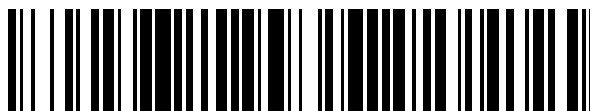


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 675**

51 Int. Cl.:
C01B 25/45 (2006.01)
H01M 4/58 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09752748**
96 Fecha de presentación: **10.11.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2349925**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.08.2011**

54 Título: **Procedimiento hidrotérmico para la producción de polvo de LiFePO₄**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.07.2012

73 Titular/es:
Rockwood Italia SpA
Via Reiss Romoli 44/12
10148 Torino, IT y
Politecnico Di Torino

72 Inventor/es:
BODOARDO, Silvia;
GERBALDI, Claudio;
MELIGRANA, Giuseppina;
DI LUPO, Francesca;
PENAZZI, Nerino y
FONTANA, Daniela

74 Agente/Representante:
Mir Plaja, Mireia

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).

ES 2 384 675 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento hidrotérmico para la producción de polvo de LiFePO_4

5 **Campo de la invención**

10 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento hidrotérmico para la producción de polvo de LiFePO_4 , a polvo de LiFePO_4 obtenible usando el procedimiento, a un material catódico de una pila de iones de Li que comprende un polvo de LiFePO_4 , así como a una pila de iones de Li que comprende un ánodo, un separador y un cátodo que comprende el material catódico anteriormente indicado.

Antecedentes de la invención

15 **[0002]** Los principales esfuerzos que se realizan en el desarrollo de sistemas de iones de Li se ocupan de dispositivos electrónicos portátiles tales como teléfonos móviles, videocámaras y ordenadores portátiles, y están dirigidos a incrementar la densidad de potencia de las baterías. Además hay necesidad de baterías de bajo coste, poco contaminantes pero de alto rendimiento específico especialmente en el enorme mercado de los vehículos eléctricos (EVs) y de los vehículos eléctricos híbridos (HEVs) (véanse B. Scrosati, Nature 373 (1995), 557 y M. Piana et al., Ionics 8 (2002), 17). En particular el desarrollo de materiales para el electrodo positivo es una de las líneas básicas de investigación.

20 **[0003]** Son conocidos en la técnica los ortofosfatos mixtos LiMPO_4 (donde M = Mn, Fe, Co, Ne) (véase A. K. Padhi et al., J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1188). Estos ortofosfatos mixtos son isoestructurales con respecto al olivino y han sido estudiados intensivamente como materiales catódicos de inserción de litio para la siguiente generación de baterías secundarias de iones de Li (véase S. Franger et al., J. Power Sources 119-121 (2003), 252). De entre estos compuestos, el mineral llamado trillita, que tiene la fórmula LiFePO_4 y presenta una estructura olivínica ordenada, ha demostrado ser uno de los más prometedores de entre los compuestos polianiónicos que han sido sometidos a ensayo durante los últimos años (véase, p. ej., A. Yamada et al., J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A 224).

30 **[0004]** Este compuesto presenta varias ventajas en comparación con los materiales catódicos convencionales tales como el LiCoO_2 , el LiNiO_2 y el LiMnO_2 , tales como concretamente las de que es de más baja toxicidad y relativamente económico. Adicionalmente, el LiFePO_4 tiene una interesante capacidad específica teórica de aproximadamente 170 mAh g^{-1} , una buena estabilidad de ciclo y un técnicamente atractivo perfil plano del voltaje referido a la intensidad de 3,45 V frente al Li^+/Li , debido a un proceso bifásico de extracción/inserción. Una ventaja adicional de este material, gracias a su estabilidad, es la mejorada seguridad a altas temperaturas en comparación con los óxidos de metales de transición que pierden oxígeno en las sobrecargas, lo cual incrementa la probabilidad de descomposición del electrolito a temperaturas elevadas.

40 **[0005]** El fosfato de litio y hierro en la primera carga puede desintercalar 1 ión de Li^+ por unidad de fórmula, lo cual corresponde a la oxidación de Fe^{2+} para su conversión en Fe^{3+} . La extracción de iones de Li^+ da lugar a una nueva fase, que es la FePO_4 (heterosita), que mantiene casi la misma estructura: las constantes de red a y b disminuyen ligeramente mientras que la c aumenta (M. Piana et al., Ionics 8 (2002), 17, y A. K. Padhi et al., J. B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. 144 (1997), 1188). Esta característica asegura que el proceso sea altamente reversible y repetible.

45 **[0006]** Las primeras investigaciones realizadas acerca del LiFePO_4 como material electrodico han puesto en evidencia que la capacidad que se alcanza a temperatura ambiente es muy inferior a la teórica. Además, a lo largo de los ciclos de carga-descarga está presente una pérdida de capacidad reversible que aumenta con la densidad de corriente (A. K. Padhi, J. Electrochem. Soc. 144 (1997), 1188 y A. Yamada et al., J. Electrochem. Soc. 148 (2001), A224). Esta pérdida de capacidad parece estar relacionada con la limitada área de la interfase entre las fases de LiFePO_4 donde tiene lugar la extracción/inserción de Li^+ . Se cree que el factor que limita la plena conversión de LiFePO_4 en FePO_4 se basa en la combinación de la baja velocidad de difusión de los iones de litio y la mala conductividad electrónica (A.S. Andersson, J.O. Thomas, J. Power Sources 97-98 (2001), 498).

55 **[0007]** Se ha reconocido fácilmente que el tamaño de grano es una cuestión decisiva para minimizar la alta pérdida de capacidad de corriente; siendo así que p. ej. el 95% de la capacidad teórica a temperatura ambiente y con una densidad de corriente de más de 0,1 mAcm^{-2} fue obtenido usando muestras que tenían un tamaño de partículas de 200 nm (A. Yamada et al., J. Electrochem. Soc. 148 (2001), A224).

60 **[0008]** Aparte de incrementar la temperatura, lo cual puede tener una influencia positiva pero no resulta práctico para las baterías de iones de Li dirigidas a un amplio mercado, otra posible manera de mejorar el rendimiento del LiFePO_4 es la de recubrir los granos con carbono, mejorando así la capacidad por medio de un incremento de la conductividad (N. Ravet et al., en: Proceedings of the ECS Meeting, Abstracts 99-2 (1999), 127, y N. Ravet, Abstract of IMLB-10 (2000), 166) o bien usando materiales orgánicos, tales como sucrosa, añadidos durante la preparación (N. Ravet et al., J. Power Sources 97-98 (2001), 503, y S. Yang, P.Y. Zavalij, M.S. Whittingham, Electrochem. Commun. 3 (2001), 505). Fueron

