

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 709 387**

51 Int. Cl.:

<b>H01M 4/58</b>	(2010.01) <i>H01M 4/485</i>	(2010.01)
<b>C01B 33/20</b>	(2006.01) <i>H01M 4/525</i>	(2010.01)
<b>C01B 25/37</b>	(2006.01) <i>H01M 10/052</i>	(2010.01)
<b>H01M 4/48</b>	(2010.01) <i>H01M 10/0525</i>	(2010.01)
<b>H01M 4/62</b>	(2006.01) <i>H01L 31/0224</i>	(2006.01)
<b>C01B 17/96</b>	(2006.01)	
<b>C01B 25/45</b>	(2006.01)	
<b>H01G 9/00</b>	(2006.01)	
<b>H01M 4/136</b>	(2010.01)	
<b>H01M 4/36</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.09.2001 PCT/CA2001/01350**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.03.2018 WO02027824**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2001 E 01973907 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 1325526**

54 Título: **Procedimiento de síntesis de material de carbono a base de LixM1-yM'y(XO4)n**

30 Prioridad:

**26.09.2000 CA 2320661**

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

**16.04.2019**

73 Titular/es:

**HYDRO-QUÉBEC (33.3%)  
75, boulevard René-Lévesque ouest, 9è étage,  
Montréal  
Québec H2Z 1A4, CA;  
UNIVERSITE DE MONTREAL (33.3%) y  
CNRS (33.3%)**

72 Inventor/es:

**ARMAND, MICHEL;  
GAUTHIER, MICHEL;  
MAGNAN, JEAN-FRANÇOIS y  
RAVET, NATHALIE**

74 Agente/Representante:

**FORTEA LAGUNA, Juan José**

ES 2 709 387 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 material de carbono a base de  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

10 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de materiales de electrodo capaces de permitir reacciones redox mediante intercambio de iones alcalinos y de electrones. Las aplicaciones son en el campo de los generadores electroquímicos (baterías) primarios o secundarios, generadores supercapacitados y en el campo de los sistemas de modulación de la luz de tipo electrocrómico.

**TÉCNICA ANTERIOR**

15 **[0002]** Se conocen los compuestos de inclusión de fórmula  $\text{LiMPO}_4$  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 explica Goodenough et al. en la patente US-A-5.910.382. En la solicitud canadiense de patente con número CA-A.2.307.119, la generalidad de los compuestos "de tipo  $\text{LiMPO}_4$ " 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 la totalidad de los sitios octaédricos está ocupada.

20 **[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:

- 25
- M puede ser  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Mn}^{2+}$  o una mezcla de los dos;
  - D puede ser un metal en el estado de oxidación +2 seleccionado en el grupo que contiene  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Ti}^{2+}$ ;
  - 30 - T puede ser un metal en el estado de oxidación +3 seleccionado en el grupo que contiene  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  y  $\text{V}^{3+}$ ;
  - Q es un metal en el grado de oxidación +4 seleccionado en el grupo que contiene  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  y  $\text{V}^{4+}$ ; y
  - R es un metal en el estado de oxidación +5 seleccionado en el grupo que contiene  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  y  $\text{Ta}^{5+}$ ,

35 con una definición de los valores tomados por los parámetros x, y, d, t, q, r, p, s y v engloba la generalidad del sentido que debe darse al término "de tipo  $\text{Li}_x\text{MXO}_4$ ,  $0 \leq x \leq 2$ " 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.

40 **[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  $\text{LiMPO}_4$  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,  $\text{LiFePO}_4$  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,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). 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 una manera general, el precursor del metal M menos costoso o más fácil de manipular no corresponde al grado de oxidación requerido en la fórmula del material redox.

60 **[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  $\text{LiFePO}_4$  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 pirolizado, 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] El documento EP 0 630 064 A1 describe cátodos a base de óxido de fórmula  $\text{Li}_x\text{A}_y\text{M}_z\text{J}_m\text{O}_p$ .

[0009] El documento US 5.958.624 A describe electrodos compuestos constituidos por óxidos metálicos mesoestructurales de fórmula  $\text{Li}_n\text{Q}_x\text{M}_y\text{O}_z$  que comprenden un aglutinante orgánico y un aditivo de conducción. El documento US 5910382 describe materiales catódicos para baterías secundarias de litio.

[0010] 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.

[0011] 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.

[0012] 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.

### **RESUMEN DE LA INVENCION**

[0013] La presente invención describe un procedimiento de síntesis 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 revestidos de carbono. El material obtenido de este modo posee una excelente conductividad.

[0014] Estos materiales son utilizables para la preparación especialmente de celdas electroquímicas que comprenden un electrólito y al menos dos electrodos de los cuales al menos uno comprende al menos un material sintetizado según uno de los procedimientos de la invención.

### **BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS**

#### **Leyenda de las figuras citadas en los ejemplos**

[0015]

**Figura 1:** 1.<sup>er</sup> ciclo obtenido mediante voltamperometría lenta ( $v = 20 \text{ mV} \cdot \text{h}^{-1}$ ) a 80°C para una batería que contiene  $\text{LiFePO}_4$  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  $\text{LiFePO}_4$  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.<sup>o</sup> ciclo obtenido mediante voltamperometría lenta ( $v = 20 \text{ mV} \cdot \text{h}^{-1}$ ) a 80°C de una batería que contiene  $\text{LiFePO}_4$  carbonoso sintetizado a partir de  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (reducción por hidrógeno) (líneas continuas) comparado con  $\text{LiFePO}_4$  obtenido mediante síntesis clásica, seguido por una etapa de depósito de carbono (líneas de puntos).

- 5 **Figura 4:** Perfiles de carga y 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<sub>4</sub> carbonoso sintetizado a partir de FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (reducción por hidrógeno).
- Figura 5:** resultados de ciclados realizados en modo galvanoestático a 80°C y a dos velocidades de carga y descarga para baterías que contienen LiFePO<sub>4</sub> carbonoso sintetizado a partir de FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (reducción por hidrógeno).
- 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<sub>4</sub> carbonoso sintetizado a partir de FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (reducción por CO/CO<sub>2</sub>). 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:** 1.er ciclo (líneas de puntos) y 10.º ciclo (líneas continuas) obtenido por voltamperometría lenta ( $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{h}^{-1}$ ) a 80°C de una batería que contiene LiFePO<sub>4</sub> sintetizado a partir de FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (reducción por carbono).
- Figura 8:** Evolución de la capacidad durante el ciclado de una batería que contiene LiFePO<sub>4</sub> sintetizado a partir de FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (reducción por carbono). Resultados obtenidos por voltamperometría lenta ( $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{h}^{-1}$ ) a 80°C.
- 20 **Figura 9:** 1.er ciclo (líneas de puntos) y 10.º ciclo (líneas continuas) obtenido por voltamperometría lenta ( $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{h}^{-1}$ ) a 80°C de una batería que contiene LiFePO<sub>4</sub> sintetizado a partir de FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (reducción por acetato de celulosa).
- 25 **Figura 10:** Perfiles de carga y de descarga realizados en modo galvanoestático a temperatura ambiente a una velocidad de carga y descarga de C/24 para baterías que contienen LiFe<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>PO<sub>4</sub> carbonoso.
- 30 **Figura 11:** Micrografía a microscopio electrónico de transmisión que muestra el revestimiento y el puente de las partículas de LiFePO<sub>4</sub> por el carbono.

### DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

- 35 **[0016]** Un primer objeto de la presente invención está constituido por la síntesis de compuestos de 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 fila de la tabla periódica, M' es un elemento de valencia fija seleccionado entre Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup> o una combinación de estos mismos elementos y X se selecciona entre S, P y Si,
- 40 mediante la puesta en equilibrio en las proporciones requeridas de una mezcla que comprende al menos:
- a) una fuente de M, una parte al menos del o de los dichos metales de transición que componen M estando en un estado de oxidación superior al del metal en el compuesto final  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ ;
  - 45 - b) una fuente de un elemento M';
  - c) un compuesto fuente de litio; y
  - d) un compuesto fuente de X,
- 50 pudiéndose introducir las fuentes de los elementos M, M', Li y X, total o parcialmente, en forma de compuestos que comprenden más de un elemento fuente, y realizándose la síntesis por reacción y puesta en equilibrio de la mezcla íntima y/u homogénea en las proporciones requeridas de los precursores a) a d), y por reducción para llevar al metal o a los metales de transición al grado de valencia deseado.
- 55 **[0017]** La reducción puede realizarse de diferentes formas, mediante las técnicas utilizadas en la elaboración de cerámicas y mediante diferentes agentes reductores, basados en la química de los derivados del carbono, incluido el CO, de los hidrocarburos y diversos compuestos orgánicos, del hidrógeno y del amoniaco.
- 60 **[0018]** Según un modo preferente de realización de la presente invención, la reducción de la mezcla de los precursores a) a d) se realiza con una atmósfera gaseosa reductora.
- 65 **[0019]** La fuente de M puede ser igualmente una fuente de X y/o la fuente de M' puede ser igualmente fuente de X y/o la fuente de litio puede ser igualmente fuente de X y/o la fuente de X puede ser igualmente fuente de litio.

**[0020]** Según un modo preferente de realización de la invención, la puesta en equilibrio de la mezcla de precursores a) a d) se hace en forma de mezcla íntima y/u homogénea. Por mezcla íntima se entiende preferentemente, en el marco de la presente invención, una mezcla que no contiene agregados de partículas de componentes individuales de la mezcla, y tamaños de partículas preferentemente inferiores a 10 micras, preferentemente inferior a 5 micras. Los procedimientos que permiten este modo de realización son conocidos por el experto en la técnica, tales como la trituración conjunta en presencia de microesferas de material duro (tal como el acero, el carburo de tungsteno, el aluminio, la circonita), en seco o en presencia de un líquido, ya sea con los aparatos del tipo ciclón donde las partículas se afinan por frotación en las paredes del aparato o en ellas mismas, la energía ultrasonora, o también la atomización (spray drying) de soluciones o de suspensiones.

**[0021]** Por mezcla homogénea se entiende una mezcla en la que no es evidente ninguna variación local de concentración de uno de los componentes de la mezcla de la que se extrae la fracción de la mezcla elegida para el muestreo. La agitación mecánica por medio de paletas o barras magnéticas para la suspensión, los mezcladores planetarios, de movimiento cicloidal, son ejemplos de modo de puesta en marcha; por definición, las soluciones responden a este criterio.

**[0022]** En el marco de la presente invención, el o los metales de transición se elige(n) ventajosamente al menos en parte en el grupo constituido por el hierro, el manganeso, el cobalto y el níquel, eligiéndose preferentemente el complemento de los metales de transición en el grupo constituido por el vanadio, el titanio, el cromo y el cobre.

**[0023]** De forma ventajosa, el compuesto fuente de M está en un estado de oxidación que puede variar de 3 a 7.

**[0024]** Según un modo de realización preferente de la invención, 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 nitrato de hierro trivalente, el sulfato de hierro trivalente, el hidroxifosfato de hierro y de litio o el sulfato o el nitrato de hierro trivalente, o una mezcla de éstos últimos.

**[0025]** Según otro modo de realización preferente de la invención, 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  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , el fosfato ácido  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ , 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 éstos últimos, más preferentemente aún, el compuesto fuente de litio es el carbonato de litio de fórmula  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

**[0026]** Según otro modo de realización ventajoso de la invención, 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  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  o el fosfato ácido  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ , los fosfatos mono- o di-amónicos, el fosfato de hierro trivalente, el fosfato de manganeso y de amonio ( $\text{NH}_4\text{MnPO}_4$ ), la sílice, los silicatos de litio, los alcoxilanos y sus productos de hidrólisis parcial y las mezclas de éstos últimos. Más ventajosamente aún, el compuesto precursor de X es el fosfato de hierro, preferentemente el fosfato de hierro (III), anhidro o hidratado.

**[0027]** El procedimiento de la invención es particularmente rentable para la preparación de uno o varios de los compuestos siguientes, en el que al menos uno de los derivados del litio obtenido es de fórmula  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiFe}_{1-s}\text{Mn}_s\text{PO}_4$  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  $0 \leq y \leq 0,3$ ,  $\text{LiFe}_{1-s}\text{Mn}_s\text{Mg}_y\text{PO}_4$  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  $0 \leq x \leq 0,9$ ,  $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_{1-s}\text{Mn}_s\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4$  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  $0 \leq r \leq 1$ ,  $0 \leq s, t \leq 1$  o  $\text{Li}_{0,5+u}\text{Fe}_{1-t}\text{Ti}_t(\text{PO}_4)_{1,5}$  con  $0 \leq t \leq 1$ ,  $0 \leq u \leq 2,5$ . El procedimiento según la invención da resultados mejorados cuando se obtienen 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.

**[0028]** La reducción se obtiene por la acción de una atmósfera reductora seleccionada de manera a 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. Esta atmósfera reductora contiene preferiblemente 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).

**[0029]** Según un modo de realización ventajoso, la atmósfera reductora está formada por una mezcla de  $\text{CO}/\text{CO}_2$  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 inducidos 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.

