que contiene un 1,5 % de carbono producido por la pirólisis del aditivo de carbono de tipo polietileno. Se obtiene la fracción de carbono por análisis elemental.

[0129] El material preparado en el ejemplo 9 se ha sometido a prueba en las pilas de botón del tipo CR 2032 descritas en el ejemplo 6. La Figura 15 muestra que el material tiene un rendimiento de 90 % con un I_{pic} de aproximadamente 75 mAh/g.

Ejemplo 10: - preparación de LiFe_{0,5}Mn_{0,5}PO₄ en atmósfera reductora.

[0130] Se ha preparado LiFe_{0,5}Mn_{0,5}PO₄ mezclando las cantidades estequiométricas de LiH₂PO₄, FeC₂O₄·2H₂O y (CH₃COO)₂Mn·4H₂O. Se trituran estos compuestos en heptano. Después del secado, se calienta la mezcla progresivamente hasta 400 °C en aire para descomponer las agrupaciones de acetatos y oxalatos. Se mantiene esta temperatura durante 8 horas. Durante el transcurso de este tratamiento, el hierro II se oxida en hierro III. A continuación, se vuelve a triturar la mezcla en una solución de acetona que contiene el precursor de carbono (acetato de celulosa 39,7 % en peso de las agrupaciones de acetilos) 5 % en peso con respecto a la mezcla). Después del secado, se trata la mezcla térmicamente en un barrido de CO/CO₂ 1/1 siguiendo el protocolo descrito en el ejemplo 3.

[0131] El compuesto final contiene 0,8 % de carbono. Su conductividad electrónica es de 5.10⁻⁴ S.cm⁻¹ medida según la técnica descrita en el ejemplo 1. El comportamiento electroquímico de la muestra LiFe_{0,5}Nn_{0,5}PO₄ se ha evaluado a temperatura ambiente en batería de litio que contiene un electrolito líquido.

[0132] Los cátodos están formados por una mezcla de materia activa, negro de carbono y un agente aglutinante (PVDF en solución en *N*-metil pirrolidona) en las proporciones 85:5:10. Se extiende el compuesto sobre un colector de corriente de aluminio. Después del secado, se cortan en troqueladora electrodos de 1,3 cm² y de una capacidad de aproximadamente 1,6 mAh. Se ensamblan las baterías en una caja de guantes, en atmósfera inerte.

[0133] Las mediciones se han realizado en un electrolito que contiene LiClO₄ 1 M en una mezcla de EC: DMC 1: 1. El ánodo está formado por litio. Se realizan las pruebas a temperatura ambiente.

[0134] La Figura 16 presenta las curvas de carga y descarga de una batería ciclada en modo galvanostático entre 3 y 4,3 voltios. Los regímenes de carga y de descarga impresos corresponden a C/24 (la batería está en carga 24 horas, luego descargada durante el mismo tiempo)

[0135] La curva de descarga tiene dos mesetas: la primera hacia 4 V corresponde a la reducción del manganeso III a manganeso II y la segunda hacia 3,4 V corresponde a la reducción del hierro III a hierro II. La capacidad específica obtenida durante la descarga es 157 mAh.g⁻¹, lo que corresponde a 92 % de la capacidad teórica.

Ejemplo: 11 - :

[0136] Se produce el compuesto C-Li_xM_{1-y}M'_y(XO₄)_n partiendo de un polvo de hierro de algunos micrómetros de tamaño, de LiH₂PO₄ y del aditivo de carbono (copolímero) conductor tal como el utilizado en los ejemplos anteriores.

[0137] Estos reactivos están íntimamente mezclados por trituración conjunta de una atmósfera formada por una mezcla 1:1 de CO/CO₂.

[0138] Se confirma la presencia del compuesto LiFePO₄ por el diagrama de difracción de rayos X obtenido a partir del polvo obtenido de este modo.

Ejemplo 12 Control de la morfología por atomización

[0139] Se sintetiza LiFePO₄ por reacción en el estado sólido entre FePO₄·2H₂O (Budenheim grado E53-81) y Li₂CO₃ (Limtech 99,9 %) en presencia de un aditivo carbonoso derivado de la celulosa. Las partículas de fosfato

férrico dihidrato tienen entre $0,1 \mu\text{m}$ y $6 \mu\text{m}$ de diámetro. Se mezcla el fosfato férrico con carbonato de litio y se dispersa en agua. Se disuelve en agua un aditivo de carbono de tipo hidroxietilcelulosa (Aldrich). La fracción de celulosa añadida representa 6 % p/p de la masa de fosfato y de carbonato utilizado. Se dispersan los precursores en un molino de bolas y a continuación se secan con ayuda de un atomizador de marca Buchi provisto de una boquilla a presión. Se introduce la mezcla en un horno rotatorio continuo de marca Linder barrido por una mezcla de CO/CO_2 1:1 molar. La fase gaseosa CO/CO_2 1:1 molar en equilibrio con el hierro(II) garantiza la reducción del fosfato férrico en trífilita. La temperatura sube gradualmente de 20°C a 700°C en 90 minutos y luego se mantiene a 700°C durante 60 minutos. A continuación se enfría la muestra de 700°C a la temperatura ambiente en 30 minutos. El LiFePO_4 , obtenido a partir de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y de Li_2CO_3 dispersados y secado por atomización en presencia del aditivo carbonoso derivado de la celulosa, se presenta en la Figura 17. Se constata que el secado por atomización de la mezcla de precursores permite controlar el tamaño y la morfología del producto final. Permite producir aglomerados esféricos del tamaño deseado. Se sabe que se puede ajustar el tamaño de los aglomerados variando los parámetros de atomización, tal como el tipo de boquilla (a presión "pressure nozzle", rotatoria "rotary" o de proyección bifluida "two-fluid"), el porcentaje sólido de la mezcla, la viscosidad y la temperatura de inyección, etc. El recubrimiento con carbono mejora la conductividad electrónica de esta muestra de LiFePO_4 que contiene 1,09 % de carbono determinado por análisis elemental y presenta una conductividad de $2 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ medida según la técnica descrita en el ejemplo 1.

[0140] El material preparado se ha sometido a prueba en una pila de botón del tipo CR 2032 descrita en los ejemplos anteriores. Presenta una capacidad equivalente a 92 % de la capacidad teórica, es decir, 156 mAh/g.

Ejemplo 13. Vitrificado y enlazado por puentes de partículas de LiFePO_4 por el carbono

[0141] Se sintetiza LiFePO_4 por reacción en el estado sólido entre $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Budenheim grado E53-81) y Li_2CO_3 (Limtech 99,9 %) en presencia de una mezcla de aditivos carbonosos. Las partículas de fosfato férrico dihidrato tienen entre $0,1 \mu\text{m}$ y $6 \mu\text{m}$ de diámetro. Se mezcla el fosfato férrico con carbonato de litio y se dispersa en agua. La mezcla de aditivo de carbono contiene polietileno-bloque-poli(etilenglicol) tal como se describe en los ejemplos anteriores, disuelto en isopropanol y acetato de celulosa. La fracción de polietileno-bloque-poli(etilenglicol) añadida representa 1 % p/p de la masa de fosfato y de carbonato, mientras que la fracción de acetato de celulosa representa 4 % de la masa de fosfato y de carbonato. Se trituran los precursores en un molino de bolas y a continuación se secan. Se introduce la mezcla en un horno rotatorio continuo de marca Linder barrido por una mezcla de 5 lpm de CO/CO_2 1:1 molar. La fase gaseosa CO/CO_2 1:1 molar en equilibrio con el hierro(II) garantiza la reducción del fosfato férrico en trífilita. La temperatura sube gradualmente de 20°C a 700°C en 90 minutos y luego se mantiene a 700°C durante 60 minutos. A continuación se enfría la muestra de 700°C a la temperatura ambiente en 30 minutos.

[0142] El LiFePO_4 observado con microscopio de transmisión electrónica está presente en la Figura 18. Esta figura muestra partículas no sinterizadas pero recubiertas y enlazadas por el carbono, confirmando plenamente la unión física estrecha entre el carbono y el LiFePO_4 . Este enlace permite fabricar aglomerados de LiFePO_4 unidos por el carbono. El recubrimiento y el enlace por el carbono mejora la conductividad electrónica de cátodos compuestos fabricados a partir de esta muestra de LiFePO_4 que contiene 1,12 % de carbono determinado por análisis elemental y que presenta una excelente conductividad de $3 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ medida según la técnica descrita en el ejemplo 1.