- realizadas adicionales investigaciones con compuestos fosfo-olivínicos usando ácido ascórbico y ácido cítrico como aditivos carbonosos (M. Piana et al., *Ionics* 8 (2002), 17, y N. Penazzi, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004), 1381). Fueron obtenidos resultados interesantes añadiendo partículas finas de negro de carbón durante la síntesis (P.P. Prosini et al., *Electrochim. Acta* 46 (2001), 3517). Las propiedades cinéticas del LiFePO_4 pueden mejorarse dispersando cobre o plata en la solución durante la síntesis (F. Croce et al., *Electrochem. Solid State Lett.* 5 (3) (2002), A47). El polvo metálico finamente dispersado promovió una reducción del tamaño de partículas y un incremento de la conductividad del material. También se afirmó que la conductividad electrónica del LiFePO_4 podía incrementarse mediante dopaje con metales supervalentes con respecto al Li^+ (es decir, M^{2+} , Al^{3+}) (S. Chung et al., *Nat. Mater.* 1 (2002), 123).
- [0009]** El siguiente paso lógico era el de intentar conseguir un eficiente transporte de carga preparando un material activo homogéneo con un refinado tamaño de grano y un íntimo contacto con carbono. Fueron obtenidas más altas capacidades de densidad de corriente de un material compuesto de LiFePO_4/C que contenía un 15% de carbono y tenía un tamaño de partículas de 100-200 nm (H. Huang et al., *Electrochem. Solid State Lett.* 4 (10) (2001), A 170). El progreso en el diseño de cátodos de tipo olivínico está ilustrado por una preparación de material catódico que supone una adición de un “carbono conductor desordenado” añadido al precursor del material, siendo la cantidad mínima del 3%, y una posterior etapa de molienda en molino de bolas de alta energía para obtener partículas homogeneizadas nanométricas (A. Yamada et al., *J. Power Sources* 119-121 (2003), 232).
- [0010]** La experiencia en este campo ha puesto claramente de manifiesto que los materiales carbonosos añadidos a los precursores durante la síntesis tienen una importancia fundamental para incrementar el rendimiento del LiFePO_4 . Dichos materiales carbonosos pueden actuar como agentes reductores para evitar la formación de iones de Fe trivalente durante la cochura, mantener a las partículas aisladas unas de otras impidiendo su coalescencia y acrecentar la conductividad intra- e inter-partículas. La elección del aditivo es por consiguiente de marcada importancia: El mismo ejercerá la profunda influencia anteriormente descrita tan sólo si puede participar en el propio proceso, como en las rutas sintéticas seguidas anteriormente (H. Huang et al., *Electrochem. Solid State Lett.* 4(10) (2001), A 170).
- [0011]** En este contexto deviene también importante la clase de síntesis que se use. Inicialmente, la manera más común de sintetizar LiFePO_4 era la ruta de estado sólido (A. Yamada, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001), A 224, y A.S. Andersson et al., *Electrochem. Solid State Lett.* 3 (2) (2000), 66, M. Piana et al., *Ionics* 8 (2002), 17, y N. Penazzi et al., *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004), 1381). Sin embargo, fueron obtenidos por una ruta sintética de sol-gel materiales de LiMPO_4 (donde $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$) de más alto rendimiento (M. Piana et al., *Solid State Ionics* 175 (2004), 233). Los precursores amorfos usados permitieron la producción de aglomerados submicrométricos más pequeños que los preparados por la ruta de estado sólido y produjeron una dispersión de carbono muy homogénea en la fase de fosfato. Más recientemente se ha elegido con preferencia la preparación hidrotérmica por sus ventajas: Es rápida, es fácil de llevar a cabo, es de bajo coste en energía y es fácilmente escalable. Con una reacción de estado sólido fueron obtenidas partículas de LiFePO_4 de 3 μm más pequeñas que los granos de LiFePO_4 de 20 μm que se describen en A. Yamada et al., *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001), A 224.
- [0012]** Recientes investigaciones se ocupan de la síntesis hidrotérmica de polvos de LiFePO_4 usando bromuro de hexadeciltrimetilamonio (G. Meligrana et al. *Journal of Power Sources* 160 (2006), 516-522), que es añadido durante la síntesis.
- [0013]** La referencia describe la preparación de muestras de fosfato de litio y hierro mediante síntesis directa suavemente hidrotérmica. Los materiales de partida eran $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 y LiOH en la relación estequiométrica 1:1:3 y bromuro de hexadeciltrimetilamonio $\text{C}_{19}\text{B}_{42}\text{BrN}$ (CTAB). Ante todo se preparó una solución de CTAB en agua, agitando el polvo blanco en agua destilada a 35°C por espacio de aproximadamente 30 min. a fin de disolverlo completamente. Se prepararon y mezclaron juntamente soluciones de FeSO_4 y H_3PO_4 en agua. La solución resultante fue luego añadida a la solución de tensoactivo bajo agitación constante y tan sólo al final, evitando así la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, que puede ser fácilmente oxidado para ser así convertido en Fe^{3+} , fue añadido LiOH . La mezcla, cuyo pH estaba situado entre 7,2 y 7,5, fue agitada vigorosamente por espacio de 1 min. y fue luego transferida rápidamente a una autoclave de acero inoxidable con revestimiento interior de teflón y calentada a 120°C por espacio de 5 h. La autoclave fue entonces enfriada hasta la temperatura ambiente y el precipitado verde resultante fue lavado mediante un procedimiento estándar para asegurar la completa eliminación del exceso de tensoactivo, filtrado y secado a 40°C durante la noche. El tratamiento de calentamiento fue realizado en atmósfera inerte para evitar la oxidación de Fe^{2+} para su conversión en Fe^{3+} : Los polvos fueron pretratados a 200°C (velocidad de calentamiento de 5,0°C min.⁻¹) y fueron luego sometidos a cochura a 600°C (a razón de 2,0°C min.⁻¹) en N_2 puro por espacio de 12 h a fin de obtener la fase cristalina y de carbonizar el tensoactivo, obteniendo así una película de carbono que cubre homogéneamente los granos.
- [0014]** Sigue habiendo necesidad en la técnica de un procedimiento mejorado para la síntesis hidrotérmica de polvo de LiFePO_4 que tenga ventajosas propiedades electroquímicas. En particular, sigue habiendo necesidad de polvo de LiFePO_4 que tenga un incrementado rendimiento a altas velocidades de descarga. Por ejemplo en el campo de la automoción se desean baterías que no tan sólo tengan una alta capacidad, sino que también permitan altas velocidades de descarga. Sin embargo, la técnica anterior no revela cómo modificar la síntesis hidrotérmica del LiFePO_4 a fin de

proporcionar un polvo electroquímicamente activo que tenga un mejorado rendimiento a altos regímenes de descarga. La invención resuelve los problemas anteriormente descritos.

[0015] Los presentes inventores sorprendentemente descubrieron que el uso de un tensoactivo orgánico en una mezcla de agua y codisolvente durante la síntesis hidrotérmica de LiFePO_4 redundaba en un polvo que tiene mejoradas propiedades electroquímicas especialmente a altas velocidades de descarga. La presente invención está basada en este descubrimiento.

Breve exposición de la invención

[0016] La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la síntesis hidrotérmica de polvo de LiFePO_4 . El procedimiento de la presente invención está caracterizado por la presencia de una mezcla de agua y codisolvente durante la síntesis hidrotérmica de polvo de LiFePO_4 usando un tensoactivo orgánico. El uso de una mezcla de agua y codisolvente redundaba en unas mejoradas propiedades electroquímicas especialmente a altas velocidades de descarga. Por otro lado, el uso de soluciones acuosas solamente, como se da a conocer en la técnica anterior, no redundaba en un mejoramiento a altos regímenes de descarga.