**[0030]** Según otro modo de realización ventajoso de la invención, la atmósfera reductora está formada por una mezcla de  $\text{CO}/\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  o su mezcla, generando una presión de equilibrio de oxígeno inferior o igual a la determinada por uno de los metales de transición presentes en  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$  pudiendo conducir eventualmente 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; estando la temperatura de síntesis preferentemente comprendida entre 200 y 1.200 °C, más preferentemente todavía entre 500 y 800 °C, y estando el tiempo de contacto de la mezcla de reacción con la fase gaseosa preferentemente comprendido entre 2 minutos y 5 horas y más preferentemente todavía entre 10 y 60 minutos. Este control se realiza más fácilmente durante una reducción por una fase gaseosa a causa de la rápida difusión de las moléculas de gas alrededor de los granos. Además, la nucleación de la fase metálica es lenta y se puede pues evitar más fácilmente a causa de la rápida reducción por la fase gaseosa.

**[0031]** La atmósfera gaseosa reductora se obtiene preferiblemente 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  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ .

**[0032]** La atmósfera gaseosa reductora se obtiene preferentemente por oxidación parcial por oxígeno o por aire, de un hidrocarburo y/o de carbono llamados carbono sacrificial.

**[0033]** Por carbono sacrificial se entiende preferentemente un carbono destinado a efectuar una reacción química, en particular con la fase gaseosa que sirve de hecho de vector para la reducción de los precursores del material, estando pues este carbono destinado a ser consumido.

**[0034]** En el marco de la presente invención, la presencia de vapor de agua preferentemente corresponde, límites incluidos, entre 0,1 y 10 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  por átomo de carbono de hidrocarburo), a una temperatura elevada (preferentemente comprendida entre 400 y 1.200 °C) que permite la formación de monóxido de carbono o de hidrógeno o de una mezcla de monóxido de carbono y de hidrógeno.

**[0035]** Según un modo ventajoso, el carbono sacrificial se elige en el grupo formado por el grafito natural o artificial, el negro de carbono o el negro de acetileno o los coques (preferentemente de petróleo), estando el carbono sacrificial preferentemente en forma de partículas de un tamaño preferentemente inferior a 15 micrómetros, más preferentemente aún inferior a 2 micrómetros.

**[0036]** La cantidad de carbono sacrificial es preferentemente inferior o sustancialmente igual a la cantidad requerida para reducir la mezcla reactiva sin dejar carbono sacrificial residual, esta cantidad es preferentemente un átomo de carbono para combinarse en un átomo de oxígeno a temperaturas superiores a 750 °C y es preferentemente de un átomo para combinarse en 2 átomos de oxígeno para temperaturas inferiores a 750 °C.

**[0037]** Según otro modo ventajoso de realización, la síntesis se realiza con una cantidad de carbono sacrificial que es (sustancialmente) igual, mol por mol a la mitad de la cantidad de oxígeno necesario para retirar de la mezcla de compuestos precursora para obtener el material  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$  por reducción, cuando la reacción se realiza por debajo de 710 °C e igual, mol por mol en esta cantidad, cuando la reacción se realiza por debajo de esta temperatura.

**[0038]** Un segundo objeto de la presente invención está formado por un procedimiento de síntesis de un material que comprende un núcleo y un revestimiento y/o estando conectados entre sí por un puente conteniendo dicho núcleo al menos un compuesto de 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 fila de la tabla periódica, M' es un elemento de valencia fija seleccionado entre  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y X se selecciona entre S, P y Si, y estando dicho revestimiento formado por una capa de carbono, estando dicho puente formado por carbono (ligando al menos dos partículas entre sí) constando dicho procedimiento de la puesta en equilibrio íntima y/u homogénea en las proporciones requeridas de una mezcla que comprende al menos

- a) una fuente de M, una parte al menos del o de los dichos metales de transición que componen M estando en un estado de oxidación superior al del metal en el compuesto final  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ ;
- b) una fuente de un elemento M';
- c) un compuesto fuente de litio; y
- d) un compuesto fuente de X,

pudiéndose introducir las fuentes de los elementos M, M', Li y X, total o parcialmente, en forma de compuestos que comprenden más de un elemento fuente, y realizándose la síntesis por reacción y puesta en equilibrio de la mezcla en las proporciones requeridas de los precursores a) a d), con una atmósfera gaseosa reductora, para llevar al metal o a los metales de transición al grado de valencia deseado, haciéndose la síntesis en presencia de una fuente de carbono llamada carbono conductor.

- 5 **[0039]** conduciendo la síntesis pues, por una etapa de pirólisis del compuesto fuente de carbono, conducida después o, preferentemente, simultáneamente a las etapas de preparación de la mezcla preferentemente íntima y/u homogénea) de los precursores y de reducción de la mezcla obtenida, en dicho material.
- 10 **[0040]** El carbono presente en el material, en forma de revestimiento o de puente, es íntimamente adherente del material y confiere a este último una conductividad electrónica superior a la del material constituido por las partículas correspondientes no revestidas.
- 15 **[0041]** Según un modo preferente, la adición de carbono conductor se efectúa posteriormente a la síntesis de  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ .
- [0042]** Según otro modo ventajoso de realización de la invención, la adición de carbono conductor se efectúa simultáneamente a la síntesis de  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ .
- 20 **[0043]** Los parámetros reactivos se eligen, en particular la cinética de la reducción por la fase gaseosa, de manera que el carbono conductor no participe de una manera significativa en el proceso de reducción.
- [0044]** Según otra variante interesante, los parámetros reactivos de la síntesis, tales como flujos y composición de la fase gaseosa, temperatura y tiempo de contacto, se eligen con el fin de que el carbono conductor no participe de una manera significativa en el proceso de reducción, es decir, que el proceso de reducción es el hecho de la fase gaseosa, y en particular de manera que la temperatura reactiva sea preferentemente inferior a 900 °C, y el tiempo de reacción inferior a 5 horas, de una manera aún más privilegiada de manera que la temperatura reactiva esté por debajo de 800 °C y/o para tiempos inferiores a 1 hora.
- 25 **[0045]** Según otra variante de la síntesis, el valor de x en  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$  se elige de manera a garantizar un control termodinámico y/o una cinética rápida de la reducción, permitiendo seleccionar atmósferas reductoras gaseosas fácilmente accesibles por una simple mezcla de gas o por reformado de moléculas orgánicas simples.
- 30 **[0046]** La sustancia orgánica fuente de carbono conductor se elige con el fin de que las partículas del material obtenido después de la etapa de pirólisis tengan sustancialmente la forma y la distribución granulométrica de los precursores de la reacción de síntesis.
- 35 **[0047]** De este modo, la sustancia orgánica fuente de carbono conductor se selecciona ventajosamente en el grupo constituido por los polímeros y los oligómeros que contienen un esqueleto carbonoso, los hidratos de carbono simples o polímeros y los hidrocarburos aromáticos.
- [0048]** La sustancia orgánica fuente de carbono conductor se elige con el fin de dejar un depósito de carbono conductor en superficie (revestimiento) de las partículas sólidas constitutivas del material y/o, entre estas partículas sólidas constitutivas de los puentes de carbono (puente), durante la pirólisis.
- 40 **[0049]** Según otra variante, 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 contribuyendo, además del depósito de carbono, a crear localmente la atmósfera reductora requerida para la síntesis del material  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ .
- 45 **[0050]** De este modo, la sustancia orgánica fuente de carbono conductor es al menos uno de los compuestos del grupo constituido por el polietileno, el polipropileno, la glucosa, la fructosa, la sucrosa, la xilosa, la sorbosa, el almidón, la celulosa y sus ésteres, los polímeros de bloque etileno y de óxido de etileno y los polímeros del alcohol furfúrico.
- 50 **[0051]** La fuente de carbono conductor se añade preferentemente al principio de o durante la etapa de mezcla de los precursores de la reacción a) a d).
- 55 **[0052]** Según un modo preferente, el contenido de sustancia fuente de carbono conductor, presente en el medio reactivo sometido a reacción, se elige de manera que el contenido de carbono conductor en el medio reactivo sea preferentemente, límites incluidos, entre 0,1 y 25 %, más preferentemente aun para que sean, límites incluidos, entre 0,3 y 1,5 % de la masa total de la mezcla reactiva.
- 60 **[0053]** De forma ventajosa, en el procedimiento según el primer objeto de la invención, así como en el procedimiento según el segundo objeto de la presente invención, 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) se realiza por calentamiento desde la temperatura ordinaria hasta una temperatura comprendida entre 500 y 1.100 °C en presencia de una atmósfera reductora tal como la que se ha definido anteriormente. Esta temperatura máxima alcanzada está aún más ventajosamente comprendida entre 500 y 800 °C.
- 65 **[0054]** Según otro modo de realización ventajoso, la temperatura y la duración de la síntesis se seleccionan 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.

5 **[0055]** Según otro modo de realización ventajoso del procedimiento según el segundo objeto de la presente invención, el corazón del núcleo de las partículas del núcleo sintetizado es al menos 95%, un compuesto  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$  (preferentemente el compuesto sintetizado es de fórmula  $\text{LiMPO}_4$ ), pudiendo ser el complemento un óxido de uno o de varios metales de los precursores, que funcionan como compuesto de inserción o inerte del carbono, del carbonato o fosfato de litio y la tasa de carbono conductor después de la pirólisis está comprendida entre 0,1 y 10 %  
10 en masa con respecto a la masa del compuesto  $\text{LiMPO}_4$ .

**[0056]** El compuesto fuente de carbono conductor se selecciona ventajosamente a fin de que sea fácilmente dispersable durante la mezcla con los precursores. La mezcla íntima y/u homogénea de los precursores a) a d) se realiza ventajosamente por agitación y/o 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.

**[0057]** Según un modo particularmente ventajoso de realización, los procedimientos de síntesis de la presente invención comprenden las dos etapas:

- 20 - i) de trituración íntima seca o en un disolvente de los componentes fuente, incluyendo del carbono, y secado, si es necesario; y
- 25 - ii) de tratamiento térmico mediante barrido de una atmósfera reductora controlada.

**[0058]** Los procedimientos según la invención permiten realizar la síntesis de materiales que poseen una conductividad medida en una muestra de polvo compactado a una presión de 3000, preferentemente 3750  $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ , que es superior a  $10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ .

30 **[0059]** La medida 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  $5\cdot 10^3 \text{ kg}$ , lo que corresponde a una presión de  $3750 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La medida 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  $\rho = \frac{RS}{l}$ .

40 **[0060]** Uno de los compuestos ventajosamente preparados por el procedimiento según el primer objeto de la presente invención es el compuesto de la fórmula  $\text{LiFePO}_4$ .

**[0061]** Uno de los materiales ventajosamente obtenido por el procedimiento de síntesis según el segundo objeto de la presente invención está constituido por partículas que comprenden un núcleo, un revestimiento y un puente. El núcleo de las partículas está constituido principalmente (preferentemente para al menos el 95 %) de un compuesto de fórmula  $\text{LiFePO}_4$ , estando el complemento constituido por otros compuestos, en especial por otros óxidos que tengan o no una actividad, o del fosfato de litio o del fosfato férrico y en el que el revestimiento y/o el puente de las partículas del material por el carbono representa preferentemente un contenido de carbono conductor comprendido entre 0,2 y 5 %, preferentemente comprendido entre 0,3 y 3 % con respecto a la masa total del material obtenido.

50 **[0062]** El compuesto fuente de hierro, en particular el compuesto fuente de hierro en la síntesis del compuesto de fórmula  $\text{LiFePO}_4$ , se elige al menos en parte en el grupo constituido por los fosfatos de hierro, los oxi- o hidroxifosfatos de hierro, los óxidos de hierro, los oxi- o hidroxifosfatos de hierro y los óxidos de hierro y de litio, en los que al menos una parte del hierro está en el estado de oxidación III, así como las mezclas de éstos últimos.

55 **[0063]** El compuesto fuente de litio es ventajosamente el fosfato de litio, el dihidrogenofosfato de litio, el carbonato de litio, el acetato de litio o el hidróxido de litio, así como las mezclas de éstos últimos.

**[0064]** El compuesto fuente de fósforo es ventajosamente un fosfato de amonio, de ácido orto-, meta- o piro-fosfórico, o de pentóxido de fósforo.

60 **[0065]** El procedimiento de síntesis según la invención puede realizarse en el reactor que sirva o que haya servido para la preparación de la mezcla de los precursores o en un reactor diferente (preferentemente en un reformador).

65 **[0066]** Un tercer objeto está constituido por partículas de un compuesto de fórmula  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ , en la que 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 fila de la tabla periódica, M' es un elemento de valencia fija elegido entre  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  y X se elige entre S, P y Si, teniendo dicho compuesto una conductividad, medida en una muestra de polvo compactado a una presión de  $7350 \text{ Kg.cm}^{-2}$ , que es superior a  $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ , teniendo las partículas un tamaño comprendido entre 0,05 micrómetros y 15 micrómetros, preferentemente entre 0,1 y 10 micrómetros.

**[0067]** Un cuarto objeto de la presente invención está constituido por un material susceptible de obtenerse mediante un procedimiento según el segundo objeto de la presente invención, que consta de un núcleo y un revestimiento y/o un puente, presentando dicho material un contenido total de carbono superior a 0,1 %, preferentemente comprendido entre 0,1 y 0,2 % de la masa total del material.

**[0068]** Según la realización de este cuarto objeto, dicho núcleo comprende al menos un compuesto de fórmula  $Li_xM_1-yM'_y(XO_4)_n$ , en la que 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 fila de la tabla periódica, M' es un elemento de valencia fija elegido entre  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  y X se elige entre S, P y Si, teniendo dicho material una conductividad medida en una muestra de polvo compactado a una presión de  $3750 \text{ Kg.cm}^{-2}$ , que es superior a  $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ .

**[0069]** Un quinto objeto de la presente invención está constituido por un material que comprende un núcleo y un revestimiento y/o un puente, comprendiendo dicho núcleo al menos un compuesto de fórmula  $Li_xM_1-yM'_y(XO_4)_n$ , en la que 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 fila de la tabla periódica, M' es un elemento de valencia fija elegido entre  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  y X se elige entre S, P y Si, teniendo dicho material una conductividad, medida en una muestra de polvo compactada a una presión comprendida entre 3750 que es superior a  $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ . Los materiales obtenidos de este modo tienen, según el procedimiento de medida mencionado a continuación, una buena conductividad que, en ciertos casos, es superior a  $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$  en una muestra de polvo compactado y una de carbono superior al 0,1 %, preferentemente comprendida entre 0,1 % y 0,2 % de la masa total del material.

**[0070]** Las utilidades de estos materiales son muy importantes en el campo de la electroquímica, como material de electrodo, utilizados solos o en mezcla con otros materiales electroactivos, en particular en las celdas que sirven de generador primario o secundario, asociados eventualmente en pila o acumuladores; en las supercapacidades, sistemas capaces de almacenar energía eléctrica con potencias importantes ( $\geq 800 \text{ Wl}^{-1}$ ), en los sistemas de modulación de la luz como los electrocromos y los espejos antiniebla para los coches. En los sistemas de separación o de purificación de los metales, en particular de litio, depurificación del agua, en las reacciones de oxidación o de reducción en síntesis orgánicas; en el caso de reacción de oxidación, puede ser necesario preparar de forma litiada, química o electroquímicamente el material para aumentar su poder oxidante.

**[0071]** Un sexto objeto está constituido por las celdas electroquímicas que comprenden al menos dos electrodos y al menos un electrolito, estando estas celdas caracterizadas por que al menos uno de sus electrodos comprende al menos un compuesto según el tercer objeto.

**[0072]** Un séptimo objeto de la presente invención está constituido por celdas electroquímicas que comprenden al menos dos electrodos y al menos un electrolito, estando estas celdas caracterizadas por que al menos uno de sus electrodos comprende al menos un material según el cuarto objeto de la invención.

**[0073]** Estas celdas se conciben preferentemente de manera que el electrolito sea un polímero, solvatante o no, opcionalmente plastificado o gelificado por un líquido polar que contiene en solución una o varias sales metálicas, a título de ejemplo.

**[0074]** De forma ventajosa, el electrolito es un líquido polar inmovilizado en un separador microporoso y que contiene en solución una o varias sales metálicas, a título de ejemplo al menos una de las sales metálicas es una sal de litio.

**[0075]** Preferentemente, al menos uno de los electrodos negativos está constituido por 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  $Li_xTi_{(5+3y)/4}O_4$ , con  $1 \leq x \leq (11-3y)/4$  (o) con  $0 \leq y \leq 1$ .

**[0076]** Según otro modo de realización de las celdas según la invención, al menos uno de los electrodos positivos contiene uno de los productos susceptibles de obtenerse por un procedimiento según la invención, utilizado solo o en mezcla con un óxido doble de cobalto y litio, o uno con un óxido complejo de fórmula  $Li_xNi_{1-y-z-q-r}Co_yMg_zAl_rO_2$  con  $0,1 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y, z \text{ y } r \leq 0,3$ , o con un óxido complejo de fórmula  $Li_xMn_{1-y-z-q-r}Co_yMg_zAl_rO_2-qF_q$  con  $0,05 \leq x \leq 1$  y  $0 \leq y, z, r, q \leq 0,3$ .

**[0077]** El polímero utilizado para unir los electrodos o como electrolitos 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 éstos últimos.

**[0078]** De forma preferente, la celda consta de un disolvente que es de preferencia 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,  $\gamma$ -butirolactona, una tetraalquilsulfamida, un  $\alpha$ - $\omega$  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.

5 **[0079]** Las celdas según la presente invención funcionan preferentemente como generador primario o secundario, como supercondensador o como sistema de modulación de la luz.

10 **[0080]** Según otro modo preferente, las celdas electroquímicas según la presente invención funcionan como supercondensador, caracterizado porque el material del electrodo positivo es un material según el tercer, cuarto o quinto objeto de la presente invención, y el electrodo negativo un carbono de superficie específica superior a  $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  en forma de polvo, de fibra o de compuesto mesoporoso de tipo compuesto carbono-carbono

15 **[0081]** Según otro modo de realización, las celdas electroquímicas funcionan como sistema de modulación de la luz y en que el contraelectrodo ópticamente inactivo es un material según el tercer, cuarto y quinto objeto de la presente invención esparcido en capa fina sobre un soporte transparente conductor, de tipo vidrio o polímero recubierto de un óxido de estaño dopado ( $\text{SnO}_2 \cdot \text{Sb}$  o  $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ ) o de un óxido de indio dopado ( $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sn}$ ).

### **Modos preferentes**

20 **[0082]** La invención propuesta trata de una nueva vía de síntesis simplificada de los compuestos  $\text{Li}_x\text{MXO}_4$  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  $\text{LiMPO}_4$ . 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  $\text{LiMPO}_4$  y la síntesis simplificada conduce directamente al material recubierto de carbono. 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 "Modem Batteries", de C.A. Vincent, & B. Scrosati, Arnold publishers, London, Sydney, Auckland, (1997).

30 **[0083]** 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.

35 **[0084]** Explicamos en el presente documento por primera vez la síntesis de un compuesto  $\text{Li}_x\text{MXO}_4$  de tipo olivino, en este caso  $\text{LiFePO}_4$ , producido por reducción 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como fuente de hierro reduce considerablemente el coste de la síntesis de  $\text{LiFePO}_4$ . 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  $\text{V}_2\text{O}_5$  o análogos menos inofensivos para el medio ambiente.

45 **[0085]**  $\text{LiFePO}_4$  puede prepararse a partir de una sal de hierro III, estable en el aire, por ejemplo,  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , o de cualquier otra fuente de hierro III. Siendo la fuente de litio por ejemplo  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  en el primer caso, o  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  o  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  utilizándose como fuente conjunta de litio y de fósforo en el segundo caso. Las mezclas estequiométricas así como el precursor de carbono se tratan a  $700^\circ\text{C}$  durante 4 horas bajo barrido de un exceso de atmósfera reductora a fin de reducir el estado de oxidación del hierro. La elección de la atmósfera y de la temperatura de síntesis son muy importantes 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 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  $800^\circ\text{C}$ , preferentemente hacia  $700^\circ\text{C}$ . 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.

60 **[0086]** 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 carbono formado por descomposición de la sustancia orgánica pirolizada tiene un poder suficientemente reductor para oxidarse en  $\text{CO}_2$  o  $\text{CO}$  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. Los inventores han notado que la reacción de reducción se debía casi totalmente 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 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.

[0087] 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**

### **Ejemplo 1 - Síntesis de $\text{LiFePO}_4$ a partir del fosfato de hierro en atmósfera reductora.**

[0088] Se ha preparado  $\text{LiFePO}_4$  por reacción de  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  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 C por minuto hasta 700 °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 °C por minuto.

[0089] 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.

[0090] La estructura de la muestra se ha verificado por difracción de RX y las rayas corresponden a las de la trífilita  $\text{LiFePO}_4$  pura.

### **Ejemplo 1' - Preparación de $\text{LiFePO}_4$ revestido de carbono sintetizado a partir de la muestra preparada en el ejemplo 1**

[0091] 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 medio  $M_w$  de 50.000) en acetona. La cantidad de acetato de celulosa añadido 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 %.

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 electrónica medida es de  $5 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

### **Ejemplo 1'' - Comparación del comportamiento electroquímico de los materiales preparados en los ejemplos 1 y 1' en celdas electroquímicas.**

[0092] Los materiales preparados en el ejemplo 1 y 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 cm<sup>2</sup>. El cátodo preparado de este modo se seca al vacío, se transfiere a continuación en caja de guantes en atmósfera de helio (< 1 ppm H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>). Como ánodo se ha utilizado una hoja de litio (27 μm) laminada sobre un sustrato de níquel. El electrólito de polímero estaba compuesto por poli(óxido de etileno) de masa 5.000.000 y una sal de litio de la bistrifluorsulfonimida  $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$  (en adelante LiTFSI) en las proporciones de oxígeno de las unidades oxietileno/iones de litio de 20:1.

[0093] Los experimentos electroquímicos se han llevado a cabo a 80 °C, temperatura a la cual la conductividad iónica del electrólito es suficiente ( $2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ ).

[0094] La Figura 1 muestra el primer ciclo obtenido mediante voltamperometría lenta, una técnica bien conocida por el experto en la técnica (20 mV.h<sup>-1</sup>) controlada por un ciclador de batería de tipo Macpile® (Biologie™, Claix, Francia), de las muestras preparadas en el ejemplo 1 y 1'.

[0095] El compuesto no carbonoso del ejemplo 1 presenta los picos de oxidorreducción característicos de  $\text{LiFePO}_4$ . 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  $\text{LiFePO}_4$  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.

5

### **Ejemplo 2: Síntesis de $\text{LiFePO}_4$ carbonoso a partir del fosfato de hierro en atmósfera reductora.**

[0096] Se ha preparado  $\text{LiFePO}_4$  carbonoso por reacción reductora de  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  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  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , es decir, 4,2 % con respecto al peso de la mezcla de  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). 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. La estructura de la muestra se ha verificado por difracción de RX y las rayas corresponden a las de la trafilita  $\text{LiFePO}_4$  pura.

10

15

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  $\text{LiFePO}_4$  en ácido clorhídrico 2M.

20

[0097] El material presenta una conductividad electrónica de superficie. Esta última se ha medido siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1'. En estas condiciones, la conductividad eléctrica medida es de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

25

[0098] 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 trafilita  $\text{LiFePO}_4$  ya está formada y no necesita ninguna etapa de reducción.

30

[0099] 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.

### **Ejemplo 2' Comparación del comportamiento electroquímico de la trafilita $\text{LiFePO}_4$ carbonosa preparada en el ejemplo 1 con el de la muestra de trafilita carbonosa sintetizada por otra vía.**

35

[0100] 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''. Por 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.

40

[0101] La Figura 3 presenta el 5.<sup>º</sup> 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.

45

[0102] 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.<sup>º</sup> ciclo y en los dos casos la meseta de descarga es plana y las capacidades implementadas corresponden a 95 % de la capacidad teórica.

50

La evolución de las capacidades intercambiadas 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).

55

### **Ejemplo 3: Control de la cantidad de carbono**

[0103] Se han preparado muestras de trafilita con diferentes contenidos de carbono por reacción de  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  en presencia de una mezcla de  $\text{CO}/\text{CO}_2$  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  $700^\circ\text{C}$ . 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 celulosa añadidas representan 2,4 y 5 % respectivamente del peso de la mezcla. Después del secado, estas muestras se calientan progresivamente ( $6^\circ\text{C}$  por minuto hasta  $700^\circ\text{C}$ ) en un horno tubular bajo barrido de gas reductor ( $\text{CO}/\text{CO}_2$ : 1/1). Se mantiene esta temperatura durante una hora. Se enfría la muestra en 40 minutos, es decir con una velocidad

60

65

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 tratamiento térmico es de aproximadamente 3 horas y media.

5 **[0104]** La estructura de las muestras se ha verificado por difracción de RX y las rayas corresponden en todos los casos a las de la trífilita  $\text{LiFePO}_4$  pura.

**[0105]** Los contenidos de carbono se han determinado mediante análisis elemental. Los resultados, así como las conductividades electrónicas de las muestras, se indican en la siguiente tabla 1.

10

Tabla 1

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

15 **[0106]** En los tres casos, el rendimiento de carbonización (rendimiento (C) de la tabla 1 del acetato de celulosa es próximo a 20 %.

**[0107]** La cantidad de carbono residual influye de forma considerable en la conductividad electrónica. 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 ésta última el compuesto del hierro con una cinética más rápida.

20

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

25

**[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".

30 **[0109]** La Figura 6 presenta el 5.º ciclo obtenido por voltamperometría lenta ( $20 \text{ mV.h}^{-1}$ ) 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); y
- la muestra conteniendo 1,35 % de carbono (líneas gruesas).

35

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

40

Tabla 2

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

45 **[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.

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.

50

**Ejemplo 4 – Contra ejemplo de reducción por carbono**

**[0112]** Se ha preparado  $\text{LiFePO}_4$  para la reacción de  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  en presencia de carbono, bajo atmósfera inerte siguiendo el procedimiento descrito en la solicitud de PCT que lleva el número WO 01/53198.

[0113] El producto estable de la oxidación del carbono es CO<sub>2</sub> por debajo de 710 °C y CO por encima. Además, por encima de 400 °C, CO<sub>2</sub> reacciona sobre el exceso de carbono para formar CO. Esta última reacción está equilibrada y la relación CO/CO<sub>2</sub> depende de la temperatura. Por tanto, es delicado determinar la cantidad de carbono que hay que añadir a la mezcla de FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O et Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Si solo se produce CO<sub>2</sub>, 1/4 de mol de carbono es suficiente para reducir un mol de hierro III en hierro II, y si solo se produce CO, es necesario 1/2 de mol de carbono para la misma reacción.