[0143] El material preparado se ha sometido a prueba en una pila de botón del tipo CR 2032 descrita en los ejemplos anteriores. Presenta una capacidad equivalente a 97 % de la capacidad teórica (164 mAh/g) con una excelente densidad de corriente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de síntesis de un material formado por partículas de un óxido complejo recubiertas de carbono, teniendo dicho óxido complejo casi una estructura olivina y teniendo la fórmula $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{PO}_4)_n$ en la cual x , y y n son números tales que $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 0,6$, y $1 \leq n \leq 1,5$; M es un metal de transición o una mezcla de metales de transición de la primera línea de la tabla periódica; M' es un elemento de valencia fija seleccionado entre Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} o una combinación de estos mismos elementos, teniendo dichas partículas una dimensión de 0,05 a 30 μm , estando dicho procedimiento **caracterizado por que**:
- la síntesis se hace por reacción de logro de equilibrio, termodinámico o cinético, de una mezcla en las proporciones requeridas de los compuestos fuente siguientes:
 - a) una fuente de M;
 - b) un compuesto fuente de litio;
 - c) un compuesto fuente de P;
 - d) una fuente de carbono conductor;
 - e) una fuente de M' cuando $y > 0$ con una atmósfera gaseosa reductora;
 - la síntesis se efectúa controlando la composición de dicha atmósfera gaseosa, la temperatura de la reacción de síntesis y la tasa del compuesto fuente c) con respecto a los demás compuestos fuente a), f) y d), para imponer el estado de oxidación del metal de transición al grado de valencia deseado para la formación del compuesto de tipo LiMPO_4 ;
 - la temperatura de la síntesis es superior a la temperatura a la cual la atmósfera reactiva es capaz de reducir el o los elementos de transición a su estado de oxidación requerido en el compuesto LiMPO_4 , la temperatura y la duración de la síntesis son inferiores, respectivamente, a la temperatura y a la duración que llevan a una reducción del o de los elementos de transición al estado metálico o una oxidación del carbono resultante de la pirólisis de la sustancia orgánica;
 - el procedimiento consta al menos de una etapa de pirólisis del compuesto fuente e).
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que M es al menos un metal de transición seleccionado entre Mn, Fe, Co y Ni.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la mezcla de compuestos fuente comprende:
- a) una fuente de M en forma de nanopartículas;
 - b) una fuente de M' en forma de nanopartículas;
 - c) un compuesto fuente de litio
 - d) un compuesto fuente de P;
 - e) una fuente de carbono conductor.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** se utilizan precursores en forma de partículas cuyo tamaño y forma no difieren en más de 80 % de los de las partículas del compuesto final.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** se da forma a la mezcla de precursores por atomización, por precipitación, por coprecipitación, por aglomeración y/o por peletización.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** al menos una parte de dicho o de dichos metales de transición que componen M se encuentran en el compuesto fuente a) en un estado de oxidación superior o inferior al del metal en el compuesto final $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{PO}_4)_n$.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** al menos una parte del metal de transición M del o de los compuestos fuente se encuentra en un estado de oxidación superior al del que se encuentra en el óxido complejo.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** la reacción de síntesis entre los compuestos fuente a) a d) se efectúa simultáneamente a la reacción de pirólisis del compuesto fuente e).
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** la reacción de pirólisis se efectúa en una segunda etapa, consecutiva de la reacción de síntesis entre los compuestos a) a d).
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la fuente de carbono e) se

selecciona en el grupo formado por los polímeros y oligómeros que contienen un esqueleto carbonoso, los hidratos de carbono simples o polímeros y los hidrocarburos aromáticos.

- 5 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la fuente de carbono conductor contiene, en un mismo compuesto o en la mezcla que constituye esta fuente, oxígeno e hidrógeno unidos químicamente y cuya pirólisis libera localmente óxido de carbono y/o dióxido de carbono y/o hidrógeno y vapor de agua que contribuye, aparte del depósito de carbono, a crear localmente la atmósfera reductora requerida para la síntesis del material.
- 10 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la fuente de carbono está formada principalmente por un copolímero de bloque que comprende al menos un segmento pirolizable fuente de carbono y un segmento soluble en agua y los disolventes orgánicos.
- 15 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la fuente de carbono es al menos uno de los compuestos del grupo formado por el polietileno, el polipropileno, la glucosa, la fructosa, la sacarosa, la xilosa, la sorbosa, el almidón, la celulosa y sus ésteres, los polímeros de bloque de etileno y de óxido de etileno y los polímeros del alcohol furfúrico.
- 20 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** los compuestos fuente a) a d) están en forma de polvo o al menos parcialmente compactados en forma de pastillas, con anterioridad a la síntesis.
- 25 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado por que** la mezcla de compuestos fuente contiene el compuesto fuente de carbono durante la compactación.
- 30 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la fase gaseosa circula en el reactor a contracorriente de la alimentación de precursores.
- 35 17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la síntesis se implementa en continuo.
- 40 18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizado por que** se implementa en un reactor del tipo horno rotatorio, lecho fluidizado, horno de correas.
- 45 19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizado por que** el caudal sólido es superior a 1 kg/h, las temperaturas están comprendida entre 650 °C y 800 °C, el tiempo de residencia es inferior a 5 horas.
- 50 20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la atmósfera gaseosa reductora es capaz de imponer el estado de oxidación del ion metálico M al nivel requerido para la formación del óxido complejo.
- 55 21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la atmósfera gaseosa reductora es capaz de reducir el estado de oxidación del ion metálico M al nivel requerido para la formación del óxido complejo.
- 60 22. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la atmósfera reductora contiene hidrógeno o un gas capaz de generar hidrógeno en las condiciones de la síntesis, amoníaco o una sustancia capaz de generar amoníaco en las condiciones de la síntesis o monóxido de carbono, utilizándose estos gases puros o en mezclas, o utilizándose en presencia de vapor de agua y/o en presencia de dióxido de carbono y/o en presencia de un gas neutro.
- 65 23. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la atmósfera reductora está formada por una mezcla de CO/CO₂ o H₂/H₂O, NH₃/H₂O o su mezcla, que genera una presión de equilibrio de oxígeno inferior o igual a la determinada por el metal de transición al grado de oxidación correspondiente a los precursores introducidos para formar el compuesto Li_xM_{1-y}M'_y(PO₄)_n pero superior a la correspondiente a la reducción de uno cualquiera de los elementos de transición presente en el estado metálico.
- 60 24. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la atmósfera reductora está formada por una mezcla de CO/CO₂ o H₂/H₂O, NH₃/H₂O o su mezcla, y genera una presión de equilibrio de oxígeno superior o igual a la determinada por al menos elementos de transición cuando se introduce el precursor en forma metálica para formar el compuesto Li_xM_{1-y}M'_y(PO₄)_n pero superior a la correspondiente a una sobreoxidación de los elementos de transición más allá de su valencia asignada en Li_xM_{1-y}M'_y(PO₄)_n.
- 65 25. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la atmósfera reductora está formada por una mezcla de CO/CO₂ o H₂/H₂O, NH₃/H₂O o su mezcla, que genera una presión de equilibrio

de oxígeno inferior o igual a la determinada por uno de los metales de transición presente en $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{PO}_4)_n$, pudiendo eventualmente conducir a la reducción de al menos este elemento de transición al estado metálico, y **por que** la temperatura y el tiempo de contacto con la fase gaseosa y la proporción del precursor c) en la mezcla de reacción están controlados para obtener el compuesto $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{PO}_4)_n$.