[0017] En consecuencia, la presente invención aporta un procedimiento que es para la producción de polvo de LiFePO_4 y comprende los pasos de: a) prever una solución acuosa de un tensoactivo orgánico; b) prever una solución acuosa de una sal de hierro (II) y mezclar dicha solución acuosa de sal de hierro (II) con una solución acuosa de un fosfato, para así contar con una solución mixta de sal de hierro (II)/fosfato que tiene una relación estequiométrica de Fe^{2+} :fosfato de aproximadamente 1:1; c) añadir la solución mixta de sal de hierro (II)/fosfato a la solución de tensoactivo bajo agitación constante; d) prever una solución acuosa que comprenda una sal de litio, añadir dicha solución acuosa que comprende una sal de litio a dicha solución mixta de sal de hierro (II)/fosfato para así contar una mezcla que tenga una relación estequiométrica de Fe^{2+} :fosfato:sal de litio de aproximadamente 1:1:3 y agitar la mezcla resultante; e) calentar la mezcla resultante a 80-200°C; f) lavar el precipitado resultante para eliminar el tensoactivo sobrante, y filtrar y secar el precipitado; y g) tratar térmicamente el precipitado secado en una atmósfera inerte efectuando una cochura a 550-850°C por espacio de al menos 2 horas, en donde se añade un codisolvente durante o bien después de cualquiera de los pasos (a) a (d).

[0018] El uso de un tensoactivo desempeña el papel fundamental de llevar a la síntesis a la formación de polvos muy finos. Además, puesto que el tensoactivo es una plantilla orgánica, el mismo es reducido para formar un recubrimiento de carbono sobre la superficie de las partículas, si se le trata en una atmósfera inerte, redundando en un incremento de la conductividad total del cátodo final.

[0019] Sin pretender que ésta sea la única teoría válida, se cree que la operación de añadir un codisolvente a las soluciones acuosas que se usan durante la síntesis hidrotérmica redundaba en que se mantiene una mayor cantidad de plantilla tras el lavado y se obtiene más carbono en la capa de carbono o en el polvo catódico.

[0020] Se cree que el uso de p. ej. alcoholes como codisolvente en el presente procedimiento de síntesis puede desempeñar distintos papeles. Ante todo, los codisolventes tales como alcoholes modifican marcadamente la morfología superficial de los polvos de LiFePO_4 como es observable mediante observaciones por SEM (SEM = microscopía electrónica de barrido). Por ejemplo, la presencia de alcoholes puede conducir a la formación de partículas mayores. Además se cree que el uso de codisolventes tales como alcoholes redundaba en la presencia de una mayor cantidad de fuente de carbono tal como tensoactivo orgánico antes de la cochura, con lo cual probablemente se obtiene sobre la superficie de las partículas una capa de carbono más gruesa.

[0021] En una realización preferida el tensoactivo orgánico comprende un catión de fórmula $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4^+$, en donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son independientemente entre sí cadenas de hidrocarburo. Preferiblemente, R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se seleccionan independientemente de entre los miembros del grupo que consta de alquilo de C_1 - C_{24} , arilo de C_6 - C_{24} o aralquilo de C_7 - C_{24} , más preferiblemente uno o dos grupos de entre los miembros del grupo que consta de R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se seleccionan independientemente de entre los miembros del grupo que consta de alquilo de C_8 - C_{20} o aralquilo de C_7 - C_{10} , y los otros dos o tres grupos de entre los miembros del grupo que consta de R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son alquilo de C_1 - C_4 , aun más preferiblemente R_1 es alquilo de C_{10} - C_{18} , y R_2 , R_3 y R_4 son alquilo de C_1 - C_4 . En otra realización preferida, el tensoactivo orgánico es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) o cloruro de benzalconio, aun más preferiblemente es CTAB o cloruro de benzalconio, y con la máxima preferencia es CTAB.

[0022] En una realización preferida, la solución acuosa de tensoactivo orgánico tiene una concentración de 0,3 a 1M, en donde el tensoactivo basado en carbono y/u orgánico es preferiblemente CTAB.

[0023] En una realización preferida, el codisolvente es un alcohol, y preferiblemente un alcohol de C_1 - C_4 , y más preferiblemente es etanol o isopropanol.

[0024] En una realización preferida el codisolvente es usado en una cantidad de más de un 0% volumétrico a un 40% volumétrico, y preferiblemente de un 5% volumétrico a un 35% volumétrico, sobre la base del volumen total de la solución final obtenida en el paso (d).

5 [0025] En otra realización preferida, el codisolvente es añadido en el paso (a) para así contar con una solución de tensoactivo orgánico en una mezcla de agua y codisolvente.

[0026] En una realización preferida el paso de tratar térmicamente el precipitado seco se realiza efectuando cochura a 600-700°C.

10 [0027] En una realización preferida la cochura se realiza por espacio de al menos 10 horas.

[0028] En una realización preferida el tensoactivo orgánico es CTAB y la relación estequiométrica de la cantidad total de CTAB a LiFePO_4 está situada dentro de la gama de relaciones que se encuentra entre la de 0,5 a 1 y la de 3 a 1, y preferiblemente es de 1,5 a 1.

15 [0029] En una realización preferida la sal de hierro (II) es FeSO_4 . En otra realización preferida, la sal de litio es LiOH . En otra realización preferida, el fosfato es H_3PO_4 .

20 [0030] La presente invención también se refiere a un polvo de LiFePO_4 que es obtenible usando el procedimiento anteriormente indicado.

[0031] El polvo de LiFePO_4 tiene preferiblemente un contenido de carbono de un 1-5% en peso, en donde el tensoactivo orgánico usado para su preparación es CTAB.

25 [0032] El polvo de LiFePO_4 tiene preferiblemente una superficie específica según determinación efectuada por el método de BET (BET = Brunauer, Emmett y Teller) de 15-60 m^2/g .

[0033] La presente invención se refiere además a un material catódico que es para una pila de iones de Li y comprende el polvo de LiFePO_4 anteriormente indicado.

30 [0034] El material catódico preferiblemente comprende además un conductor eléctrico y un aglomerante. Son conocidos en la técnica adecuados conductores eléctricos. Los típicos ejemplos de los mismos incluyen a los miembros del grupo que consta de negro de acetileno, carbono super P, carbono Vulcano, negro de Ketjen, grafito, nanotubo de carbono multipared (MWCNT) o polímeros conductores (como p. ej. polipirrol, polianilina, politiofeno, PEDOT (PEDOT = polietilendioxitiofeno), etc.). Además son conocidos en la técnica adecuados aglomerantes. Los típicos ejemplos de los mismos incluyen a los miembros del grupo que consta de fluoruro de polivinilideno (PVdF), politetrafluoroetileno (PTFE), polímeros olefínicos (como p. ej. polietileno, polipropileno, etc.), carboximetilcelulosa (CMC) o gelatina.

40 [0035] La presente invención adicionalmente se refiere a una pila de iones de Li que comprende un ánodo, un separador y un cátodo que comprende el material catódico como el que se ha definido anteriormente.

Breve descripción de las figuras

45 [0036]
La Fig. 1 muestra una comparación entre perfiles de difracción de rayos X de las muestras preparadas mediante el uso de distintos codisolventes en distintas cantidades.
La Fig. 2 muestra micrografías de SEM de muestras de LiFePO_4 preparadas sin y con la adición de codisolventes.
La Fig. 3 muestra el comportamiento electroquímico hasta muy altos regímenes de corriente de muestras de LiFePO_4 preparadas con alcohol y con un 20 por ciento volumétrico de etanol e isopropanol.