[0114] Esta síntesis se ha realizado para dos composiciones de mezcla diferentes: Primera mezcla (mezcla 4A), idéntica a la de la patente WO 01/53198

1 mol de FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O  
1/2 mol de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.  
1 mol de C

En el caso de que solo se produjera CO durante la reducción del hierro III, esta estequiometría correspondería a un exceso de carbono de 100 %.

Segunda mezcla (mezcla 4B)

1 mol de FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O  
1/2 mol de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
1/2 mol de C

Mezcla estequiométrica si solo se produce CO durante la reducción del hierro.

El procedimiento de síntesis seguido es el propuesto en el documento WO 01153198: las mezclas se han triturado en el isopropanol y después se han secado. El polvo se prensa entonces en forma de pastilla. Estas últimas se colocan en un horno tubular bajo barrido de argón. La temperatura del horno se lleva progresivamente a 750 °C con una velocidad de calor de 2°C por minuto. La muestra se mantiene a 750°C durante 8 horas según el documento WO 01/53198 antes de refrigerarse a 2°C por minuto hasta una temperatura ambiente. Durante todo el tratamiento térmico, el precinto del horno se barre por una corriente de argón. La duración total de este tratamiento térmico es de 20 horas. Las pastillas se pulverizan a continuación. Los análisis elementales que muestran que las dos muestras contienen carbono se reportan en la tabla 3 siguiente:

Tabla 3

	Carbono inicial (Mol)	Carbono final % muestra	Carbono Residual (Mol)	Carbono consumido Mol
Muestra A	1	5,87	0,82	0,18
Muestra B	0,5	1,7	0,23	0,27

[0115] La síntesis B muestra que solamente aproximadamente 1/4 de mol de carbono por transformación en CO<sub>2</sub> se ha consumido para reducir un mol de hierro III en hierro II, aunque la temperatura final sea superior a 710 °C. Lo que confirma la dificultad de controlar la estequiometría por este modo de reducción.

Durante la síntesis de la muestra A realizada según la enseñanza del documento WO 01/53198, la cantidad de carbono consumido es insuficiente para que la reacción de reducción del hierro III en hierro II se haya completado. Aumentando la cantidad de carbono, se disminuye la probabilidad de tener los puntos de contactos triples entre fosfato de hierro, carbonato de litio y carbono necesario para la formación de LiFePO<sub>4</sub>.

Durante esta síntesis, el rendimiento máximo de formación de LiFePO<sub>4</sub> es del 80 %. Teniendo en cuenta el carbono residual presente, la pureza de la muestra A es de aproximadamente el 75 %. Esta consideración corrobora la actividad electroquímica mediocre del 70 % obtenido según la enseñanza del documento WO 01/53198.

#### Ejemplo 4' - Comportamiento electroquímico de la muestra B sintetizada en el ejemplo 4

[0116] El material 4B preparado en el ejemplo 4 se ha probado en las pilas de botón del tipo CR 2032 descritas en el ejemplo 1". La figura 7 presenta el primer (líneas de puntos) y el 10.º (líneas continuas) ciclo obtenido por voltametría lenta (20 mV·h<sup>-1</sup>) controlada por un ciclador de batería de tipo Macpile®. La Figura 8 ilustra la evolución de la capacidad de la batería con el ciclado.

Estas dos figuras muestran un deterioro rápido del comportamiento electroquímico de la muestra. Las cinéticas son más lentas desde el 10º ciclo. Además, después de 10 ciclos, la batería ha perdido el 23 % de su capacidad inicial. Este comportamiento se observa en general para muestras de  $\text{LiFePO}_4$  no recubierto de carbono. El carbono residual, dispersado en el material, no tiene el mismo efecto benéfico que el carbono que reviste los granos de  $\text{LiFePO}_4$  y que procede de la descomposición de una sustancia orgánica.

#### Ejemplo 5: Reducción por las sustancias producidas durante la descomposición de una sustancia orgánica.

##### Reducción por el acetato de celulosa (39,7 % de peso de agrupaciones de acetilo)

[0117] En una primera etapa, las cantidades estequiométricas de los dos compuestos  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  así como el acetato de celulosa se trituran juntos en la acetona. La cantidad de acetona de celulosa añadida representa el 5 % del peso de la mezcla inicial.

[0118] Por ejemplo:

$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 186,85 g  
 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ : 36,94 g  
 Acetato de celulosa 11,19 g

[0119] Después del secado, la mezcla se coloca en un horno tubular bajo barrido de argón UHP (ultra High Purity); este gas circula además a través de un depósito de oxígeno cuyo contenido residual es  $< 1\text{vpm}$ ). El horno se calienta progresivamente a  $6^\circ\text{C}$  por minuto hasta  $200^\circ\text{C}$ . Esta temperatura se mantiene 20 minutos para deshidratar el fosfato de hierro. La temperatura se aumenta con la misma velocidad de calentamiento hasta  $400^\circ\text{C}$ . Esta temperatura se mantiene 20 minutos para descomponer el acetato de celulosa y el carbonato de litio. Después de una tercera rampa de  $6^\circ\text{C}$  por minuto hasta  $700^\circ\text{C}$ , donde la muestra se mantiene una hora para obtener una mejor cristalinidad, la muestra se enfría progresivamente. Durante todo el tratamiento térmico e igualmente ahí comprendido durante el descenso de temperatura, se mantiene el flujo de gas inerte.

[0120] La estructura de las muestras se ha verificado por difracción RX y las rayas corresponden en todos los casos a las de la trafilita de  $\text{LiFePO}_4$  pura. El análisis elemental muestra que la muestra contiene 0,74 % de carbono (0,098 de mol de carbono por mol de  $\text{LiFePO}_4$ ).

[0121] La conductividad electrónica medida como se describe en el ejemplo 1' es de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

[0122] El rendimiento de carbonización del acetato de celulosa dado en la literatura es del 24 %. A partir de los 11,19 g de acetato de celulosa, se deben obtener 2,68 g, es decir, 0,22 mol de carbono. Al final de la reacción quedan 0,098 moles de carbono. La cantidad de carbono consumida no es suficiente para explicar la reducción del hierro III en hierro II para el carbono.

[0123] Para explicar la reducción del hierro III en hierro II, hay que tener en cuenta la intervención de una fase gaseosa local reductora procedente de la descomposición del acetato de celulosa.

El acetato de celulosa puede escribirse como  $\text{C}_6\text{H}_{10-x}\text{O}_5(\text{CH}_3\text{CO})_x$ ; con 39,7 % en peso de agrupaciones de acetilo, el cálculo da  $x = 2,44$ , la fórmula de este producto es por tanto  $\text{C}_6\text{H}_{7.56}\text{O}_5(\text{CH}_3\text{CO})_{2.44}$  con una masa molar media de 265. El acetato de celulosa que es un hidrato de carbono cuyo poder reductor puede calcularse teniendo en cuenta solo el número de átomos de carbono total, es decir, 10,88 en el producto utilizado. Con un poder reductor de 4 electrones por mol de carbono.

Inicialmente, la mezcla contiene  $4.2 \cdot 10^{-2}$  de mol de acetato de celulosa, es decir, 0,459 de mol de carbono. El producto final contiene  $9.8 \cdot 10^{-2}$  de mol de carbono. Se han consumido 0,36 de mol de carbono, lo que es suficiente para explicar la síntesis de  $\text{LiFePO}_4$  en estas condiciones.

#### Ejemplo 5': comportamiento electroquímico de la muestra de trafilita carbonosa preparada en el ejemplo 5.

[0124] El material preparado en el ejemplo 5 se ha probado en las pilas de botón del tipo CR 2032 descritas en el ejemplo 1".

La figura 9 presenta el ciclo 1 y 10 obtenido por voltametría lenta ( $20 \text{ mV} \cdot \text{h}^{-1}$ ) controlada por un ciclador de batería de tipo Macpile®. Los dos ciclos se superponen, lo que indica una buena ciclabilidad. La capacidad inicial de esta muestra es del 92 % de la capacidad teórica. Esta capacidad se mantiene en el ciclo. Aunque conduzca a muestras de  $\text{LiFePO}_4$  eficientes, la síntesis enseñada en el ejemplo 5 es relativamente restrictiva a pesar de su simplicidad al nivel del laboratorio. De hecho, solo el acetato de celulosa y, al final de la síntesis, el carbono residual pueden neutralizar la atmósfera. Por tanto, es primordial trabajar con gases neutros purificados de cualquier rastro de agua y de oxígeno, lo que es difícil de practicar al nivel industrial. Una variación de la pureza de los gases o una falta de estanqueidad del horno se traducirá en la obtención de un producto oxidado.

**Ejemplo 6: Preparación de un fosfosulfato de hierro de estructura Nasicon:**

[0125] En un frasco de polipropileno de 500 ml se añaden 9,4 g de fosfato de hierro trivalente de  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 7 g de sulfato de hierro trivalente de 4,4 g de oxalato complejo de amonio y de titanio  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ , 6,2 g de sulfato de amonio y 8,9 g de acetato de litio, 1,7 g de sucrosa y 250 ml de metiletilcetona. La mezcla se pone a triturar en rollos de caucho en presencia de cilindros de aluminio ( $\Phi = 10$  mm,  $H = 10$  mm) durante 48 horas. La suspensión se pone a secar y el polvo se vuelve a triturar en un mortero. El polvo obtenido se trata a  $400^\circ$  bajo aire durante 2 horas. Tras el enfriamiento, el residuo de calcinación se trata a  $670^\circ\text{C}$  durante una hora en un horno tubular bajo atmósfera de amoniaco en argón (5 %), siendo la subida de temperatura de  $5^\circ\text{C}$  por minuto. El barrido de gas se mantiene durante el enfriamiento.

El producto gris-negro obtenido tiene como fórmula  $\text{Li}_{1,35}\text{Fe}_{0,85}\text{Ti}_{0,15}\text{SP}_{0,05}\text{O}_6$  y contiene 1,3 % de carbono conductor. El material probado como electrodo en las condiciones del ejemplo 1' tiene una capacidad de 115 mAh en el intervalo de voltaje 3,6 - 2,5 V.

**Ejemplo 7: - Síntesis a partir de un fosfato de hierro no comercial preparado a partir de hierro metálico**

[0126] En este ejemplo, se ha sintetizado  $\text{LiFePO}_4$  carbonoso partiendo de un fosfato de hierro no comercial y obtenido por la acción del ácido fosfórico en el hierro metálico. El polvo de hierro (325 mallas) se ha mezclado en la cantidad estequiométrica de una solución acuosa preparada a partir de una solución comercial de ácido fosfórico del 85 %. La mezcla se ha mantenido bajo agitación una noche a temperatura ambiente. Una inmersión de oxígeno permite oxidar el hierro II que pasa en solución en hierro III que se precipita con el ion de fosfato. Después de una noche, la solución ya no contiene hierro metálico, sino un polvo ligeramente gris. Siendo las soluciones de hierro II muy sensibles a la oxidación, la mayoría del hierro se encuentra en el estado de oxidación III. En algunos casos, tras la disolución del hierro metálico bajo inmersión de oxígeno, se ha realizado una oxidación suplementaria por el peróxido de hidrógeno para asegurar que todo el hierro está en el estado de oxidación III. El polvo en solución es en este caso ligeramente amarillo debido a rastros de peróxido complejos.

[0127] La cantidad de litio estequiométrica calculada a partir de la cantidad de hierro metálica inicial se ha añadido en forma de carbonato de litio, así como la fuente de carbono (alcohol polivinílico hidrolizado al 87 % : 20 % en peso en relación con el peso de hierro inicial), directamente en la mezcla de solución + polvo. La trituration se realiza en este medio. Tras la evaporación de la solución acuosa, las mezclas se han sometido al tratamiento térmico descrito en el ejemplo 2.

[0128] Los productos obtenidos contienen 1,1 % de carbono (determinado por análisis elemental). Su conductividad electrónica medida como se describe en el ejemplo 1' es de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ . Su comportamiento electroquímico corresponde a  $\text{LiFePO}_4$  carbonoso. El 90 % de la capacidad teórica se intercambia de manera reversible durante el ciclado.

**Ejemplo 8: - Síntesis a partir de un fosfato de hierro no comercial preparado a partir de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$** 

[0129] En este ejemplo, se ha sintetizado  $\text{LiFePO}_4$  carbonoso partiendo de un fosfato de hierro no comercial y obtenido por la acción del ácido fosfórico en el óxido de hierro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . El polvo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (<5 micras) se ha mezclado en la cantidad estequiométrica de una solución acuosa preparada a partir de una solución comercial de ácido fosfórico del 85 %. La mezcla se ha mantenido bajo agitación una noche en el reflujo. Tras una noche, la mezcla contiene un polvo rosa pálido. Como previamente, la cantidad requerida de carbonato de litio, así como la fuente de carbono (alcohol polivinílico hidrolizado al 87 % : 15 % en peso con respecto al peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  inicial), se ha añadido directamente a la solución que contiene el polvo de fosfato de hierro sintetizado. Tras el barrido, la solución acuosa se evapora. La mezcla se seca antes de someterse al tratamiento térmico descrito en el ejemplo 2.

Los productos obtenidos contienen 0,7 % de carbono (determinado por análisis elemental). Su conductividad electrónica medida como se describe en el ejemplo 1' es de  $2 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ . Su comportamiento electroquímico corresponde a  $\text{LiFePO}_4$  carbonoso. El 85% de la capacidad teórica se intercambia de manera reversible durante el ciclado.