- 5
26. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25, **caracterizado por que** la temperatura de síntesis está comprendida entre 200 y 1200 °C y el tiempo de contacto de la mezcla de reacción con la fase gaseosa está comprendido entre 2 minutos y 5 horas.
- 10
27. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la atmósfera gaseosa reductora se obtiene por descomposición al vacío o en atmósfera inerte de un compuesto orgánico o de una mezcla de compuestos orgánicos que contienen, unidos químicamente, al menos hidrógeno y oxígeno, y cuya pirólisis genera monóxido y carbono y/o una mezcla de dióxido y de monóxido de carbono, hidrógeno y/o una mezcla de hidrógeno y vapor de agua.
- 15
28. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la atmósfera gaseosa reductora se obtiene por oxidación parcial por el oxígeno o por el aire, de un hidrocarburo y/o de carbono, eventualmente en presencia de vapor de agua, a una temperatura comprendida entre 400 y 1200 °C.
- 20
29. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la fase gaseosa está formada por un gas reformado *in situ* o *ex situ*.
- 25
30. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 29, **caracterizado por que** la atmósfera del gas reformado se obtiene a partir de metano, de propano, de un gas natural o de una mezcla de estos últimos, al que se añade aire, y eventualmente vapor de agua, a una presión parcial predeterminada, por condensación o inyección en la mezcla reformada.
- 30
31. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** comprende un tratamiento térmico (que incluye la reacción de formación del óxido complejo, la reducción, la pirólisis y eventualmente la deshidratación de una o de varias fuentes a) a d), consistiendo dicho tratamiento térmico en un calentamiento desde la temperatura ordinaria hasta una temperatura comprendida entre 500 y 1100 °C.
- 35
32. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 30, **caracterizado por que** la duración del tratamiento térmico es inferior a 5 horas.
- 40
33. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 30, **caracterizado por que** el tratamiento térmico se efectúa en una atmósfera gaseosa reductora.
- 45
34. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la fuente de M es asimismo fuente de P y/o la fuente de M' es igualmente fuente de P y/o la fuente de litio es igualmente fuente de P y/o la fuente de P es igualmente fuente de litio.
- 50
35. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** M se selecciona al menos en parte en el grupo formado por el hierro, el manganeso, el cobalto y el níquel, seleccionándose el complemento de los metales de transición en el grupo formado por el vanadio, el titanio, el cromo y el cobre.
- 55
36. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** M está en un estado de oxidación que varía de 3 a 7.
- 60
37. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el compuesto fuente de M es el óxido de hierro III o la magnetita, el dióxido de manganeso, el pentóxido de divanadio, el fosfato de hierro trivalente, el hidrofosfato de hierro y de litio o el nitrato de hierro trivalente, o una mezcla de estos últimos.
- 65
38. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 36, **caracterizado por que** el compuesto fuente de M es $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en forma de aglomerados que tienen una granulometría de 0,1 μm a 6 μm y que están formados por nanopartículas.
39. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el compuesto fuente de litio se selecciona en el grupo formado por el óxido o el hidróxido de litio, el carbonato de litio, el fosfato neutro Li_3PO_4 , el fosfato ácido LiH_2PO_4 , el orto, el meta o los poli silicatos de litio, el sulfato de litio, el oxalato de litio y el acetato de litio, o una mezcla de estos últimos.
40. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la fuente de P se selecciona en el grupo formado por el ácido fosfórico y sus ésteres, el fosfato neutro Li_3PO_4 o el fosfato ácido LiH_2PO_4 , los fosfatos mono- o di- amónico, el fosfato de hierro trivalente, el fosfato de manganeso y de amonio (NH_4MnPO_4), y sus mezclas.

- 5
41. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el contenido en compuesto fuente de carbono conductor en la mezcla de compuestos fuente es tal que el contenido en carbono conductor en el medio de reacción está comprendido entre 0,1 y 25 % de la masa total de la mezcla de reacción.
- 10
42. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la temperatura y la duración de la síntesis se seleccionan por encima de una temperatura mínima a la cual la atmósfera reactiva es capaz de reducir el o los elementos de transición a su estado de oxidación requerido en el compuesto $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{PO}_4)_n$ y por debajo de una temperatura o de un tiempo que lleve a una reducción del o de los elementos de transición al estado metálico o una oxidación del carbono resultante de la pirólisis de la sustancia orgánica.
- 15
43. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el compuesto fuente de carbono se mezcla con los otros compuestos fuente por agitación y/o por solubilización, por trituración mecánica y/o por homogenización ultrasónica, en presencia o no de un líquido, o por secado por pulverización de una solución de uno o de varios precursores y o de una suspensión y o de una emulsión.
- 20
44. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, para la preparación de LiFePO_4 , **caracterizado por que** el compuesto fuente de Fe es una sal de hierro III.
- 25
45. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 43, **caracterizado por que** la mezcla de compuestos fuente se calienta a 700 °C y se mantiene durante 4 h a esta temperatura bajo barrido de un exceso de atmósfera reductora.
- 30
46. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 41, **caracterizado por que** la fuente de Fe es $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y la fuente de Li es Li_2CO_3 o LiOH .
- 35
47. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 41, **caracterizado por que** la fuente de Fe es Fe_2O_3 y la fuente de Li es LiH_2PO_4 o Li_3PO_4 , siendo esta fuente de Li también fuente de P.
- 40
48. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 43, **caracterizado por que** la atmósfera gaseosa está formada por hidrógeno, amoníaco o una mezcla gaseosa capaz de suministrar hidrógeno en las condiciones de la síntesis, pudiéndose utilizar el hidrógeno puro o diluido en un gas inerte seco o hidratado, óxido de carbono, eventualmente mezclado con dióxido de carbono y/un gas neutro seco o hidratado.
- 45
49. Material formado por partículas de un óxido complejo recubiertas de carbono, teniendo dicho óxido complejo casi una estructura olivina y teniendo la fórmula $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{PO}_4)_n$ en la cual: x, y y n son números tales que $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 0,6$ y $1 \leq n \leq 1,5$; M es un metal de transición o una mezcla de metales de transición de la primera línea de la tabla periódica; M' es un elemento de valencia fija seleccionado entre Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} o una combinación de estos mismos elementos, obteniéndose dicho material en forma de partículas que tienen una dimensión de 0,05 a 30 μm , por síntesis en atmósfera gaseosa reductora.
- 50
50. Material de acuerdo con la reivindicación 49, **caracterizado por que** M representa Fe, Co, Mn o Ni.
- 55
51. Material de acuerdo con la reivindicación 49, **caracterizado por que** las partículas están unidas por sinterización.
- 60
52. Material de acuerdo con la reivindicación 49, **caracterizado por que** las partículas están en forma de aglomerados que tienen una granulometría comprendida entre 0,05 μm y 15 μm , formadas por partículas más finas.
- 65
53. Material de acuerdo con las reivindicaciones 51-52, **caracterizado por que** los aglomerados de partículas forman entidades cuasiesféricas.
54. Material de acuerdo con la reivindicación 49, **caracterizado por que** está formado por aglomerados esféricos de tamaño comprendido entre 1 y 30 μm , estando formados dichos aglomerados por partículas más pequeñas.
55. Material de acuerdo con la reivindicación 49, **caracterizado por que** está formado por aglomerados esféricos de tamaño comprendido entre 1 y 20 μm , estando formados dichos aglomerados por partículas más pequeñas unidas entre si por carbono, siendo el contenido en carbono inferior a 7 % con respecto a la masa de óxido complejo.
56. Material de acuerdo con la reivindicación 49, **caracterizado por que** tiene una conductividad eléctrica, medida en una muestra de polvo compactado a una presión de 3000 $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$, superior a $10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