Descripción detallada

55 [0037] La presente invención se refiere a un procedimiento hidrotérmico para la producción de polvo de LiFePO_4 . El polvo de LiFePO_4 que es obtenible según el procedimiento inventivo es adecuado en un material catódico para una batería secundaria de litio. La batería secundaria de litio que usa el polvo de LiFePO_4 según la presente invención tiene un ventajoso comportamiento electroquímico especialmente a altas velocidades de descarga (alta tasa C).

60 [0038] El vocablo "hidrotérmico" se usa en la presente invención tal como está establecido en la técnica de obtención de partículas de LiFePO_4 , y se refiere a un proceso en húmedo que usa un disolvente principalmente basado en agua además de tratamientos térmicos.

[0039] La expresión "solución acuosa" se refiere según la presente invención a una solución en la que se usa agua como disolvente, en caso de que no se añada a esa solución específica un codisolvente. Sin embargo, la expresión

“solución acuosa” cubre según la presente solicitud también las soluciones basadas en agua que contienen codisolvente.

[0040] La tasa C es la intensidad específica (referida a la masa de LiFePO_4) que se da al extraer (descarga) o restablecer (recarga) completamente la carga C (mA/g) de la pila en un determinado tiempo t (h). Se obtiene dividiendo la carga C por el tiempo t. En la presente invención consideramos que la descarga y la carga han quedado completadas cuando el valor del potencial de la pila disminuye en más de un 30% o aumenta hasta un valor de más de un 15% del valor del potencial del LiFePO_4 tomado como 3,45 V/Li respectivamente.

[0041] El aspecto realmente importante de la intensidad específica es la normalización con respecto a la masa de material activo. En cuanto a su representación, pone en efecto en evidencia un parámetro interesante: la velocidad de descarga/carga. Por ejemplo, una descarga de C/10 es una larga descarga durante la noche, pero una carga de 60C es una carga que tiene lugar en 1 minuto.

[0042] Sorprendentemente se ha descubierto que la ventaja anteriormente indicada puede lograrse por medio de una mezcla de agua y codisolvente que esté presente durante la síntesis hidrotérmica de polvo de LiFePO_4 usando un tensoactivo orgánico. Cuando se usa una mezcla de agua y codisolvente tal como un alcohol, se ven significativamente mejoradas las características de descarga a altas tasas C del polvo resultante. Por otro lado, cuando se usa agua solamente, no son satisfactorias las características de descarga a altas tasas C.

[0043] El procedimiento según la presente invención para la producción de polvo de LiFePO_4 comprende como primer paso el de prever una solución acuosa de un tensoactivo orgánico.

[0044] En una realización preferida, el tensoactivo orgánico comprende un catión de fórmula $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4^+$, en donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son independientemente entre sí cadenas de hidrocarburo. Preferiblemente, R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se seleccionan independientemente de entre los miembros del grupo que consta de alquilo de C_1 - C_{24} , arilo de C_6 - C_{24} o aralquilo de C_7 - C_{24} . En una realización más preferida, uno o dos grupos de entre los miembros del grupo que consta de R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se seleccionan independientemente de entre los miembros del grupo que consta de alquilo de C_8 - C_{20} o aralquilo de C_7 - C_{10} y los otros dos o tres grupos de entre los miembros del grupo que consta de R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son alquilo de C_1 - C_4 , aun más preferiblemente R_1 es alquilo de C_{10} - C_{18} y R_2 , R_3 y R_4 son alquilo de C_1 - C_4 . El contraanión no está específicamente limitado y es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de cualesquiera contraaniones adecuados. En una realización preferida, el contraanión es un halogenuro, tal como cloruro o bromuro.

[0045] Son ejemplos específicos de tensoactivos orgánicos preferidos según la presente invención los miembros del grupo que consta de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) o cloruro de benzalconio. En una realización preferida, el tensoactivo orgánico es CTAB o cloruro de benzalconio, y más preferiblemente el tensoactivo orgánico es CTAB.

[0046] La concentración de tensoactivo orgánico en la solución no está específicamente limitada y puede ser seleccionada por cualquier experto en la materia. Por ejemplo, en el caso del CTAB, la solución de tensoactivo orgánico puede tener una concentración 0,3-11M. Además, la relación estequiométrica de la cantidad total de CTAB al LiFePO_4 a producir es preferiblemente de 0,5:1 a 3:1.

[0047] El procedimiento para la producción de polvo de LiFePO_4 según la presente invención comprende además el paso (b) de prever una solución acuosa de una sal de hierro (II) y mezclar dicha solución acuosa de sal de hierro (II) con una solución acuosa de un fosfato. La resultante solución acuosa mixta de sal de hierro (II)/fosfato tiene una relación estequiométrica de Fe^{2+} :fosfato de aproximadamente 1:1 (es decir que tiene una relación estequiométrica de Fe^{2+} :fosfato de 0,8:1 a 1,2:1, preferiblemente de 0,9:1 a 1,1:1, y más preferiblemente de 1:1).

[0048] La sal de hierro (II) para prever una solución acuosa de la misma se selecciona de entre los miembros del grupo que consta de cualesquiera adecuadas sales de hierro (II) que sean solubles en agua y sean capaces de proporcionar un precipitado de LiFePO_4 . Son ejemplos preferidos el FeSO_4 y el FeCl_2 . Con la máxima preferencia se usa FeSO_4 como sal de hierro (II); es decir, el hidrato del mismo, o sea $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Son ejemplos de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ que están comercialmente disponibles y son adecuados para la finalidad de la presente invención el FeSO_4 TIOXIDE y el FeSO_4 FERRO DUO FL.

[0049] La concentración de la solución acuosa de sal de hierro (II) tal como $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ es preferiblemente 0,7-2,0M.

[0050] En cuanto a la fuente de fosfato, puede usarse según la presente invención para prever la solución acuosa de fosfato que se usa en el paso (b) cualquier fuente de fosfato que sea soluble en agua y sea capaz de proporcionar un precipitado de LiFePO_4 . Por ejemplo se usa preferiblemente como fuente de fosfato H_3PO_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Con la máxima preferencia se usa H_3PO_4 . La concentración de fosfato en la solución acuosa de una fuente de fosfato antes de la mezcla con la solución acuosa de la sal de hierro (II) está preferiblemente situada dentro de la gama de concentraciones de 0,7-2,0M.

[0051] A continuación se añade a la solución de tensoactivo bajo agitación constante la solución mixta de sal de hierro (II)/fosfato. Tras haber quedado concluida la adición de la solución mixta de sal de hierro (II)/fosfato a la solución de tensoactivo, la solución resultante puede preferiblemente ser agitada por espacio de unos pocos minutos más.

5 [0052] El procedimiento de la presente invención comprende adicionalmente el paso (d) de prever una solución acuosa que comprenda una sal de litio, añadir dicha solución acuosa que comprende una sal de litio a dicha solución mixta de sal de hierro (II)/fosfato para así contar con una mezcla que tenga una relación estequiométrica de Fe^{2+} :fosfato:sal de litio de aproximadamente 1:1:3 y agitar la mezcla resultante.