**Ejemplo 9: Síntesis de  $\text{LiFePO}_4$  carbonoso a partir del óxido de hierro  $\text{FeOOH}$** 

[0130] Se ha sintetizado  $\text{LiFePO}_4$  carbonoso por descomposición térmica de  $\text{FeOOH}$  (catalyst grade, 30 a 50 mallas) y  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  en presencia de hidrógeno (8% en el argón). En un primer tiempo, las cantidades estequiométricas de los dos componentes, así como la fuente de carbono (sucrosa, 15 % en peso en relación con el peso de  $\text{FeOOH}$  inicial) se trituran juntas en el isopropanol. El disolvente se evapora y la mezcla se somete al tratamiento térmico descrito en el ejemplo 2.

La muestra resultante contiene el 0,8 % de carbono. Su conductividad electrónica medida como se describe en el ejemplo 1' es de  $6 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ . Su comportamiento electroquímico corresponde a  $\text{LiFePO}_4$  carbonoso. El 92% de la capacidad teórica se intercambia de forma reversible durante el ciclado.

**Ejemplo 10: - preparación de  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$  en atmósfera reductora.**

5 **[0131]** Se ha preparado  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$  mezclando las cantidades estequiométricas de  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . 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  $\text{CO}/\text{CO}_2$  1/1 siguiendo el protocolo descrito en el ejemplo 3. El compuesto final contiene 0,8 % de carbono. Su conductividad electrónica es de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

**Ejemplo 10': - rendimientos de una batería que contiene la muestra preparada en el ejemplo 10**

15 **[0132]** El comportamiento electroquímico de la muestra  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$  se ha evaluado a temperatura ambiente en batería de litio que contiene un electrólito líquido.

20 Los cátodos están formados por una mezcla de materia activa, negro de carbono y un agente aglutinante (PVDF en solución en *N*-metil pirolidona) 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 cm<sup>2</sup> 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 electrólito que contiene  $\text{LiClO}_4$  1 M en una mezcla de EC : DMC 1:1. El ánodo está formado por litio. Se realizan las pruebas a temperatura ambiente.

25 **[0134]** La Figura 8 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 impuestos corresponden a C/24 (la batería se carga en 24 horas y luego se descarga durante el mismo tiempo).

30 La curva de descarga tiene dos mesetas: la primera hacia 4 V corresponde a la reducción del Manganese III a manganese 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<sup>-1</sup>, lo que corresponde a 92 % de la capacidad teórica.

**[0135]** La reducción se efectúa en presencia de hidrógeno (8% en argón).

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de síntesis de compuestos de fórmula  $\text{Li}_x \text{M}_{1-y} \text{M}'_y (\text{XO}_4)_n$  en la que  $x$ ,  $y$  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 fila de la tabla periódica,  $M'$  es un elemento de valencia fija seleccionado entre  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  o una combinación de estos mismos elementos y  $X$  se selecciona entre  $\text{S}$ ,  $\text{P}$  y  $\text{Si}$ , mediante la puesta en equilibrio en las proporciones requeridas de una mezcla que comprende al menos:
- 10 a) una fuente de  $M$ , una parte al menos del o de los dichos metales de transición que componen  $M$  estando en un estado de oxidación superior al del metal en el compuesto final  $\text{Li}_x \text{M}_{1-y} \text{M}'_y (\text{XO}_4)_n$ ;  
 b) una fuente de un elemento  $M'$ ;  
 c) un compuesto fuente de litio; y  
 d) un compuesto fuente de  $X$ ,
- 15 pudiéndose introducir las fuentes de los elementos  $M$ ,  $M'$ ,  $\text{Li}$  y  $X$ , total o parcialmente, en forma de compuestos que comprenden más de un elemento fuente, y realizándose la síntesis por reacción y puesta en equilibrio de la mezcla íntima y/u homogénea en las proporciones requeridas de los precursores a) a d), y por reducción para llevar al o a los metales de transición al grado de valencia deseado.
- 20 2. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 1, en el que la reducción de la mezcla de los precursores a) a d) se realiza con una atmósfera gaseosa reductora.
- 25 3. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 1 o 2, en el que la fuente de  $M$  es igualmente una fuente de  $X$  y/o la fuente de  $M'$  igualmente es una fuente de  $X$  y/o la fuente de litio es igualmente una fuente de  $X$  y/o la fuente  $X$  es igualmente una fuente de litio.
- 30 4. Procedimiento de síntesis según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la puesta en equilibrio de la mezcla de precursores a) a d) se realiza en forma de mezcla íntima y/u homogénea.
- 35 5. Procedimiento de síntesis según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el o los metales de transición se elige(n) al menos en parte en el grupo constituido por el hierro, el manganeso, el cobalto y el níquel, seleccionándose el complemento de los metales de transición en el grupo constituido por el vanadio, el titanio, el cromo y el cobre.
- 40 6. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 5, en el que el elemento  $M$  en el compuesto fuente de  $M$  está en un estado de oxidación de 3 a 7.
- 45 7. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 5, en el 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 nitrato de hierro trivalente, el sulfato de hierro trivalente, el hidroxifosfato de hierro y litio, el sulfato o el nitrato de hierro trivalente, o una mezcla de los mismos.
- 50 8. Procedimiento de síntesis según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el compuesto fuente de litio se selecciona del grupo constituido por el óxido o el hidróxido de litio, el carbonato de litio, el fosfato neutro  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , el fosfato ácido  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ , el orto, el meta o los polisilicatos de litio, el sulfato de litio, el oxalato de litio y el acetato de litio, o una mezcla de los mismos.
- 55 9. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 8, en el que el compuesto fuente de litio es el carbonato de litio de fórmula  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .
- 60 10. Procedimiento de síntesis según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la fuente de  $X$  se selecciona en el grupo constituido por el ácido sulfúrico, el sulfato de litio, el ácido fosfórico y sus ésteres, el fosfato neutro  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  o el fosfato ácido  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ , los fosfatos de mono- o di-amonio, el fosfato de hierro trivalente, el fosfato de manganeso y de amonio ( $\text{NH}_4\text{MnPO}_4$ ), la sílice, los silicatos de litio, los alcoxisilanos y sus productos de hidrólisis parcial y las mezclas de los mismos.
- 65 11. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 10, en el que el compuesto precursor de  $X$  es el fosfato de hierro, preferentemente el fosfato de hierro (III), anhidro o hidratado.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que al menos uno de los derivados del litio obtenidos tiene la fórmula  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiFe}_{1-s}\text{Mn}_s\text{PO}_4$  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  $0 \leq x \leq 0,9$ ,  $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_{1-s}\text{Mn}_s\text{P}_{1-z}\text{Si}_z\text{O}$  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  $0 \leq q \leq 0,3$ , y con  $\text{Li}_{1+r}\text{Fe}_{1-s}\text{Mn}_s(\text{S}_{1-r}\text{P}_r\text{O}_4)_{1,5}$  y con  $0 \leq r \leq 1,5$ .

13. Procedimiento de síntesis según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que los compuestos de fórmula  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$  tienen una estructura de olivina o Nasicon, que incluye la forma monoclinica.
- 5 14. Procedimiento de síntesis según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la reducción se obtiene por la acción de una atmósfera reductora seleccionada para poder reducir el estado de oxidación del ion metálico M al nivel requerido para la constitución del compuesto sin reducirlo en cambio en el estado metálico neutro.
- 10 15. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 14, en el que la atmósfera reductora contiene hidrógeno o un gas capaz de generar el hidrógeno en las condiciones de la síntesis, amoníaco o una sustancia capaz de generar amoníaco en las condiciones de la síntesis o del monóxido de carbono, utilizándose estos gases puros o en mezclas y pudiéndose utilizar igualmente en presencia de vapor de agua y/o en presencia de dióxido de carbono y/o en presencia de un gas neutro.
- 15 16. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 15, en el que la atmósfera reductora está constituida por una mezcla de  $\text{CO}/\text{CO}_2$  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 menor o igual que la determinada por el metal de transición en el 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 mayor que la correspondiente a la reducción de uno cualquiera de los elementos de transición presentes 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 reactiva, independientemente del tiempo de reacción de la síntesis.
- 20 17. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 15, en el que la atmósfera reductora está constituida por una mezcla de  $\text{CO}/\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  o su mezcla, generando una presión de equilibrio de oxígeno menor o igual que la determinada por uno de los metales de transición presentes en  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ , pudiendo llevar eventualmente a la reducción de al menos este elemento de transición en el estado metálico, la obtención del compuesto  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ , realizándose mediante el control de la temperatura y del tiempo de contacto con la fase gaseosa, estando comprendida la temperatura de síntesis preferentemente entre 200 y 1200 °C, más preferentemente aún entre 500 y 800 °C, y estando comprendido preferentemente el tiempo de contacto de la mezcla reactiva con la fase gaseosa entre 2 minutos y 5 horas y más preferentemente aún entre 10 y 60 minutos.
- 25 30 18. Procedimiento según la reivindicación 16 o 17, en el que la atmósfera gaseosa reductora se obtiene por descomposición al vacío o en una atmósfera inerte, de un compuesto orgánico o 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 que pueden efectuar la reducción que lleva a la formación del compuesto  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ .
- 35 40 19. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 16 o 17, en el que la atmósfera gaseosa reductora se obtiene, por oxidación parcial por oxígeno o por aire, de un hidrocarburo y/o carbono denominado carbono sacrificial, eventualmente en presencia de vapor de agua, a una temperatura comprendida entre 400 y 1200 C permitiendo la formación de monóxido de carbono o de hidrógeno o una mezcla de monóxido de carbono y de hidrógeno.
- 45 50 20. Procedimiento de síntesis según con la reivindicación 19, en el que el carbono sacrificial se selecciona en el grupo constituido por el grafito natural o artificial, el negro de carbón o el negro de acetileno y los coques, particularmente los coques de petróleo, estando el carbón sacrificial en forma de partículas de un tamaño preferentemente inferior a 15 micrómetros.
- 55 21. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 18 o 19, en el que la cantidad de carbono sacrificial es inferior o sustancialmente igual a la cantidad requerida para reducir la mezcla reactiva sin dejar carbono sacrificial residual, esta cantidad es preferentemente un átomo de carbono para combinarse con un átomo de oxígeno a temperaturas superiores a 750 °C y es preferentemente de un átomo para combinarse con 2 átomos de oxígeno para temperaturas inferiores a 750 °C.
- 60 22. Procedimiento de síntesis según la reivindicación 18 o 19, en el que la cantidad de carbono sacrificial es igual, mol por mol, a la mitad de la cantidad de oxígeno necesaria para retirar de la mezcla de compuestos precursores para obtener el material  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$  por reducción, cuando la reacción se realiza por debajo de 710 C e igual, mol por mol a esta cantidad, cuando la reacción se realiza por debajo de esta temperatura.
- 65 23. Procedimiento de síntesis de un material constituido por partículas, comprendiendo dichas partículas un núcleo y un revestimiento y/o estando conectadas entre sí por un puente, comprendiendo dicho núcleo al menos un compuesto de fórmula  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ , en la que 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 fila de la tabla periódica, M es un elemento de valencia fija seleccionado entre  $\text{Mg}^{2+}$ ,

Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup> y X se selecciona entre S, P y Si, estando dicho revestimiento constituido por carbono que conecta al menos dos partículas entre sí, y estando dicho puente constituido por carbono que conecta al menos dos partículas entre sí, comprendiendo dicho procedimiento la puesta en equilibrio en las proporciones requeridas de una mezcla íntima y/u homogénea que comprende al menos:

- a) una fuente de M, una parte al menos del o de los dichos metales de transición que componen M estando en un estado de oxidación superior al del metal en el compuesto final  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ ;
- b) una fuente de un elemento M';
- c) un compuesto fuente de litio; y
- d) un compuesto fuente de X;

pudiéndose introducir las fuentes de los elementos M, M', Li y X, total o parcialmente, en forma de compuestos que comprenden más de un elemento fuente, y realizándose la síntesis mediante la reacción y la puesta en equilibrio de la mezcla en las proporciones requeridas de los precursores a) a d), con una atmósfera gaseosa reductora, para llevar el o los metales de transición al grado de valencia deseado, realizándose la síntesis en presencia de una fuente de carbono llamada carbono conductor, llevando la síntesis, por tanto, por una etapa de pirólisis del compuesto fuente del carbono, después o, simultáneamente a las etapas de preparación de la mezcla de los precursores y de reducción de la mezcla obtenida, a dicho material.

**24.** Procedimiento de síntesis según la reivindicación 23, en el que el carbono presente en el material en forma de revestimiento o de puente es estrechamente adherente a las partículas del material y confiere a este último una conductividad electrónica superior a la del material constituido por las partículas correspondientes no revestidas.

**25.** Procedimiento según la reivindicación 23 o 24, **caracterizado por que** la adición de carbono conductor se efectúa posteriormente a la síntesis de  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ .

**26.** Procedimiento según la reivindicación 23, **caracterizado por que** la adición de carbono conductor se efectúa simultáneamente a la síntesis de  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ .

**27.** Procedimiento de síntesis según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 26, en el que los parámetros reactivos se eligen, en particular la cinética de la reducción por la fase gaseosa, para que el carbono conductor no participe de una manera significativa en el proceso de reducción.