57. Material de acuerdo con la reivindicación 49, **caracterizado por que** el contenido en carbono enlazado al óxido es inferior a 5 % con respecto a la masa del óxido.
58. Material de acuerdo con la reivindicación 57, **caracterizado por que** el contenido en carbono es inferior a 3 % con respecto a la masa del óxido.
59. Material de acuerdo con la reivindicación 50, en el que el óxido complejo responde a la fórmula $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{PO}_4)_n$ en la que $n = 1$, y presenta una capacidad electroquímica superior a $150 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, medida para intensidades específicas superiores a $10 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$.
60. Material de acuerdo con la reivindicación 49, en el que el óxido complejo es un compuesto de fórmula LiFePO_4 , $\text{LiFe}_{1-s}\text{Mn}_s\text{PO}_4$, con $0 \leq s \leq 0,9$, $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mg}_y\text{PO}_4$ y $\text{LiFe}_{1-y}\text{Ca}_y\text{PO}_4$ con $0 \leq y \leq 0,3$, $\text{LiFe}_{1-s-y}\text{Mn}_s\text{Mg}_y\text{PO}_4$ con $0 \leq s \leq 1$ y $0 \leq y \leq 0,2$, $\text{Li}_{1+2q}\text{Fe}_{1-s-q}\text{Mn}_s\text{PO}_4$, con $0 \leq s \leq 1$ y $0 \leq q \leq 0,3$, y $\text{Li}_{0,5+u}\text{Fe}_{1-t}\text{Ti}_t(\text{PO}_4)_{1,5}$ con $0 \leq t \leq 1$ y con $0 \leq u \leq 1,5$.
61. Material de acuerdo con la reivindicación 49, **caracterizado por que** el óxido complejo responde a la fórmula $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{PO}_4)_n$ y la tasa de carbono conductor está comprendida entre 0,1 y 10 % en masa con respecto a la masa del compuesto $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{PO}_4)_n$.
62. Material de acuerdo con la reivindicación 49, **caracterizado por que** el óxido complejo es LiFePO_4 .
63. Material de acuerdo con la reivindicación 49, **caracterizado por que** el núcleo de las partículas está formado esencialmente por un compuesto LiFePO_4 , estando el complemento esencialmente formado por compuestos que tienen una estructura próxima a LiFePO_4 y el contenido en carbono está comprendido entre 0,2 y 5 % con respecto a la masa de partículas obtenidas.
64. Cuba electroquímica que comprende al menos dos electrodos y al menos un electrólito, **caracterizada por que** al menos uno de sus electrodos comprende dicho material de acuerdo con la reivindicación 49.
65. Cuba electroquímica de acuerdo con la reivindicación 64, **caracterizada por que** el electrólito es un polímero, solvatante o no, opcionalmente plastificado o gelificado por un líquido polar que contiene en solución una o varias sales metálicas.
66. Cuba electroquímica de acuerdo con la reivindicación 64, **caracterizada por que** el electrólito es un líquido polar inmovilizado en un separador microporoso y que contiene en solución una o varias sales metálicas.
67. Cuba electroquímica de acuerdo con la reivindicación 65, **caracterizada por que** al menos una de las sales metálicas es una sal de litio.
68. Cuba electroquímica de acuerdo con la reivindicación 64, **caracterizada por que** al menos uno de los electrodos negativos es litio metálico, una aleación de litio especialmente con aluminio, antimonio, cinc, estaño, eventualmente en mezcla nanomolecular con óxido de litio, o un compuesto de inclusión del carbono, especialmente grafito, un nitruro doble de litio y hierro, cobalto o manganeso, un titanato de litio de fórmula $\text{Li}_x\text{Ti}_{(5+3y)/4}\text{O}_4$, con $1 \leq x \leq (11-3y)/4$ (o) con $0 \leq y \leq 1$.
69. Cuba electroquímica de acuerdo con la reivindicación 64, **caracterizada por que** uno de los electrodos positivos contiene dicho material de acuerdo con la reivindicación 52, utilizado solo o en mezcla con un óxido doble de cobalto y litio, o uno con un óxido complejo de fórmula $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z-q-r}\text{Co}_y\text{Mg}_z\text{Al}_r\text{O}_2$ con $0,1 \leq x \leq 1$, $0 \leq y$, z y $r \leq 0,3$, o con un óxido complejo de fórmula $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z-q-r}\text{Co}_y\text{Mg}_z\text{Al}_r\text{O}_{2-q}\text{F}_q$ con $0,05 \leq x \leq 1$ y $0 \leq y$, z , r , $q \leq 0,3$.
70. Cuba electroquímica de acuerdo con la reivindicación 64, **caracterizada por que** un polímero, seleccionado entre un poliéter, un poliéster, un polímero basado en las unidades de metacrilato de metilo, un polímero a base de acrilonitrilo y/o un fluoruro de vinilideno, o una mezcla de estos últimos, se utiliza como aglutinante para los electrodos o como electrólito.
71. Cuba electroquímica de acuerdo con la reivindicación 64, **caracterizada por que** consta de un disolvente no protogénico que comprende carbonato de etileno o de propileno, un carbonato de un alquilo que tenga de 1 a 4 átomos de carbono, γ -butirolactona, una tetraalquilsulfamida, un α - ω -dialquiléter de un mono-, di-, tri-, tetra- u oligo- etilenglicol de peso molecular inferior o igual a 5000, así como sus mezclas.
72. Cuba electroquímica de acuerdo con la reivindicación 64, **caracterizada por que** funciona preferentemente como generador primario o secundario, como supercapacitor o como sistema de modulación de la luz.
73. Cuba electroquímica de acuerdo con la reivindicación 69 que funciona como supercapacitor, **caracterizada por que** el material del electrodo positivo está formado por dicho material de acuerdo con la reivindicación

52 y el electrodo negativo es un carbono que tiene una superficie específica superior a $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, en forma de polvo, de fibra o de compuesto mesoporoso de tipo compuesto carbono-carbono.

- 5 **74.** Cuba electroquímica de acuerdo con la reivindicación 69 que funciona como sistema de modulación de la luz **caracterizada por que** comprende un contraelectrodo ópticamente inactivo formado por un material de acuerdo con la reivindicación 52, estando dicho material esparcido en capa fina sobre un soporte transparente conductor, de tipo vidrio o polímero recubierto de un óxido de estaño dopado ($\text{SnO}_2:\text{Sb}$ o $\text{SnO}_2:\text{F}$) o de un óxido de indio dopado ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$).