10 [0053] Son adecuadas sales de litio que pueden emplearse según la presente invención cualesquiera sales de litio que sean solubles en agua y no interfieran con los restantes componentes que se usan, es decir que sean capaces de proporcionar un precipitado de LiFePO_4 . Por ejemplo, la sal de litio puede ser seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de LiOH , LiNO_3 y Li_2SO_4 , tal como $\text{Li}_2\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$. Al seleccionar una adecuada fuente de Li, tiene que considerarse la elección de la fuente de fosfato. Por ejemplo, cuando se selecciona una fuente de fosfato neutro tal como $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, se usa preferiblemente una fuente de Li neutro o una mezcla de fuentes de Li neutro y básico. Son
15 fuentes de Li neutro el LiNO_3 o el Li_2SO_4 , mientras que el LiOH es un ejemplo de una fuente de Li básico. En realizaciones preferidas se usa H_3PO_4 como fuente de fosfato en combinación con LiOH como fuente de litio. Como alternativa puede usarse $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ como fuente de fosfato en combinación con una mezcla de Li_2SO_4 y algo de LiOH como fuentes de Li. El valor pH de la solución resultante puede ajustarse a un valor de entre 6,5 y 9 mediante la adición
20 de una base (como p. ej. NH_3 o un hidróxido adecuado). Típicamente, el pH de la solución resultante es de aproximadamente 6,9-7,5, y preferiblemente de 7,2-7,5.

[0054] La concentración de la sal de litio en la solución acuosa de la misma es preferiblemente 1,5-5M. Las concentraciones finales de los distintos iones en la solución tras la combinación de los mismos son las siguientes:
25 concentración de Fe^{2+} y de PO_4^{3-} situada dentro de la gama de concentraciones que va desde la 0,15 hasta la 1,0M; concentración de Li^+ situada dentro de la gama de concentraciones que va desde la 0,4 hasta la 3M. En una realización preferida, la concentración de Fe^{2+} y de PO_4^{3-} es 0,22M, la concentración de Li^+ es 0,66M y la concentración de tensoactivo orgánico tal como CTAB es 0,25M.

30 [0055] Tras haber combinado las respectivas soluciones, la mezcla resultante es agitada rigurosamente por espacio de poco más o menos un minuto.

[0056] La presente invención está especialmente caracterizada por el hecho de que se añade un codisolvente durante o después de cualquiera de los pasos (a) a (d). Esto quiere decir que el codisolvente es añadido según la presente
35 invención mientras los componentes (el tensoactivo orgánico, la sal de hierro (II), el fosfato y la sal de litio) están aún disueltos en las soluciones acuosas, es decir, antes de que se produzca la precipitación tras el calentamiento en el paso (e). El codisolvente puede ser añadido en una porción, p. ej. durante el paso (a) para así contar con una solución de tensoactivo orgánico en una mezcla de agua y codisolvente, o bien puede ser añadido en varias porciones durante cualesquiera de los pasos (a) a (d).

40 [0057] El codisolvente a usar además del agua es preferiblemente un alcohol de C_1 - C_4 . Por ejemplo son codisolventes especialmente preferidos el etanol y el isopropanol.

[0058] La cantidad de codisolvente va desde más de un 0% volumétrico (es decir, la presencia de una cantidad detectable de codisolvente) hasta un 40% volumétrico. Los datos se refieren al volumen total de la solución final
45 obtenida en el paso (d). En una realización preferida, el límite inferior de la cantidad de codisolvente es de aproximadamente un 1% volumétrico, preferiblemente de un 5% volumétrico, y más preferiblemente de un 10% volumétrico o de un 15% volumétrico. La máxima cantidad de codisolvente está preferiblemente situada entre un 40% volumétrico y un 20% volumétrico. Por ejemplo, la cantidad máxima de codisolvente puede ser de un 35% volumétrico,
50 un 30% volumétrico o un 25% volumétrico.

[0059] En otra realización preferida, el codisolvente es añadido durante el paso (a) para así contar con una solución de tensoactivo orgánico en una mezcla de agua y codisolvente.

55 [0060] Tras haber combinado las soluciones, la mezcla es tratada térmicamente para así obtener un precipitado de LiFePO_4 . Con esta finalidad, la mezcla acuosa es transferida rápidamente al interior de un recipiente adecuado. Son ejemplos de dicho recipiente adecuado una autoclave de acero inoxidable con revestimiento interior de teflón, una botella de teflón o un reactor Parr. El tratamiento térmico se realiza a 80°C - 200°C , y preferiblemente a 80° - 130°C . Con la máxima preferencia, el tratamiento térmico se realiza a 120°C , especialmente cuando se usa CTAB como tensoactivo
60 orgánico. En una realización preferida, el tratamiento térmico se realiza por espacio de aproximadamente 4 horas a aproximadamente 12 horas o más. Más preferiblemente, el tratamiento térmico se realiza por espacio de aproximadamente 8 horas a aproximadamente 12 horas. Con la máxima preferencia, el tratamiento térmico se realiza por espacio de aproximadamente 12 horas. Durante el tratamiento térmico se forma un precipitado verde claro. Tras enfriamiento hasta la temperatura ambiente, el precipitado de LiFePO_4 resultante es lavado con agua para asegurar la

total eliminación del exceso de tensoactivo. Típicamente, el precipitado es lavado varias veces con agua desionizada. A continuación, el precipitado lavado es filtrado y secado. Por ejemplo, el secado puede lograrse manteniendo al precipitado a 40°C durante la noche.

5 **[0061]** El procedimiento de la presente invención adicionalmente comprende el paso (g) de tratar térmicamente el precipitado secado en una atmósfera inerte efectuando cochura a 550-850°C por espacio de al menos 2 horas. El tratamiento térmico es realizado en una atmósfera inerte para evitar la oxidación de Fe^{2+} para su conversión en Fe^{3+} . Así, una atmósfera inerte en el sentido de la presente invención es una atmósfera no oxidante. Por ejemplo puede usarse N_2 según la presente invención.

10 **[0062]** Como alternativa, el tratamiento térmico del precipitado (cochura) puede realizarse según la presente invención en una atmósfera débilmente reductora. Por ejemplo puede usarse un flujo de Ar/H_2 (al 3%) en lugar de un flujo de N_2 puro durante la cochura.

15 **[0063]** El tratamiento térmico del precipitado secado puede realizarse de varias maneras. Por ejemplo, puede realizarse un pretratamiento a 200°C por espacio de aproximadamente dos horas (velocidad de calentamiento de 5,0°C/min.), y luego puede realizarse cochura a 615°C por espacio de 12 horas (a razón de 2,0°C/min.) a fin de obtener la fase cristalina y de carbonizar el tensoactivo, obteniendo así una película de carbono que cubre homogéneamente los granos. Como alternativa, la cochura puede realizarse en un paso por espacio de un específico periodo de tiempo a una temperatura específica comenzando con una específica velocidad de calentamiento. Por ejemplo, el tratamiento térmico puede realizarse por espacio de 12 horas a 615°C con una velocidad de calentamiento de 2°C/min. El tiempo de cochura es preferiblemente de 4 a 20 horas, más preferiblemente de 8 a 14 horas, y con la máxima preferencia de 12 horas. La velocidad de calentamiento es preferiblemente de 0,5 a 7,5°C/min., más preferiblemente de 1 a 5°C/min., y con la máxima preferencia de 2°C/min. La temperatura de cochura (el valor final alcanzado tras el calentamiento inicial) es preferiblemente de 570 a 720°C, más preferiblemente de 600 a 700°C, aun más preferiblemente de 600 a 630°C, y con la máxima preferencia de 615°C.