**28.** Procedimiento de síntesis según la reivindicación 27, en el que los parámetros reactivos tales como el flujo y la composición de la fase gaseosa, la temperatura y el tiempo de contacto se eligen para que el carbono conductor no participe de una manera significativa en el proceso de reducción, es decir, que el proceso de reducción es el hecho de la fase gaseosa, y en particular para que la temperatura reactiva sea preferentemente inferior a 900 °C, y el tiempo de reacción inferior a 5 horas, de una manera aún más privilegiada para que la temperatura reactiva esté por debajo de 800 °C y/o para tiempos inferiores a 1 hora.

**29.** Procedimiento de síntesis según la reivindicación 1 o 23, en el que el valor de x en  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$  se elige para garantizar un control termodinámico y/o una cinética rápida de la reducción, permitiendo seleccionar atmósferas reductoras gaseosas fácilmente accesibles por una simple mezcla de gas o por reformado de moléculas orgánicas simples.

**30.** Procedimiento de síntesis según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 29, en el que la sustancia orgánica fuente de carbono conductor se selecciona de forma que las partículas del material obtenido después de la etapa de pirólisis tengan sustancialmente la forma y la distribución granulométrica de los precursores de la reacción de síntesis.

**31.** Procedimiento de síntesis según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 30, en el que la sustancia orgánica fuente de carbono conductor se selecciona en el grupo constituido por los polímeros y los oligómeros que contienen un esqueleto carbonoso, los hidratos de carbono simples o polímeros y los hidrocarburos aromáticos.

**32.** Procedimiento de síntesis según la reivindicación 31, en el que la sustancia orgánica fuente de carbono conductor se elige para dejar un depósito de carbono conductor en la superficie, es decir, revestimiento de las partículas sólidas constitutivas del material y/o, entre estas partículas sólidas, puentes de carbono es decir puente, durante la pirólisis.

**33.** Procedimiento de síntesis según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 32, en el 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 contribuyen, además del depósito de carbono, a crear localmente la atmósfera reductora requerida para la síntesis del material  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ .

- 5     **34.**     Procedimiento de síntesis según la reivindicación 32 o 33, en el que la sustancia orgánica fuente de carbono conductor es al menos uno de los compuestos del grupo constituido por el polietileno, el polipropileno, la glucosa, la fructosa, la sucrosa, la xilosa, la sorbosa, el almidón, la celulosa y sus esteres, los polímeros de bloque etileno y de óxido de etileno y los polímeros del alcohol furfúrico.
- 10    **35.**     Procedimiento de síntesis según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 34, en el que la fuente de carbono conductor se añade al principio o durante la etapa de mezcla de los precursores de la reacción a) a d) como se define en la reivindicación. 1.
- 15    **36.**     Procedimiento de síntesis según la reivindicación 35, en el que el contenido en sustancia fuente de carbono conductor, presente en el medio reactivo sometido a reducción se elige para que el contenido de carbono conductor en el medio reactivo sea preferentemente, límites incluidos, entre 0,1 y 25 %.
- 20    **37.**     Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 36, en el que 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 se realiza mediante calentamiento a partir de la temperatura ordinaria hasta una temperatura entre 500 y 1100 C.
- 25    **38.**     Procedimiento de síntesis según la reivindicación 37, en el que la temperatura máxima alcanzada está comprendida entre 500 y 800 °C.
- 30    **39.**     Procedimiento de síntesis según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 38, en el que la temperatura y la duración de la síntesis se eligen 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 en 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 lleva una reducción del o de los elementos de transición en el estado metálico o una oxidación del carbono resultante de la pirólisis de la sustancia orgánica.
- 35    **40.**     Procedimiento de síntesis según la reivindicación 39, en el que el compuesto  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$  es  $\text{LiMPO}_4$  y en el que el índice de carbono conductor después de la pirólisis está comprendido entre 0,1 y 10 % en masa con respecto a la masa del compuesto  $\text{LiMPO}_4$ .
- 40    **41.**     Procedimiento de síntesis según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 40, en el que el compuesto fuente de carbono es fácilmente dispersable durante el tratamiento utilizado para garantizar una mezcla íntima de los precursores a) a d) por agitación y/o por trituración mecánica y/o por homogeneización ultrasónica, en presencia o no de un líquido, o por atomización ("spray-drying") de una solución de uno o varios precursores y/o una suspensión y/o una emulsión.
- 45    **42.**     Procedimiento de síntesis según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 41, que comprende las dos etapas:  
           i) de trituración íntima seca o en un disolvente de los componentes fuente, incluyendo del carbono conductor, y secado, si es necesario; y  
           ii) de tratamiento térmico mediante barrido de una atmósfera reductora controlada.
- 50    **43.**     Procedimiento de síntesis según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 42, **caracterizado por que** el material obtenido posee una conductividad, medida en una muestra de polvo compactado a  $100 \text{ Kg.cm}^{-2}$ , que es superior a  $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ .
- 55    **44.**     Procedimiento de síntesis según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, en el que el compuesto obtenido tiene la fórmula  $\text{LiFePO}_4$ .
- 60    **45.**     Procedimiento de síntesis según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 44, en el que el núcleo de las partículas del material obtenido es al menos 95 % constituido de un compuesto de fórmula  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$  (preferentemente de fórmula  $\text{LiFePO}_4$ ) y el contenido de carbono conductor del recubrimiento y/o del puente, en el material obtenido, está preferentemente, límites incluidos, entre 0,2 y 5 %, con respecto a la masa de material obtenido durante la síntesis.
- 65    **46.**     Procedimiento de síntesis según la reivindicación 44 o 45, en el que el compuesto fuente de hierro se selecciona al menos parcialmente en el grupo constituido por los fosfatos de hierro, los oxi- o hidroxifosfatos de hierro, los óxidos de hierro, los oxi- o hidroxifosfatos de hierro y los óxidos de hierro y de litio, en los que al menos una parte del hierro está en estado de oxidación III, así como las mezclas de los mismos.

47. Procedimiento de síntesis según una cualquiera de las reivindicaciones 44 a 46, en el que el compuesto fuente de litio es el fosfato de litio, el dihidrogenofosfato de litio, el carbonato de litio, el acetato de litio o el hidróxido de litio, así como las mezclas de éstos últimos.
- 5 48. Procedimiento de síntesis según una cualquiera de las reivindicaciones 44 a 47, en el que el compuesto fuente de fósforo es un fosfato de amonio, ácido orto-, meta- o piro-fosfórico, o pentóxido de fósforo.
49. Procedimiento de síntesis según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 48, en el que la etapa de reducción se realiza en el reactor que sirve o ha servido para la preparación de la mezcla de los precursores o en un reactor diferente.
- 10
50. Material en forma de partículas que comprende un núcleo y un revestimiento de carbono alrededor del núcleo y/o un puente de carbono entre las partículas, comprendiendo dicho núcleo un compuesto de fórmula  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ , en la que 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 fila de la tabla periódica, M' es un elemento de valencia fija seleccionado entre  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y X se selecciona entre S, P y Si, teniendo dicho material una conductividad medida en una muestra de polvo compactada a una presión de  $3000 \text{ Kg.cm}^{-2}$ , que es superior a  $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ .
- 15
51. Material que se puede obtener mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 49, que comprende un núcleo y un revestimiento y/o un puente, presentando dicho material un contenido total de carbono comprendido entre 0,1 y 0,2%, límites incluidos, y preferentemente que es superior a 0,1 % de la masa total del material.
- 20
52. Material en forma de partículas según la reivindicación 50, que comprende un núcleo y un revestimiento de carbono alrededor de un núcleo y/o un puente de carbono entre las partículas, comprendiendo dicho núcleo al menos un compuesto de fórmula  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y(\text{XO}_4)_n$ , en el que 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 fila de la tabla periódica, M' es un elemento de valencia fija seleccionado entre  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y X se elige entre S, P y Si, teniendo dicho material una conductividad medida en una muestra de polvo compactado a una presión de  $3000 \text{ Kg.cm}^{-2}$  preferentemente de  $7350 \text{ Kg.cm}^{-2}$ , que es superior a  $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$  y que tiene un contenido total de carbono superior al 0,3 % de la masa total del material.
- 25
- 30
53. Celda electroquímica que comprende al menos dos electrodos y al menos un electrolito, **caracterizada por que** al menos uno de sus electrodos comprende al menos un material según una cualquiera de las reivindicaciones 50 a 52. es decir
- 35
54. Celda según la reivindicación 53, **caracterizada por que** el electrolito es un polímero, solvatante o no, opcionalmente plastificado o gelificado por un líquido polar que contiene en solución una o varias sales metálicas.
- 40
55. Celda según la reivindicación 53, **caracterizada por que** el electrolito es un líquido polar inmovilizado en un separador microporoso y que contiene en solución una o varias sales metálicas.
- 45
56. Celda según la reivindicación 55, en la que al menos una de las sales metálicas es una sal de litio.
57. Celda según una cualquiera de las reivindicaciones 53 a 56, **caracterizada por que** al menos uno de los electrodos negativos es litio metálico, una aleación de litio, especialmente con aluminio, antimonio, zinc, estaño, eventualmente en mezcla nanométrica con óxido de litio, o un compuesto de inserción del carbono, en particular grafito, un nitruro doble de litio y hierro, cobalto o manganeso, un titanato de litio de fórmula  $\text{Li}_x\text{Ti}_{(5+3y)}\text{O}_4$ , con  $1 \leq x \leq (11-3y)/4$  y con  $0 \leq y \leq 1$ .
- 50
58. Celda según una cualquiera de las reivindicaciones 53 a 57, **caracterizada por que** al menos uno de los electrodos positivos contiene uno de los productos que pueden obtenerse mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 49, utilizado solo o en mezcla con un óxido doble de cobalto y el litio, o 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  $0,05 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y, z \text{ y } r \leq 0,3$ , o con un óxido complejo de fórmula  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z-q-r}\text{Co}_y\text{Mg}_z\text{Al}_r\text{O}_{2-q}\text{F}$  con  $0,05 \leq x \leq 1$  y  $0 \leq y, z, r, q \leq 0,3$ .
- 55
59. Celda según una cualquiera de las reivindicaciones 53 a 58, **caracterizada por que** el polímero utilizado para unir los electrodos o como electrolitos es un poliéter, un poliéster, un polímero basado en las unidades de metacrilato de metilo, un polímero basado en acrilonitrilo y/o un fluoruro de vinilideno, o una mezcla de éstos últimos.
- 60
60. Celda según una cualquiera de las reivindicaciones 53 a 59, **caracterizada por que** la celda comprende un disolvente no protogénico que comprende preferentemente carbonato de etileno o de propileno, un carbonato de alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, la  $\gamma$ -butirolactona, una tetraalquilosulfamida,  $\alpha$ - $\omega$  dialquiléter
- 65

de un mono-, di-, tri-, tetra-, oligo- o etilenglicol de peso molecular inferior o igual a 5000 así como las mezclas de los disolventes mencionados anteriormente.

- 5      **61.**      Celda según una cualquiera de las reivindicaciones 53 a 60, **caracterizada por que** funciona como un generador primario o secundario, como un supercondensador o como un sistema de modulación de la luz.
- 10      **62.**      Celda electroquímica según una cualquiera de las reivindicaciones 53 a 61, **caracterizada por que** funciona como supercondensador, **caracterizada por que** el material del electrodo positivo es un material según las reivindicaciones 50 a 52, y el electrodo negativo un carbono de superficie específica mayor que  $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  en forma de polvo, fibra o compuesto mesoporoso de tipo compuesto carbono-carbono.
- 15      **63.**      Celda electroquímica según una cualquiera de las reivindicaciones 53 a 62, **caracterizada por que** funciona como un sistema de modulación de la luz y **por que** el contraelectrodo ópticamente inactivo es un material según las reivindicaciones 50 a 52 expandido en una capa fina sobre un soporte conductor transparente, de tipo de vidrio o polímero cubierto con un óxido de estaño dopado de fórmula  $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$  o  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  o un óxido de indio dopado de fórmula  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ .

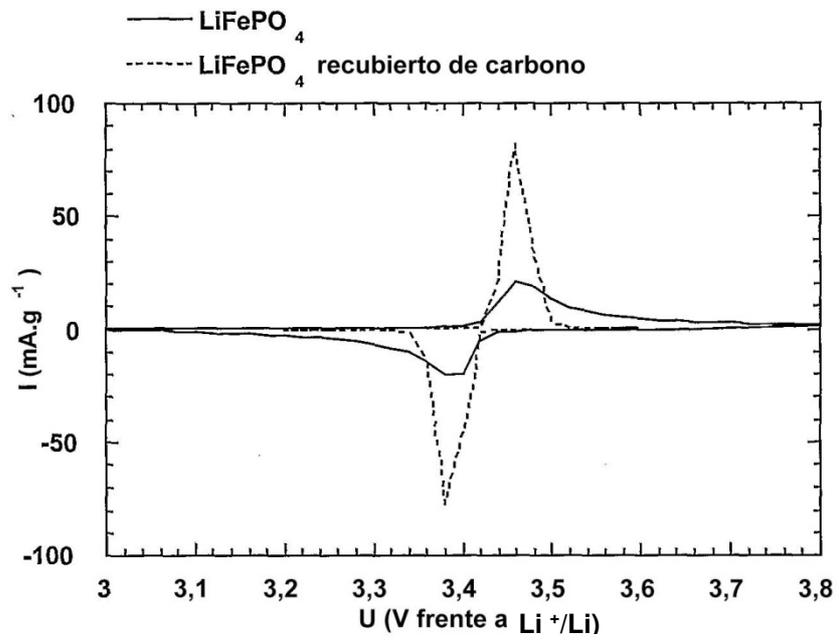
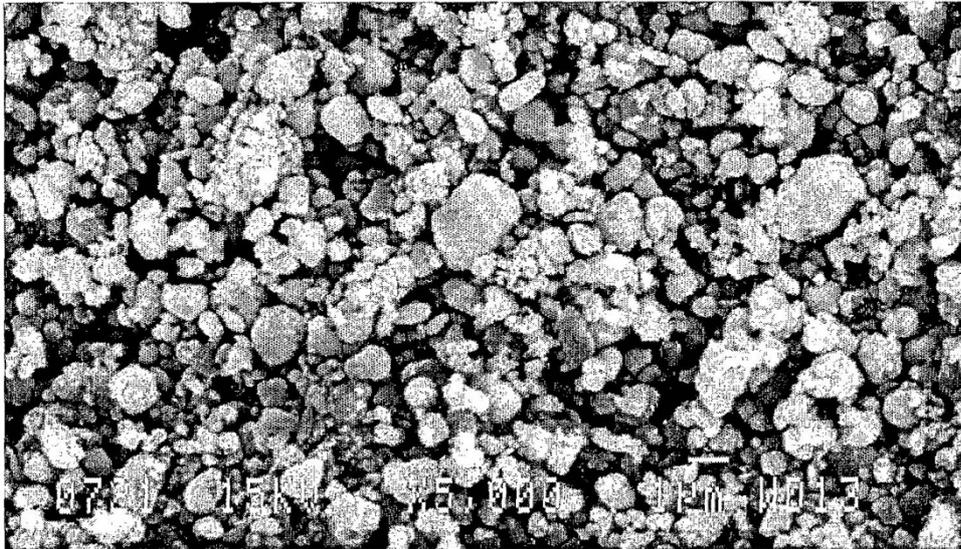