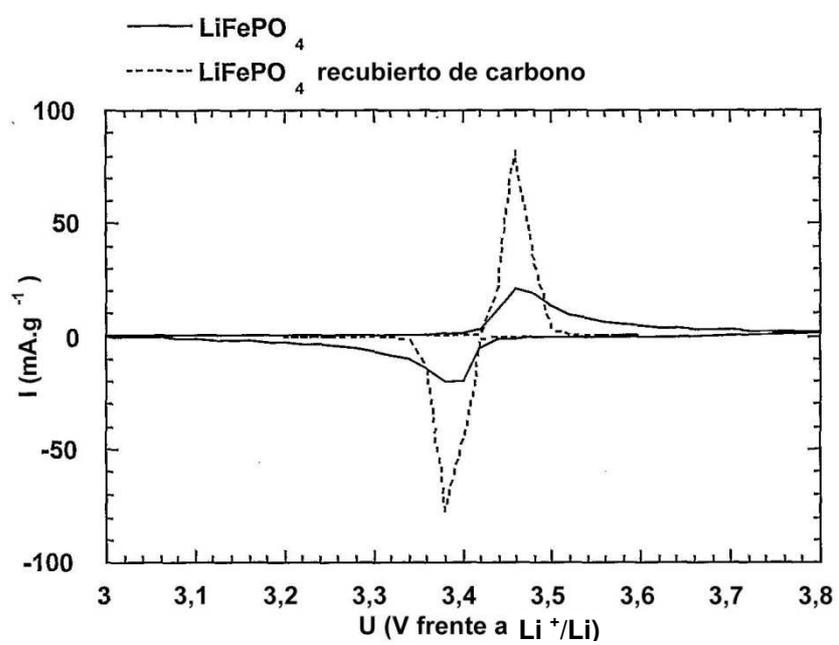


Figura 1

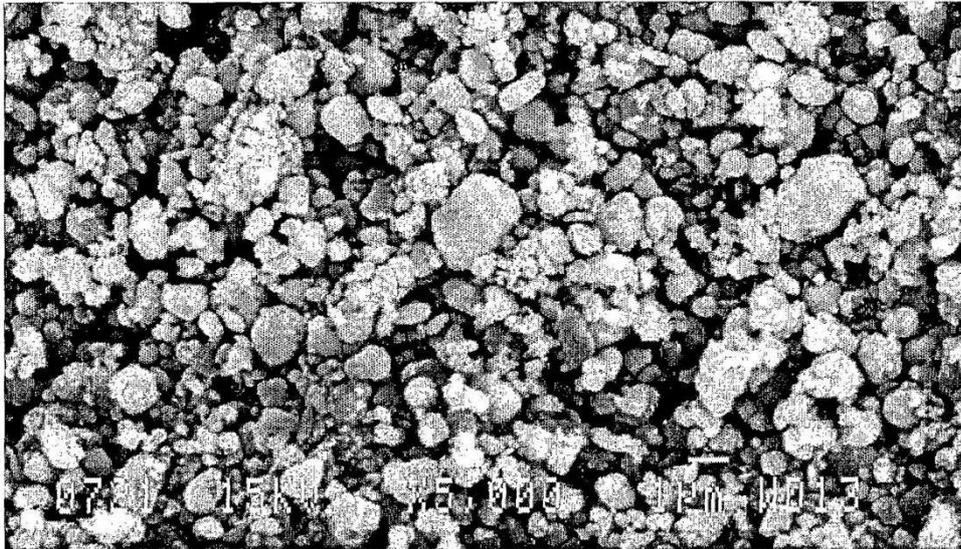


Figura 2

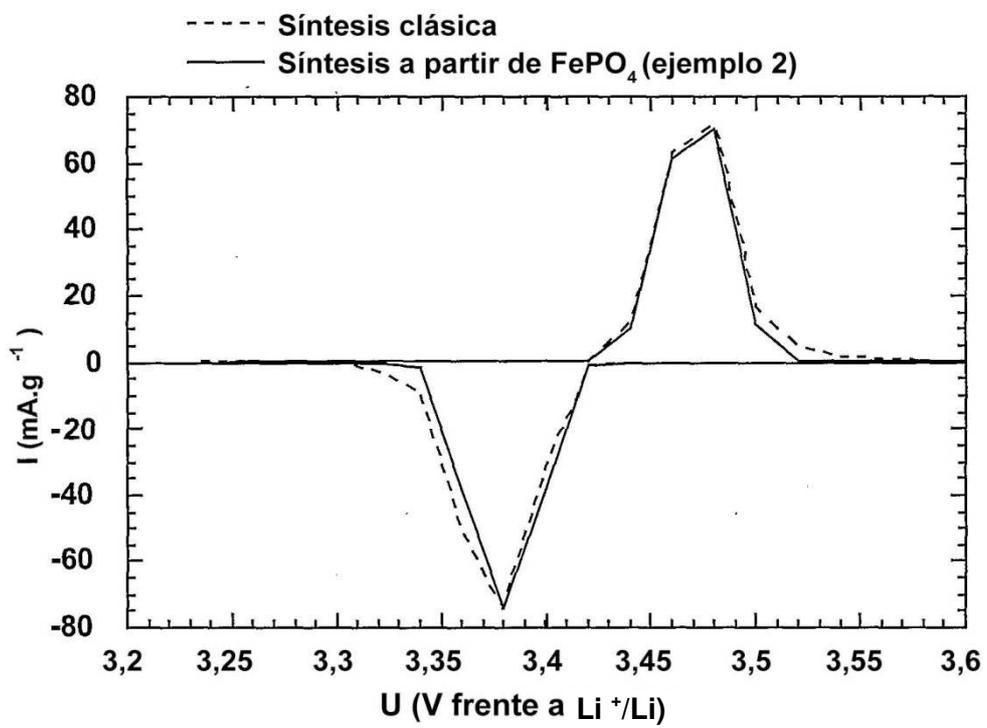


Figura 3

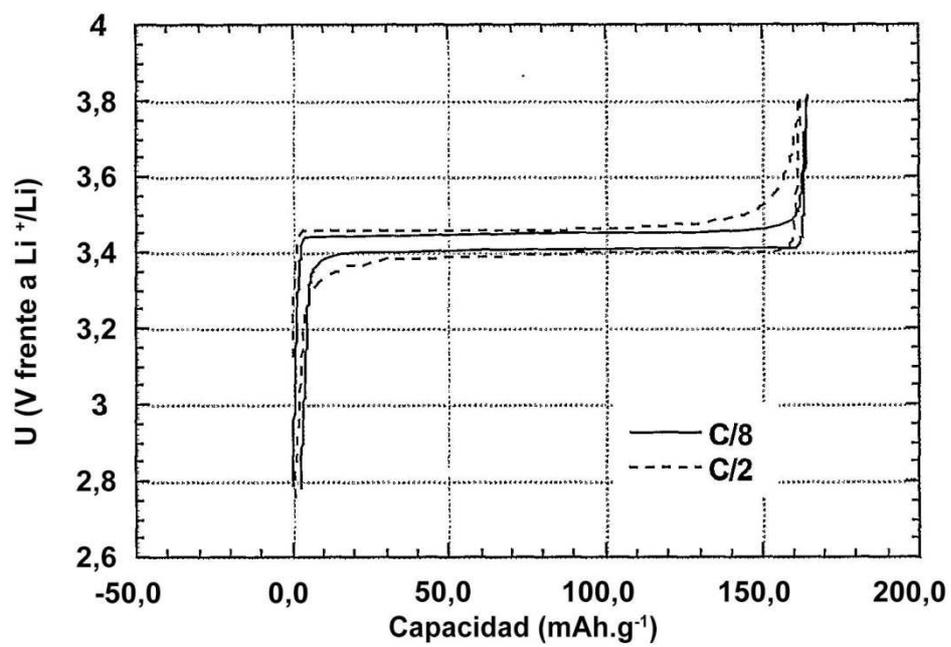


Figura 4

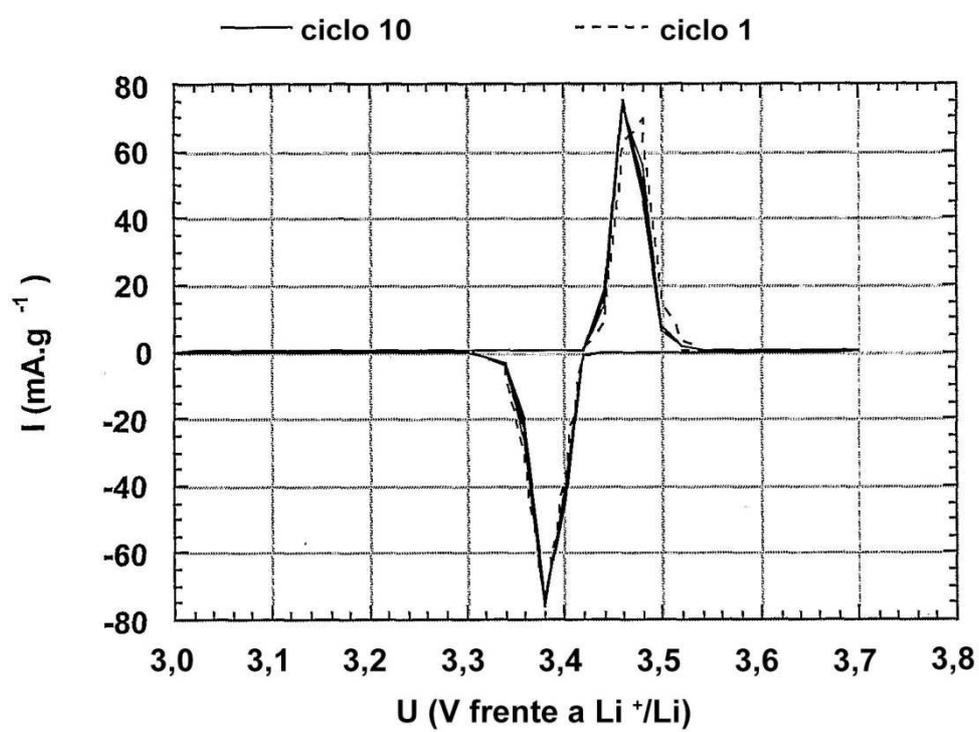


Figura 5

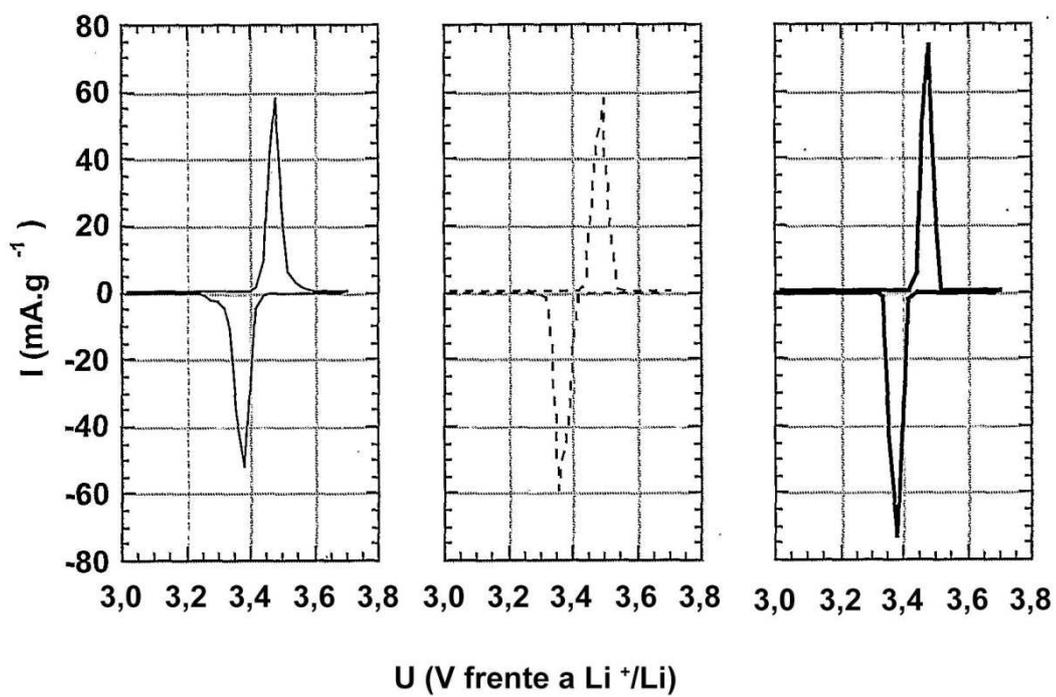


Figura 6

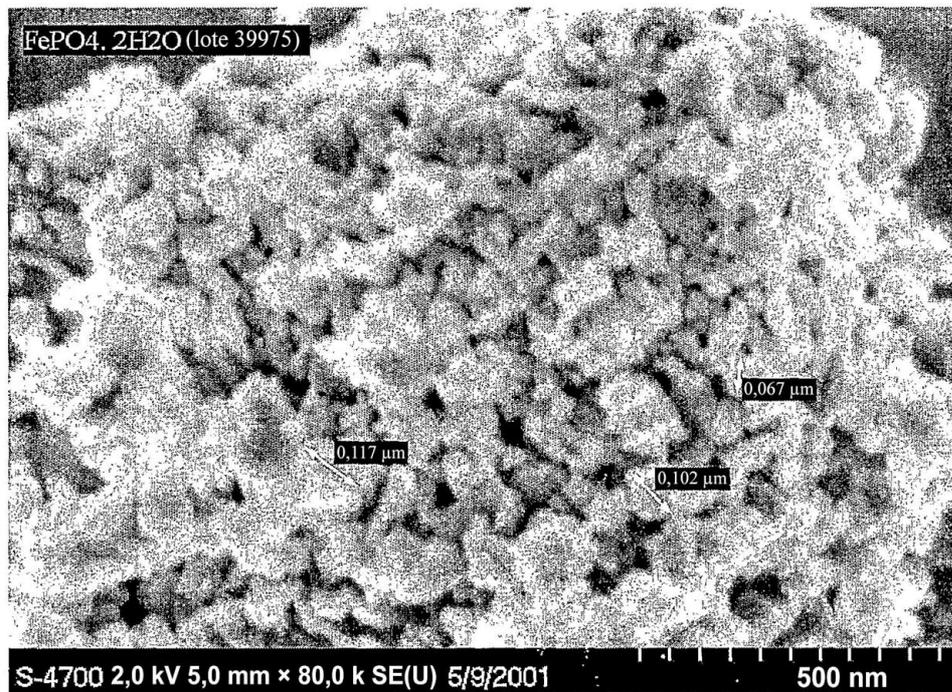


Figura 7 - Microscopia electrónica de barrido (MEB) que muestra las nanopartículas aglomeradas de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de Budenheim (grado E53-81).

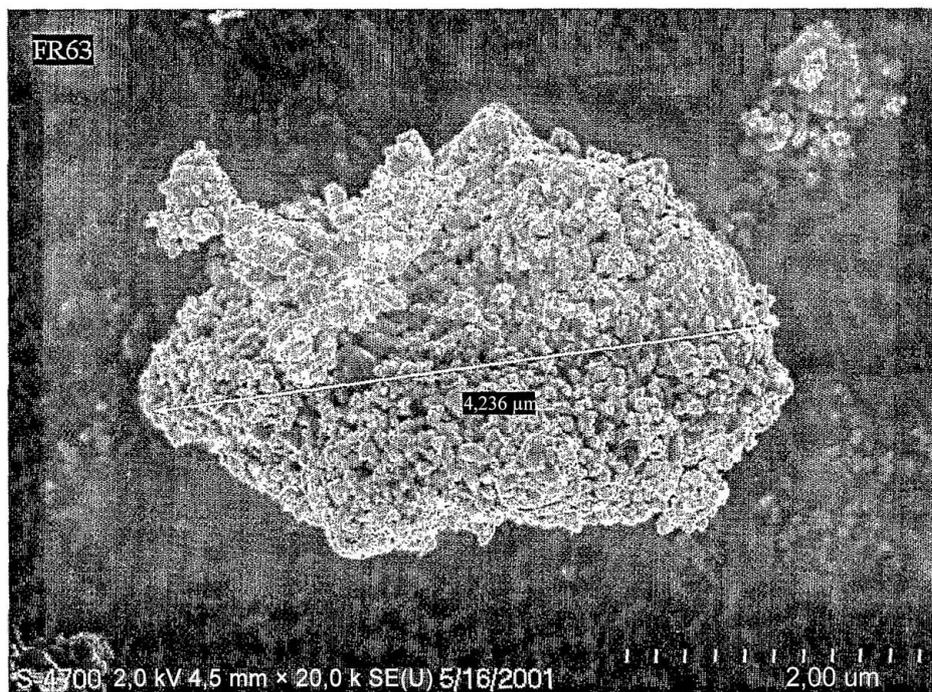