20 **[0064]** En el procedimiento según la presente invención, puede opcionalmente usarse durante la síntesis una fuente de carbono suplementario. La fuente de carbono adicional puede contribuir a las propiedades electroquímicas del polvo obtenido formando adicional material de carbono en o sobre las partículas finales. La fuente de carbono suplementario se mezcla generalmente junto con una solución de tensoactivo orgánico. Adicionalmente o como alternativa, la fuente de carbono suplementario puede ser añadida a los polvos secados antes del paso de cochura.

30 **[0065]** El polvo de LiFePO_4 que es obtenible por medio del procedimiento anteriormente indicado se distingue de los polvos anteriormente conocidos en su rendimiento electroquímico. En particular se ve significativamente mejorado el comportamiento electroquímico a altos regímenes de corriente. En consecuencia, la presente invención también se refiere a un polvo de LiFePO_4 que es obtenible usando el procedimiento anteriormente indicado.

35 **[0066]** Debido al uso de tensoactivo orgánico y opcionalmente una fuente de carbono adicional, que son carbonizados durante el tratamiento térmico del precipitado secado, el polvo que es obtenido según la presente invención está caracterizado por un contenido de carbono de preferiblemente un 1 a un 5% en peso, especialmente cuando se usa CTAB como tensoactivo orgánico.

40 **[0067]** Además, el polvo obtenido según la presente invención está caracterizado por una superficie específica según determinación efectuada por el método de BET de 15 a 60 m^2/g . En una realización preferida, la superficie específica según BET es de entre 30 y 50 m^2/g . La superficie específica según BET se determina por medio de adsorción de gas como es sabido en la técnica de acuerdo con el método de Brunauer, Emmett y Teller.

45 **[0068]** Además, el polvo obtenido según la presente invención está preferiblemente caracterizado por un tamaño medio de partículas de 100 a 300 nm determinado por microscopia electrónica de barrido (SEM). Además, el tamaño de los cristalitos es preferiblemente de 20 a 50 nm según determinación efectuada por microscopia electrónica de transmisión con refinamiento según el método de Rietveld (TEM).

50 **[0069]** El polvo de LiFePO_4 según la presente invención puede usarse en un material catódico para una pila de iones de litio. El diseño de la pila de iones de litio es principio conocido en la técnica y tan sólo se distingue de las pilas de iones de litio de la técnica anterior en el uso del polvo específico obtenido según la presente invención. El material catódico para la pila de iones de litio se prepara preferiblemente combinando el polvo de LiFePO_4 según la presente invención con un material aglomerante y un conductor eléctrico. Son conocidos en la técnica adecuados conductores eléctricos. Los típicos ejemplos de los mismos incluyen a los miembros del grupo que consta de negro de acetileno, carbono super P, carbono Vulcano, negro de Ketjen, grafito, nanotubo de carbono multipared (MWCNT) o polímeros conductores (como p. ej. polipirrol, polianilina, politiofeno, PEDOT, etc.).

[0070] Además son conocidos en la técnica adecuados aglomerantes. Los típicos ejemplos de los mismos incluyen a los miembros del grupo que consta de fluoruro de polivinilideno (PVdF), politetrafluoroetileno (PTFE), polímeros olefínicos (como p. ej. polietileno, polipropileno, etc.), carboximetilcelulosa (CMC) o gelatina.

5 [0071] Adicionalmente, la presente invención se refiere a una pila de iones de litio que comprende un ánodo, un separador y un cátodo que comprende el material catódico anteriormente indicado.

[0072] Se desprenden de los ejemplos siguientes adicionales ventajas de la presente invención.

10 Ejemplos de trabajo:

[0073] Se preparó polvo de LiFePO_4 según el informe de G. Meligrana, C. Geribaldi, A. Tuel, S. Bodoardo y N. Penazzi, Journal of Power Sources 160 (2006), 516 a 522 (ejemplo comparativo) y con la modificación de usar una mezcla de agua y etanol (al 20 por ciento en peso) o de agua e isopropanol (al 20 por ciento en peso) como disolvente para disolver el tensoactivo orgánico.

[0074] Los detalles de la síntesis directa suavemente hidrotérmica para preparar polvos de fosfato de litio y hierro nanoestructurados son los que se indican a continuación.

20 [0075] Los materiales de partida fueron los siguientes: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, pureza del 99%), H_3PO_4 (Aldrich, pureza > 85%), LiOH (Aldrich, pureza > 98%) en la relación estequiométrica de 1:1:3,

[0076] bromuro de hexadeciltrimetilamonio (Aldrich, $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$, CTAB), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Fluka, pureza > 99,8%) y H_2O destilada.

25 1. Se prepara una solución de CTAB en una botella de PTFE (KARTELL Fluoroware, 100 ml) agitando lentamente el polvo blanco en una solución de agua y etanol (0,0124 moles de CTAB en una solución mixta de 15 g de H_2O destilada y 10 g de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) a 35°C por espacio de 120 minutos a fin de disolverlo completamente y obtener una solución diáfana.

30 2. Se prepara una solución de FeSO_4 en agua (0,0124 moles de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 15 g de H_2O destilada) en una probeta de 25 ml, y se la mezcla con H_3PO_4 (0,0124 moles).

35 3. Se añade la solución mixta de $\text{FeSO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ a la solución de tensoactivo (sol. 1) bajo agitación constante. Se agita lentamente la solución resultante por espacio de unos pocos (2-3) minutos.

4. Al final se añade la solución de LiOH (0,0372 moles de LiOH en 15 g de H_2O destilada, preparada en una probeta de 25 ml), evitando así la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, que puede ser fácilmente oxidado convirtiéndose así en Fe^{3+} .

40 5. La mezcla obtenida, cuyo valor pH era de entre 6,9 y 7,5, es agitada vigorosamente por espacio de 1 min., y es luego rápidamente transferida a un horno (BINDER APT.Line modelo ED 53, volumen 53 l, gama de T 20 - 300°C) y calentada a 120°C por espacio de 5 horas.

45 6. La botella es luego enfriada hasta la temperatura ambiente. El precipitado verde resultante es lavado varias veces con agua destilada (500 ml) para asegurar la total eliminación del exceso de tensoactivo, y es filtrado y secado a 40°C durante la noche (BINDER APT.Line modelo ED 53).

7. El tratamiento de calentamiento es realizado en nitrógeno para evitar la oxidación de Fe^{2+} para su conversión en Fe^{3+} ; y los polvos son sometidos a cochura a 615°C (velocidad de calentamiento de 2,0°C min.⁻¹) en un horno tubular (CARBOLITE Modelo MTF 12/38/400, Temp. máx. 1200°C), bajo flujo de N_2 puro por espacio de 12 horas, a fin de obtener la fase cristalina y de carbonizar el tensoactivo, produciendo así el recubrimiento de carbono sobre las partículas.

55 [0077] La caracterización, la preparación de los electrodos y los ensayos fueron realizados como se describe a continuación.

60 [0078] Los perfiles de difracción de rayos X de las muestras fueron obtenidos usando un difractómetro para polvo Philips Xpert MPD equipado con radiación de Cu-K α (V = 40 kV, i = 30 mA) y un monocromador secundario de grafito curvado. Los datos de difracción fueron recogidos dentro de la gama de ángulos 2 θ que está situada entre 10 y 80°, con un paso de adquisición de 0,02° y un tiempo por paso de 10 seg. Las muestras fueron también sometidas a una investigación con microscopio electrónico de barrido (SEM) para la caracterización morfológica, usando un microscopio FEI Quanta Inspect 200LV (aumento máx. de 1,5x10⁵).