Figura 1



**Figura 2**

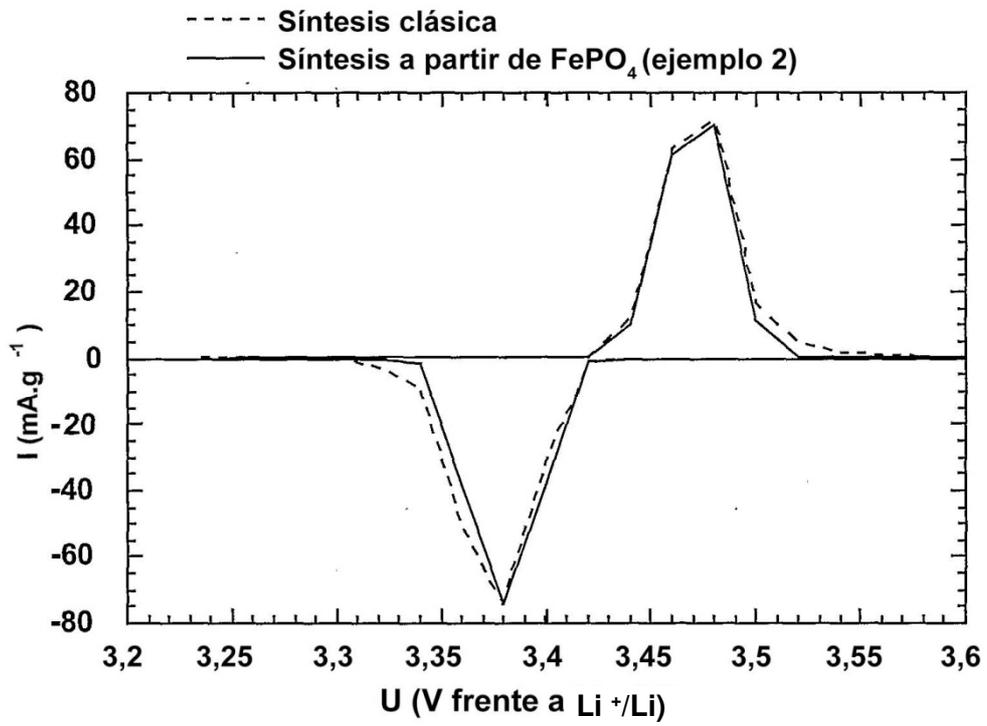


Figura 3

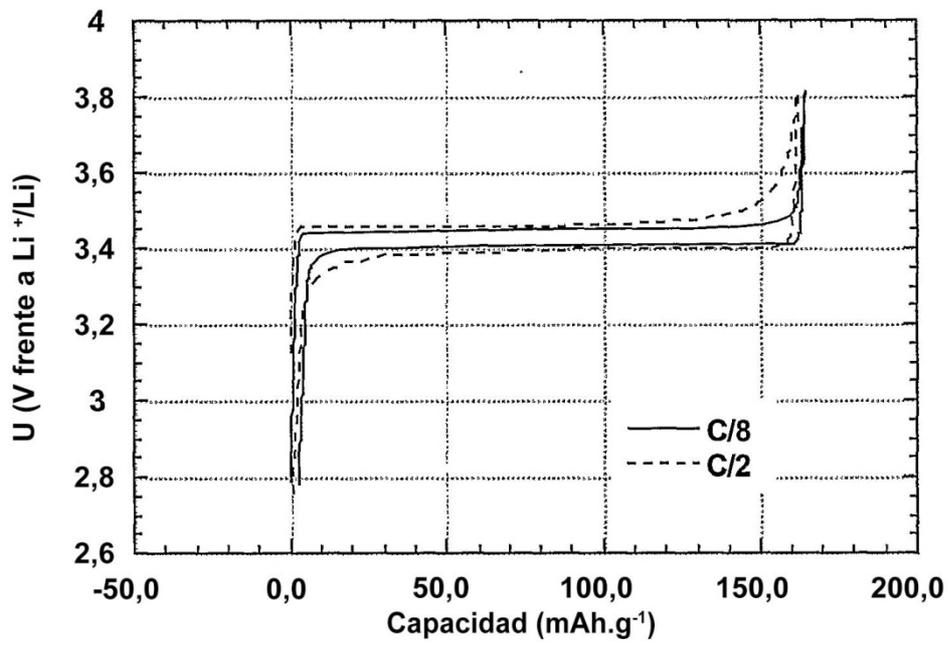


Figura 4

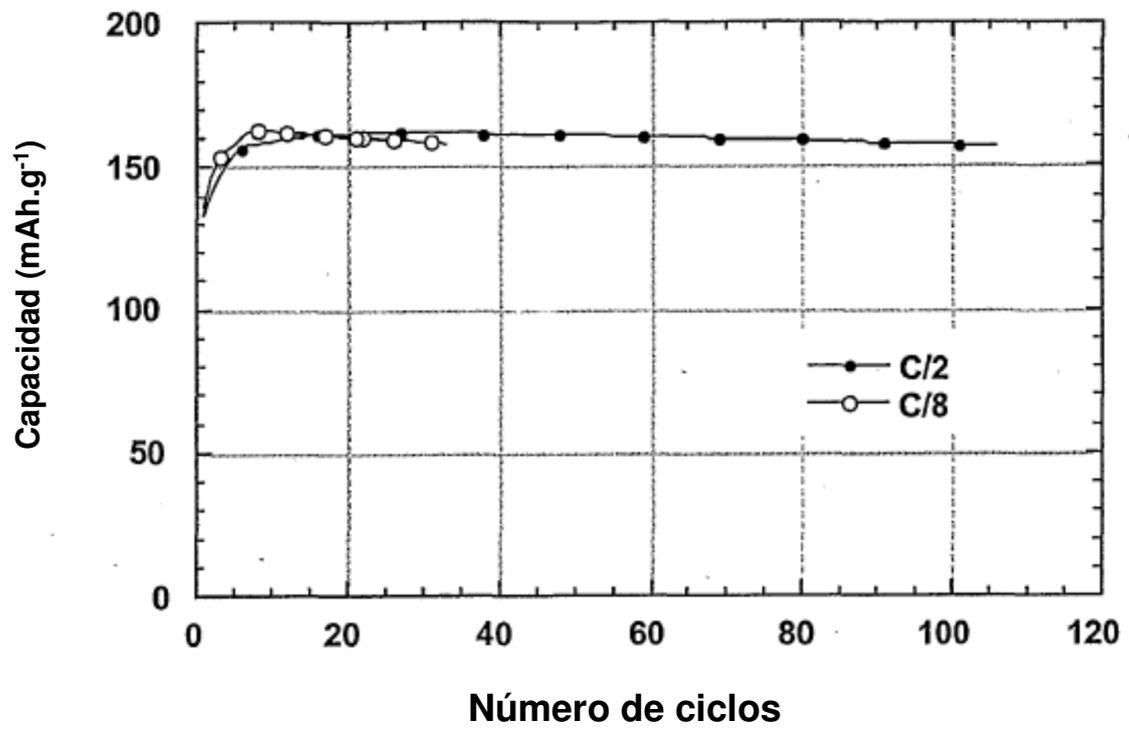


Figura 5

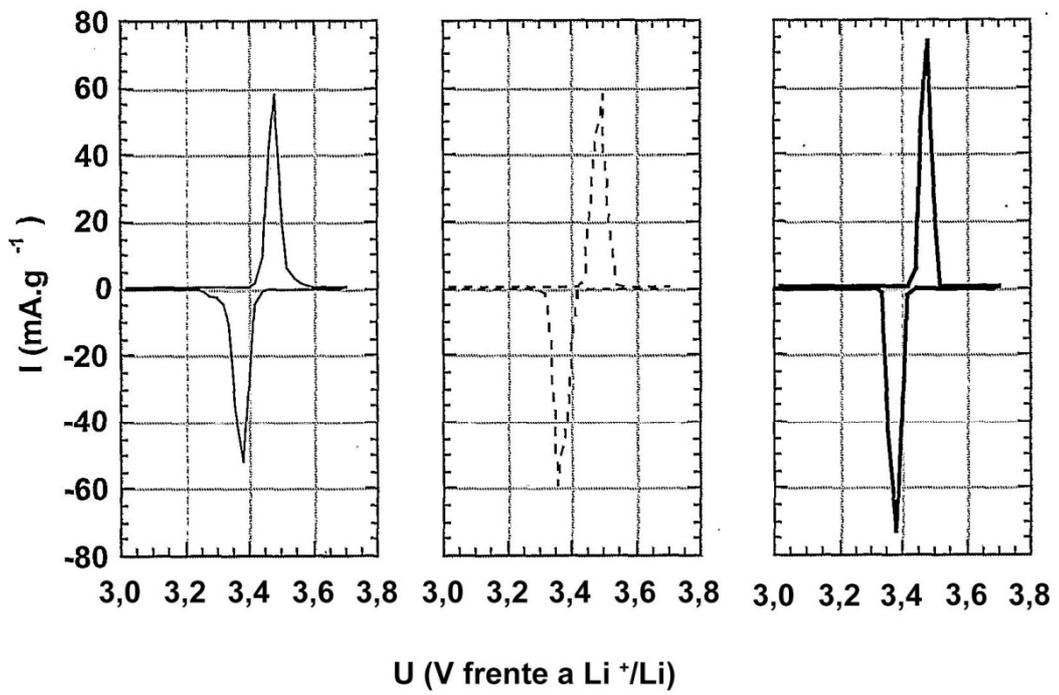


Figura 6

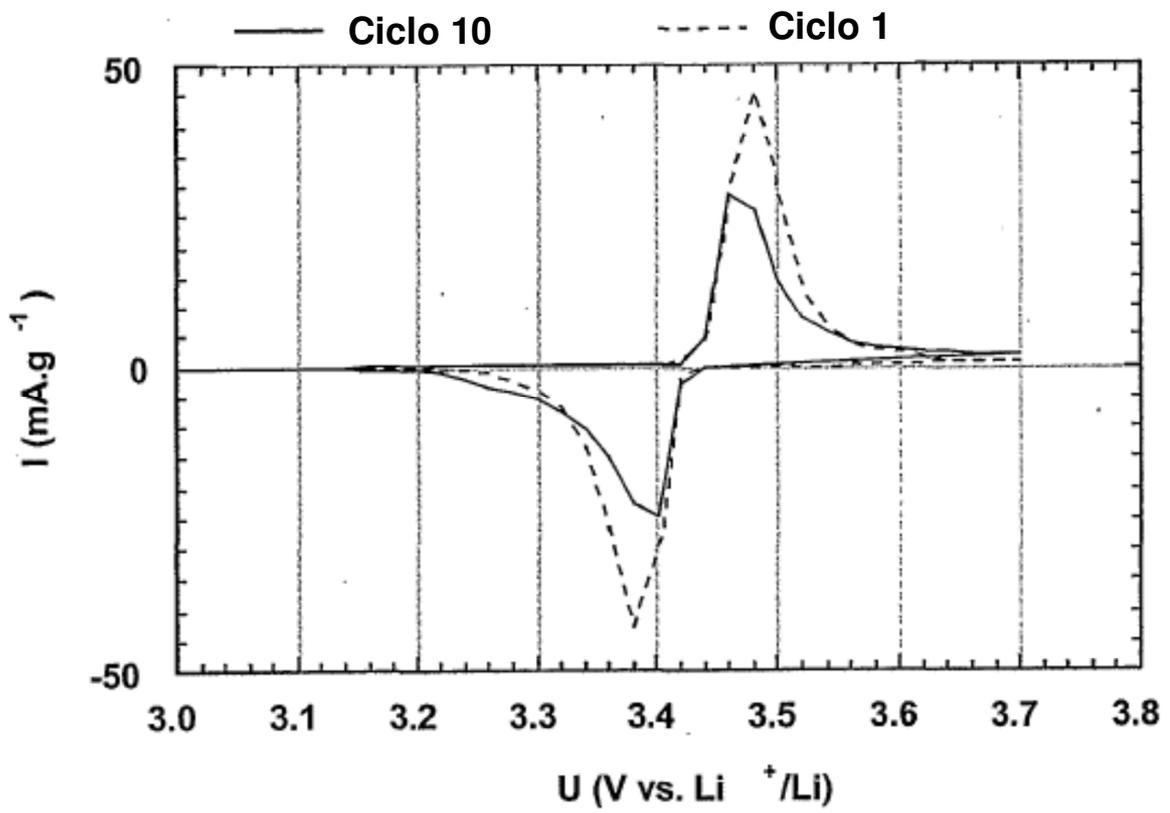


Figura 7

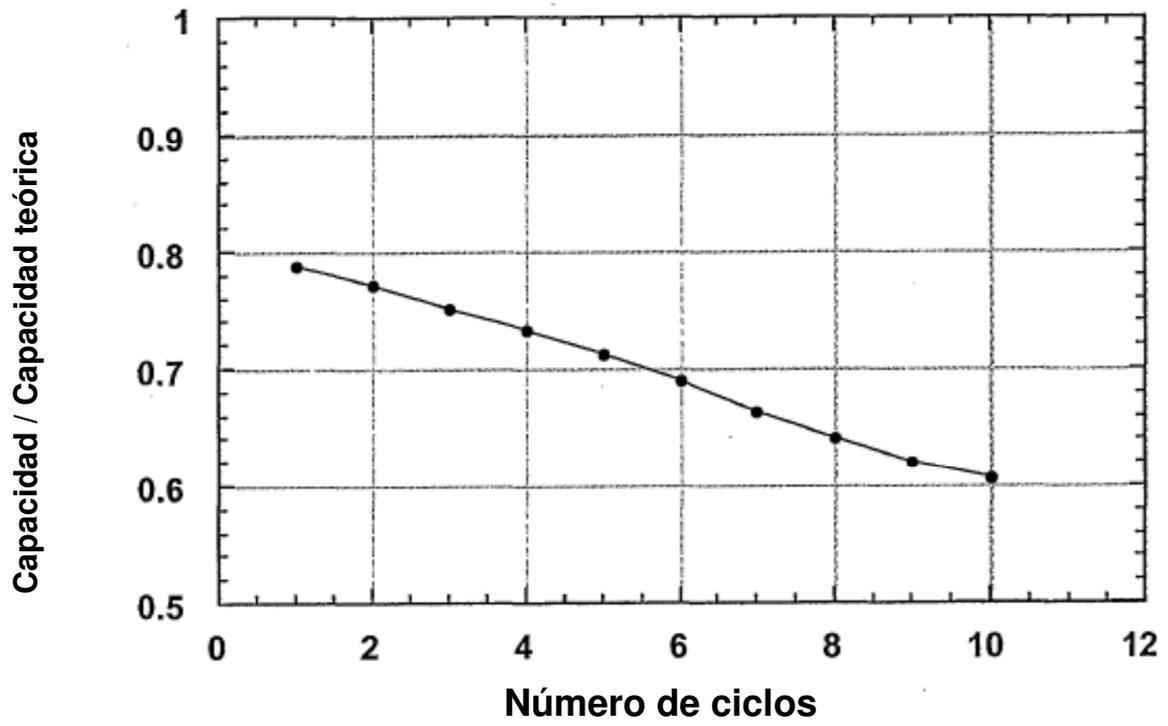


Figura 8

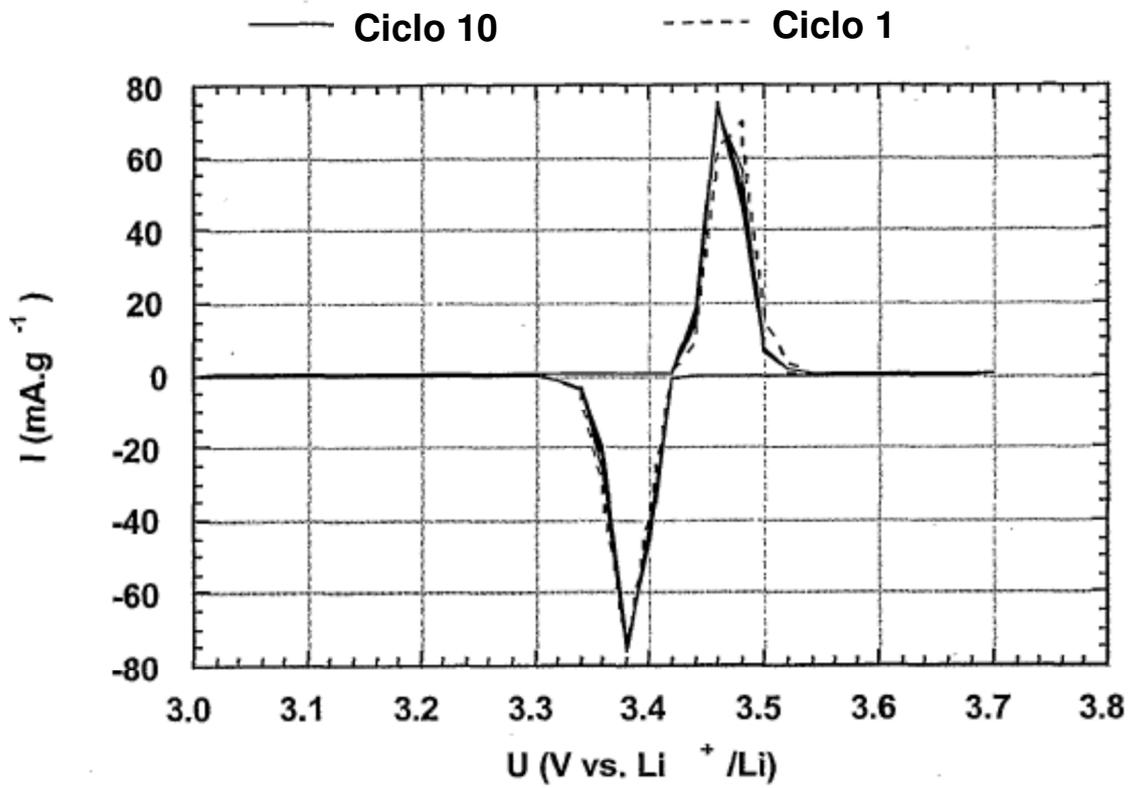


Figura 9

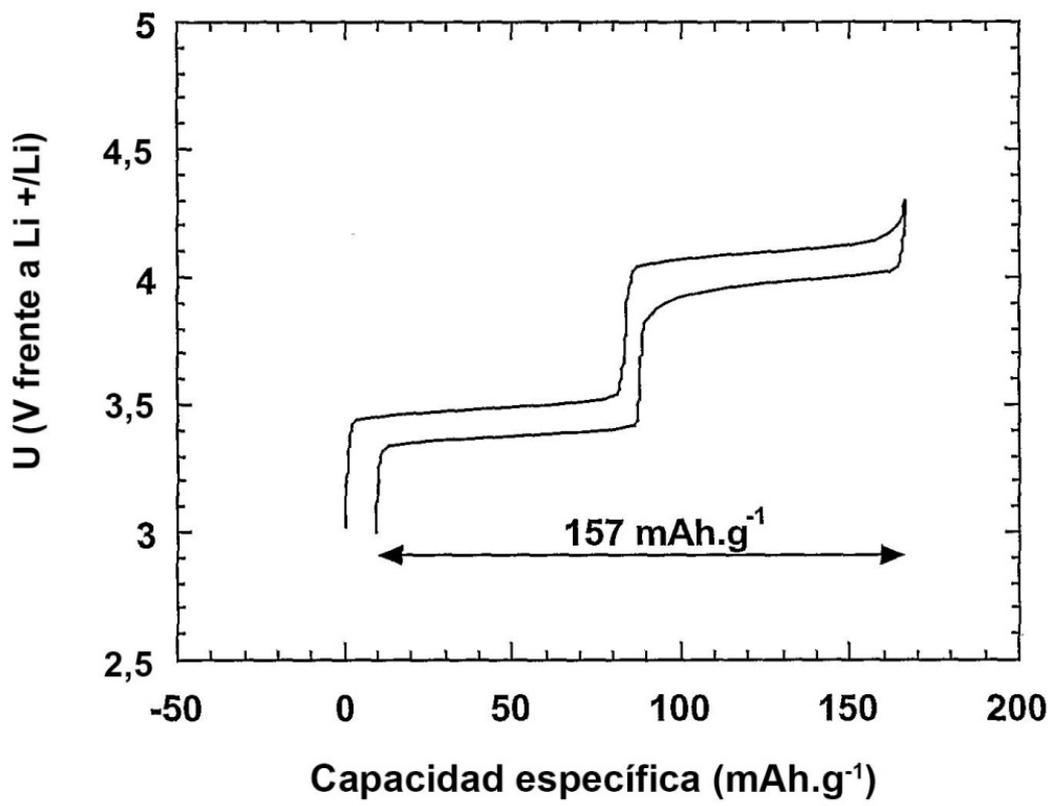
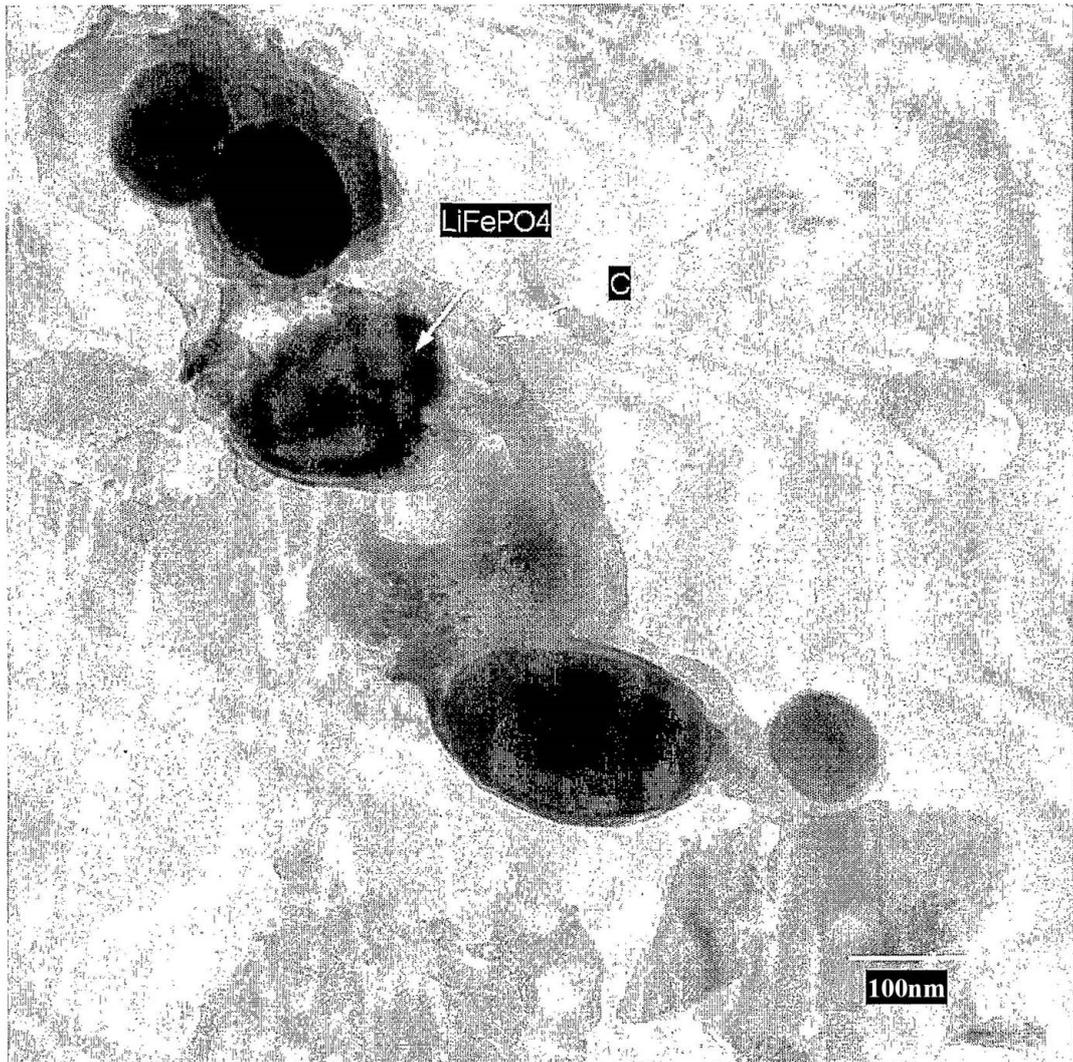


Figura 10



**Figura 11.** Micrografía por microscopio electrónico de transmisión que muestra el recubrimiento y el enlace con puentes de las partículas de  $\text{LiFePO}_4$  or el carbono.