Figura 8 - Microscopia por MEB que muestra una partícula típica del LiFePO_4 obtenida por reacción en el estado sólido entre las nanopartículas aglomeradas de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de Budenheim (grado E53-81) y el Li_2CO_3 de Limtech (99,9 %) en presencia de aditivo carbonoso de tipo polietileno según el ejemplo 4.

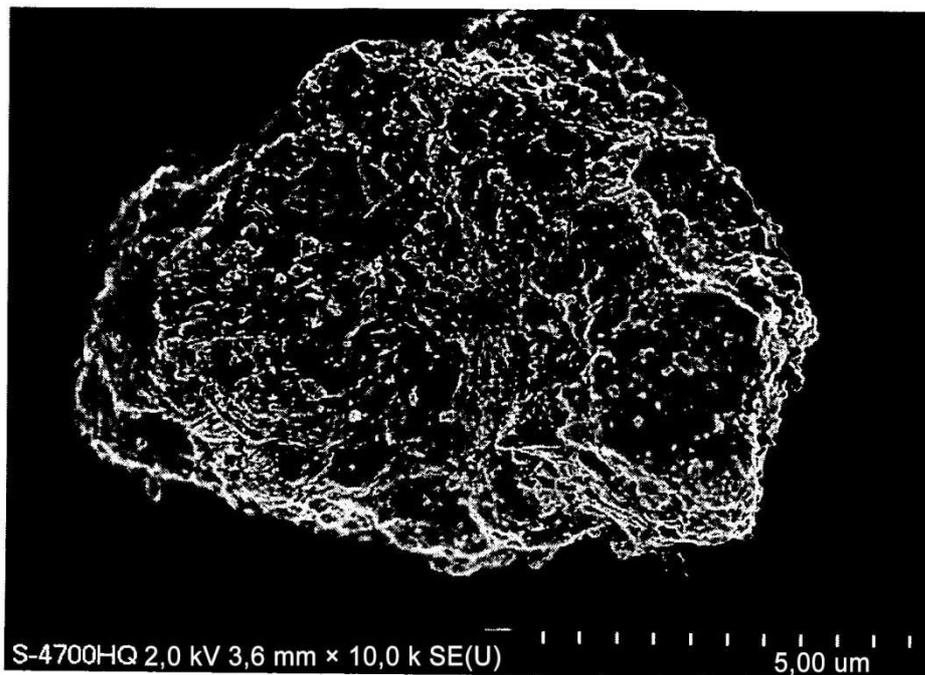


Figura 9. Partículas masivas de fosfato férrico dihidrato de Budenheim de grado E53-82.

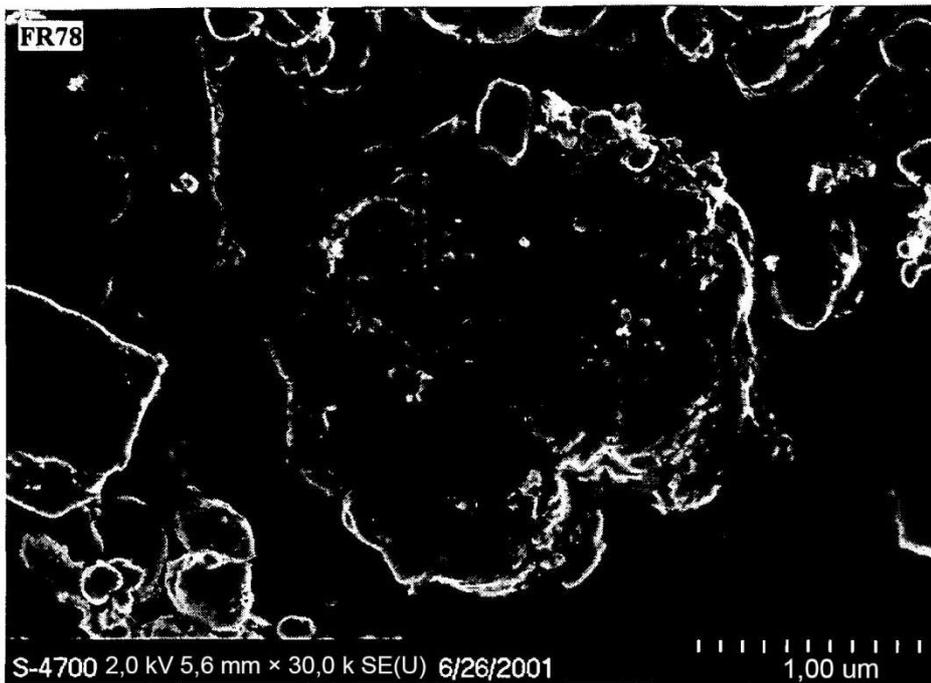


Figura 10. Microscopia por MEB de trífilita obtida a partir de partículas densas de fosfato férrico dihidrato de Budenheim de grado E53-82.