[0079] Los electrodos para la evaluación de las propiedades electroquímicas fueron preparados extendiendo sobre un colector de corriente de aluminio, siguiendo la así llamada técnica de la "cuchilla rascadora", una lechada del material activo de LiFePO_4 (al 70% en peso) con negro de acetileno como conductor electrónico (Shawinigan Black AB50, Chevron Corp., EE.UU., 20% en peso) y poli(fluoruro de vinilideno) como aglomerante (PVdF, Solvay Solef 6020, 10% en peso) en N-metil-2-pirrolidona (NMP, Aldrich). Tras la evaporación del disolvente mediante suave calentamiento, se troquelaron a partir del folio discos de $0,785 \text{ cm}^2$ y los mismos se secaron calentándolos a 130°C bajo alto vacío por espacio de 5 h. Tras su transferencia al interior de una caja de guantes secos llenada con Ar (MBraun Labstar, contenido de O_2 y de $\text{H}_2\text{O} \leq 0,1 \text{ ppm}$), los discos fueron pesados antes de su uso en las pilas de ensayo, y mediante sustracción del peso medio de los discos de Al se calculó el peso de la mezcla de recubrimiento. Los electrodos de material compuesto se usaron en pilas T de tres electrodos con metal litio (cintas de litio de alta pureza, Aldrich) en calidad tanto del contraelectrodo como del electrodo de referencia y dos discos de lana de vidrio (Whatman GF/A) como separador. El electrolito líquido usado era LiPF_6 1,0M en una mezcla 1:1 de carbonato de etileno (EC) y carbonato de dietilo (DEC) (Ferro Corp., calidad para baterías).

[0080] El comportamiento electroquímico de las muestras de LiFePO_4 sintetizadas como cátodos para baterías basadas en Li fue sometido a ensayo mediante voltametría cíclica y ciclaje de carga/descarga galvanostática con un Sistema de Pruebas de Baterías modelo BT2000 de la Arbin Instruments ($I_{\text{máx}} = 10 \text{ A}$, $V = \pm 5 \text{ V}$). El electrolito líquido que se usó era LiPF_6 1,0M en una mezcla 1:1 de carbonato de etileno (EC) y carbonato de dietilo (DEC) (Ferro Corp., calidad para baterías). Las voltametrías cíclicas (CVs) fueron realizadas a temperatura ambiente en pilas T de tres electrodos (equipadas con tres colectores de corriente de acero inoxidable SS-316) con metal litio en calidad tanto del contraelectrodo como del electrodo de referencia. El potencial era de entre 2,50 y 4,20 V frente a Li^+/Li con una velocidad de barrido de $0,100 \text{ mV seg}^{-1}$. El barrido comienza hacia la rama de potencial creciente, eligiendo como valor de partida el O.C.V. (O.C.V. = voltaje en circuito abierto) de la pila. Los ensayos de ciclaje de carga y descarga galvanostática fueron llevados a cabo a temperatura ambiente en pilas Swagelok hechas por Teflon, equipadas con dos colectores de corriente de acero inoxidable SS-316, con metal litio como ánodo, ajustando los voltajes de corte a 2,50 - 4,00 V frente a Li^+/Li . Los rendimientos de carga/descarga de ciclaje de las pilas fueron evaluados en función del número de ciclos, a temperatura ambiente y a distintas tasas C que iban de la C/20 a la 100C (tasa de corriente $1\text{C} = 170 \text{ mA g}^{-1}$). La tasa C mide la intensidad aplicada para cargar o descargar una batería, y se expresa en fracciones o múltiplos de C. Una tasa C de 1C corresponde a la intensidad requerida para descargar totalmente una batería en 1 h, y una tasa de 0,5C o C/2 se refiere a la intensidad necesaria para efectuar la descarga en dos horas, y una tasa de 2C se refiere a la intensidad para efectuar la descarga en media hora.

Resultados obtenidos

1. Caracterización por XRD (XRD = difracción de rayos X)

[0081] El análisis efectuado sobre la base del patrón de difracción de rayos X en polvo de las muestras presenta (Fig. 1) una buena correspondencia con el patrón del LiFePO_4 de referencia. Las muestras se ven bien cristalizadas. Solamente la muestra con una más alta cantidad de etanol muestra la presencia de pocas fases cristalinas foráneas.

2. Análisis por SEM

[0082] La morfología de las muestras de LiFePO_4 fue estudiada mediante microscopía SEM (Fig. 2). La típica morfología de la muestra preparada sin una adición de codisolventes tales como alcoholes presenta pequeñas partículas esféricas. Una pequeña cantidad de alcohol cambia drásticamente la morfología: Ambas muestras preparadas mediante adición de etanol o isopropanol presentan partículas mayores más alargadas y que han perdido la forma esférica. Cuando la cantidad de etanol aumenta, los granos obtenidos son mayores y presentan partículas romboidales muy regulares.

3. Ensayos Electroquímicos

[0083] Las muestras preparadas sin adición de alcohol, como ya se ha descrito en G. Meligrana et al., J. Power Sources 160 (2006) 516 sin usar codisolvente, muestran un interesante rendimiento electroquímico a una baja tasa de corriente. Sin embargo, la capacidad de esta muestra cae en regímenes de alta tasa C. Se presentan en la Fig. 3 los datos electroquímicos de muestras sintetizadas mediante el uso de alcoholes, en comparación con datos del LiFePO_4 preparado sin codisolvente.