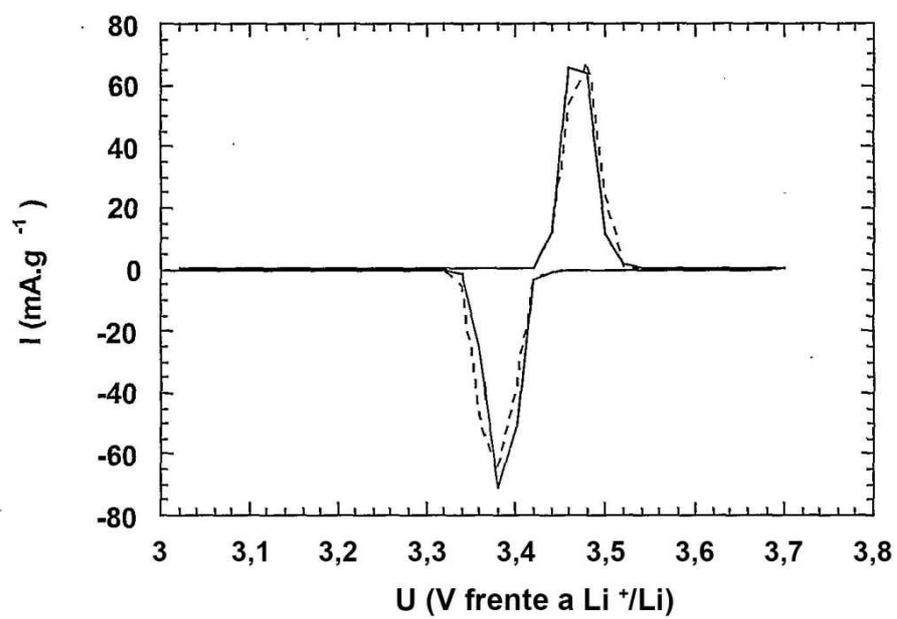


Figura 11

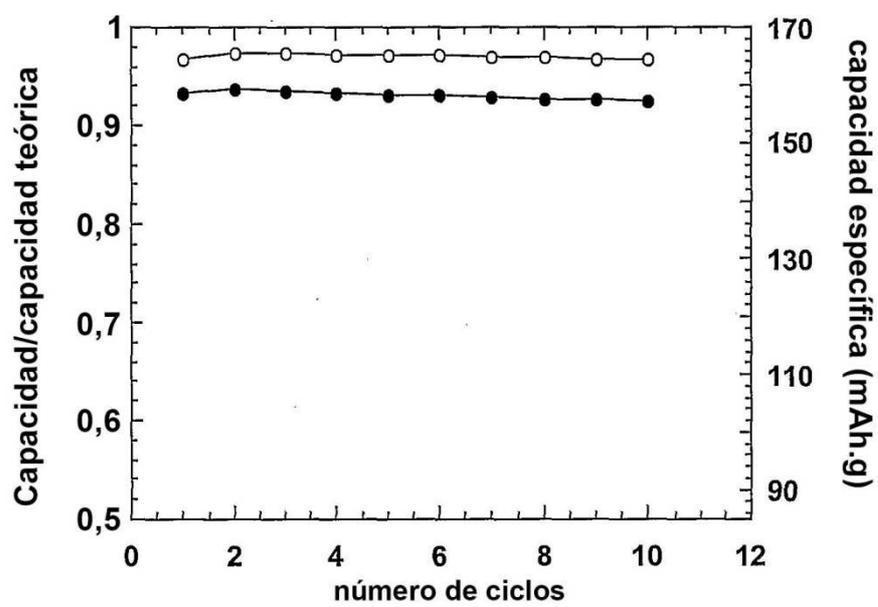


Figura 12

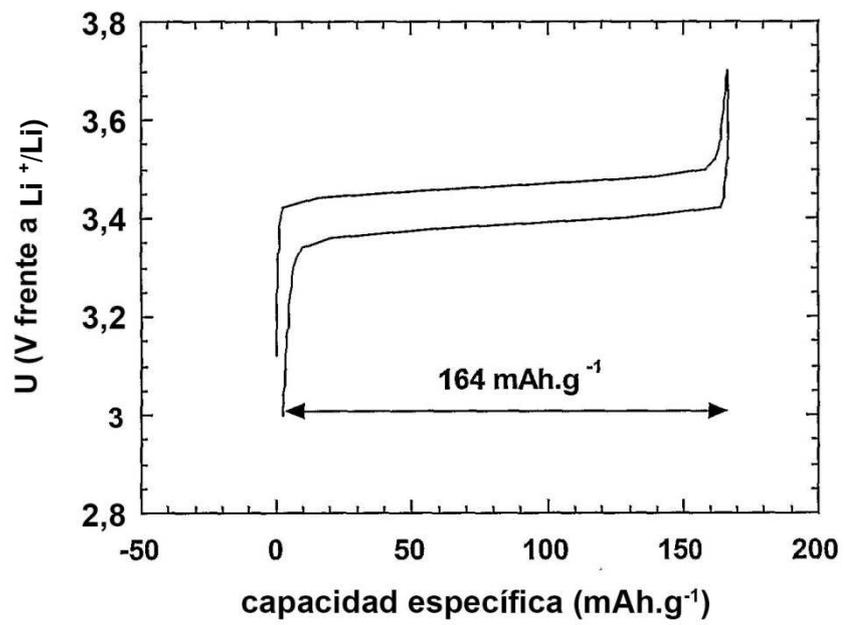


Figura 13

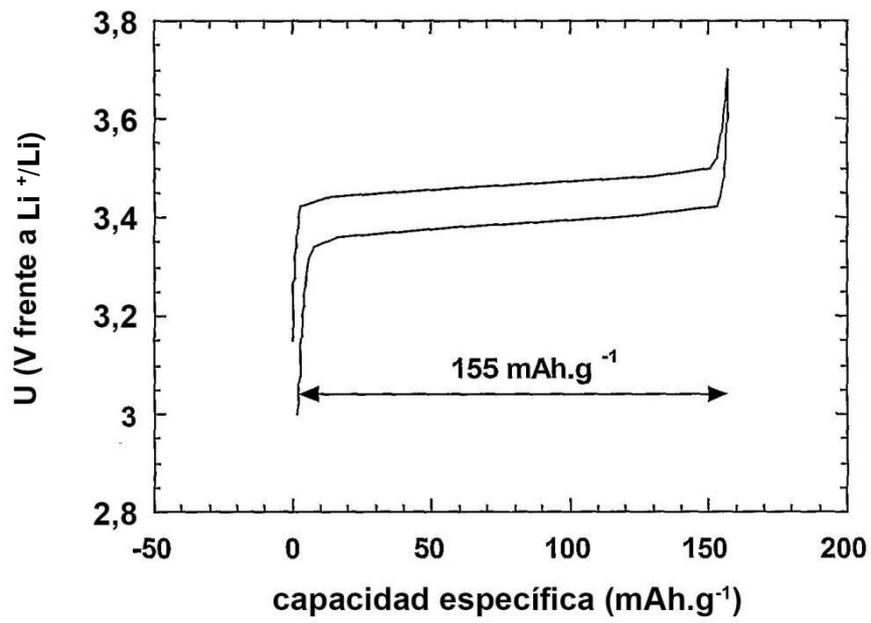


Figura 14

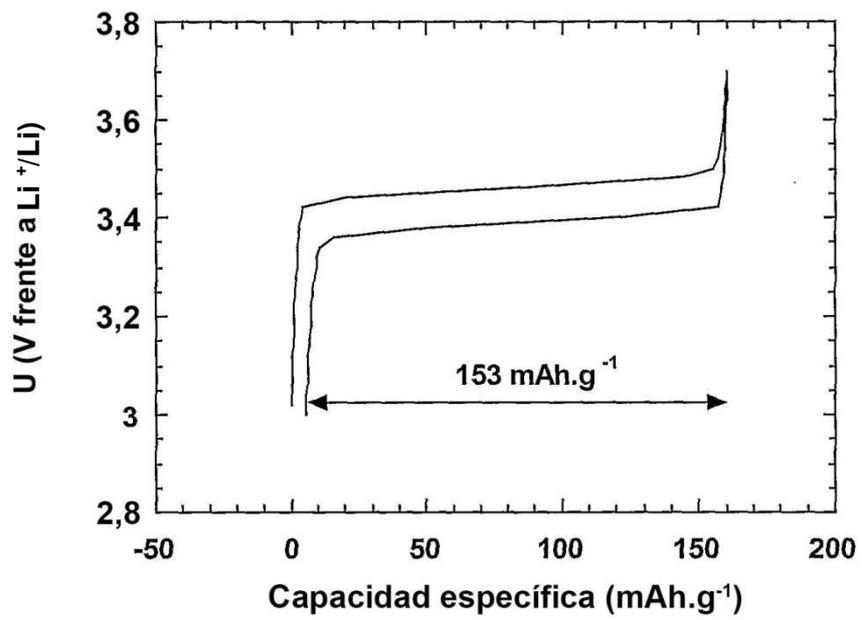


Figura 15

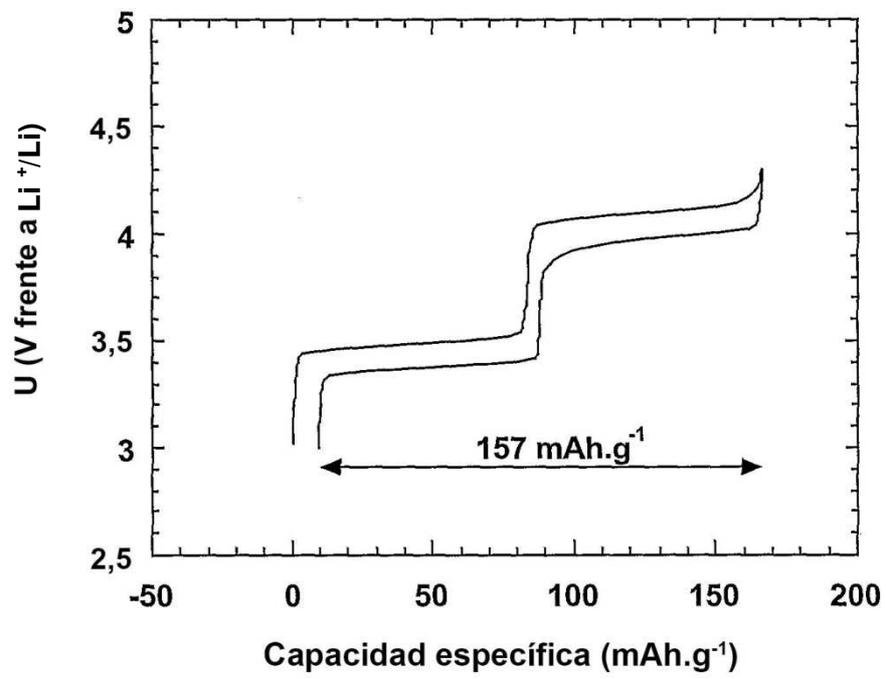


Figura 16

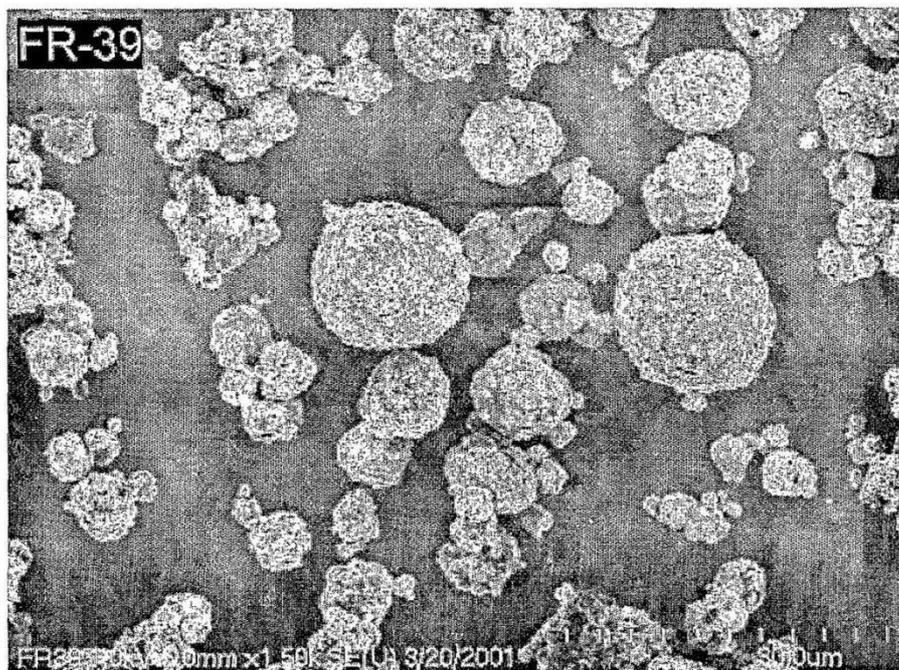


Figura 17. Aglomerados de LiFePO₄ esféricos obtenidos por atomización de la mezcla de precursores.

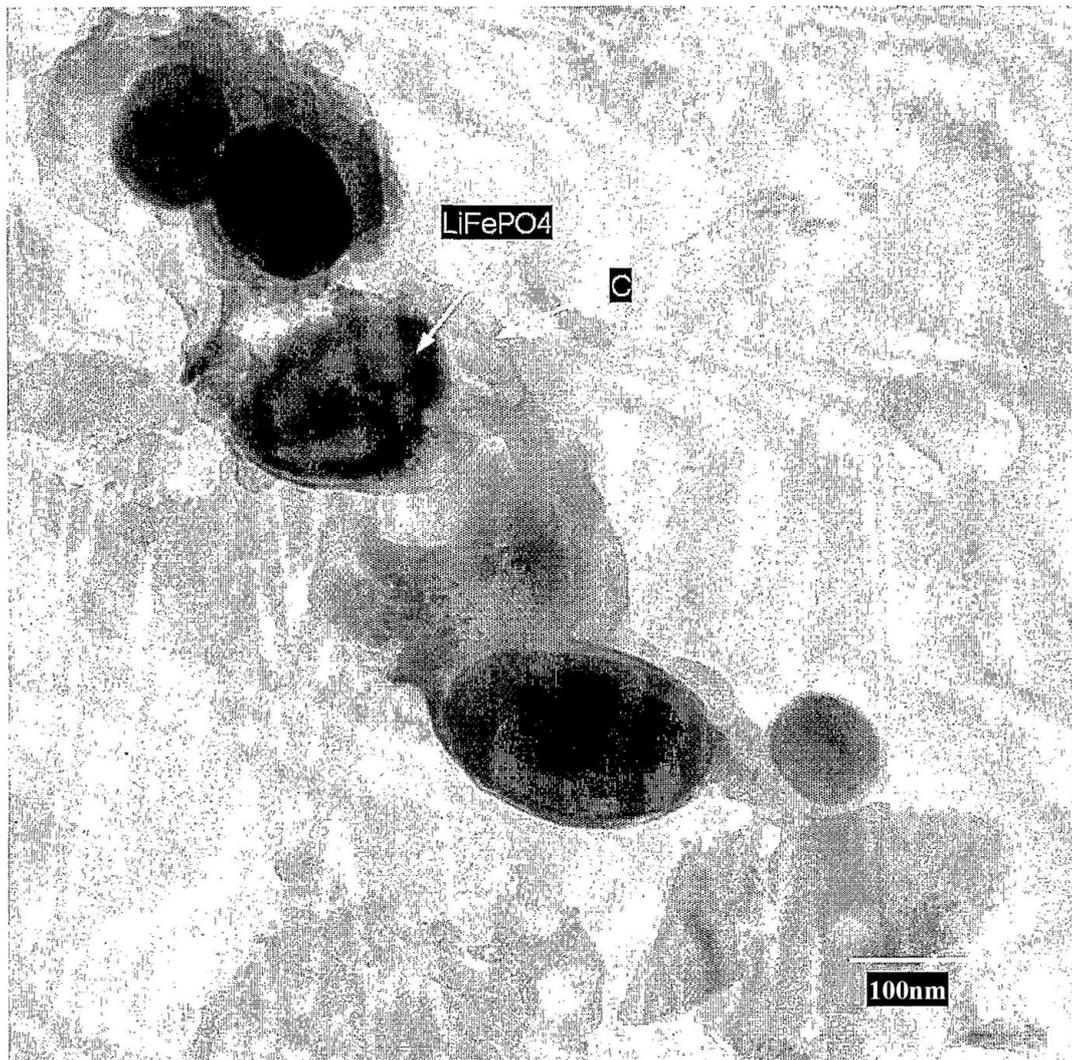


Figura 18. Micrografía por microscopio electrónico de transmisión que muestra el recubrimiento y el enlace de las partículas de LiFePO_4 por el carbono.