[0084] Como puede verse por la Fig. 3, cuando se usa un codisolvente para disolver el tensoactivo orgánico se mantiene considerablemente el comportamiento electroquímico incluso a muy altas velocidades de descarga (es decir, > 50 C), mientras que en caso de usar una solución acuosa de tensoactivo orgánico solamente el rendimiento electroquímico a velocidades de descarga de más de 20 C desciende significativamente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento que es para la producción de polvo de LiFePO_4 y comprende los pasos de:
 - a) prever una solución acuosa de un tensoactivo orgánico;
 - b) prever una solución acuosa de una sal de hierro (II) y mezclar dicha solución acuosa de sal de hierro (II) con una solución acuosa de un fosfato, para así contar con una solución mixta de sal de hierro (II)/fosfato que tenga una relación estequiométrica de Fe^{2+} :fosfato de aproximadamente 1:1;
 - c) añadir la solución mixta de sal de hierro (II)/fosfato a la solución de tensoactivo bajo agitación constante;
 - d) prever una solución acuosa que comprenda una sal de litio, añadir dicha solución acuosa que comprende una sal de litio a dicha solución mixta de sal de hierro (II)/fosfato para así contar con una mezcla que tenga una relación estequiométrica de Fe^{2+} :fosfato:sal de litio de aproximadamente 1:1:3 y agitar la mezcla resultante;
 - e) calentar la mezcla resultante a 80-200°C;
 - f) lavar el precipitado resultante para eliminar el tensoactivo sobrante, filtrar y secar el precipitado; y
 - g) tratar térmicamente el precipitado secado en una atmósfera inerte mediante cochura a 550-850°C por espacio de al menos 2 horas,
 en donde se añade un codisolvente durante o después de cualquiera de los pasos (a) a (d).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el tensoactivo orgánico comprende un catión de fórmula $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4^+$, en donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son independientemente entre sí cadenas de hidrocarburo, preferiblemente R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se seleccionan independientemente de entre los miembros del grupo que consta de alquilo de C_1 - C_{24} , arilo de C_6 - C_{24} o aralquilo de C_7 - C_{24} , más preferiblemente uno o dos grupos de entre los miembros del grupo que consta de R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se seleccionan independientemente de entre los miembros del grupo que consta de alquilo de C_8 - C_{20} o aralquilo de C_7 - C_{10} , y los otros dos o tres grupos de entre los miembros del grupo que consta de R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son alquilo de C_1 - C_4 , aun más preferiblemente R_1 es alquilo de C_{10} - C_{18} , y R_2 , R_3 y R_4 son alquilo de C_1 - C_4 .
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde el tensoactivo orgánico es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) o cloruro de benzalconio, preferiblemente es CTAB o cloruro de benzalconio, y más preferiblemente es CTAB.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el codisolvente es un alcohol, y preferiblemente un alcohol de C_1 - C_4 , y más preferiblemente es etanol o isopropanol.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el codisolvente es usado en una cantidad de más de un 0% volumétrico a un 40% volumétrico, y preferiblemente de un 5% volumétrico a un 35% volumétrico, sobre la base del volumen total de la solución final obtenida en el paso (d).
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el codisolvente es añadido en el paso (a) para así contar con una solución de tensoactivo orgánico en una mezcla de agua y codisolvente.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la solución de tensoactivo orgánico del paso (a) tiene una concentración de 0,3 a 1M, en donde el tensoactivo orgánico es preferiblemente CTAB.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el paso de tratar térmicamente el precipitado secado es realizado mediante cochura a 600-700°C.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la cochura se realiza por espacio de al menos 10 horas.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el tensoactivo orgánico es CTAB y la relación estequiométrica de la cantidad total de CTAB: LiFePO_4 es de 0,5-3:1.
11. Polvo de LiFePO_4 que es obtenible usando un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
12. Polvo de LiFePO_4 según la reivindicación 11, en donde el contenido de carbono del polvo es de un 1-5% en peso y el tensoactivo orgánico que usa para su preparación es CTAB.
13. Polvo de LiFePO_4 según las reivindicaciones 11 o 12, en donde la superficie específica según BET del polvo es de 15-60 m^2/g .
14. Material catódico para una pila de iones de Li que comprende el polvo de LiFePO_4 según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13.

- 5
15. Material catódico según la reivindicación 14, que comprende además un conductor eléctrico y un aglomerante.
 16. Pila de iones de Li que comprende un ánodo, un separador y un cátodo que comprende el material catódico según las reivindicaciones 14 o 15.

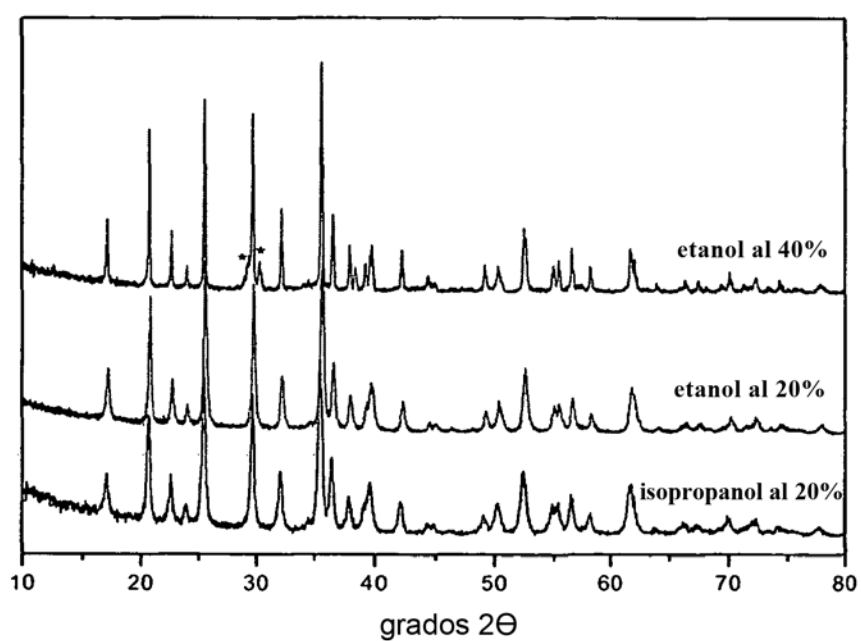


Fig. 1. Comparación entre los perfiles de difracción de rayos X de las muestras preparadas mediante el uso de distintos codisolventes

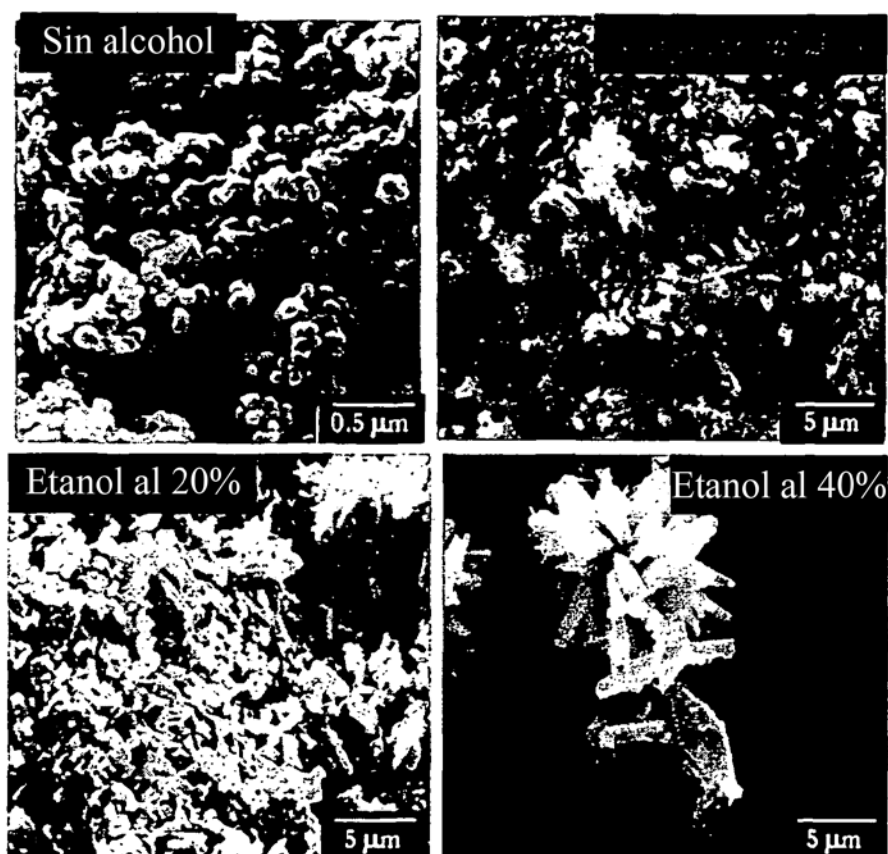


Fig. 2 Micrografías de SEM de las muestras de LiFePO_4 preparadas sin y con adición de codisolventes

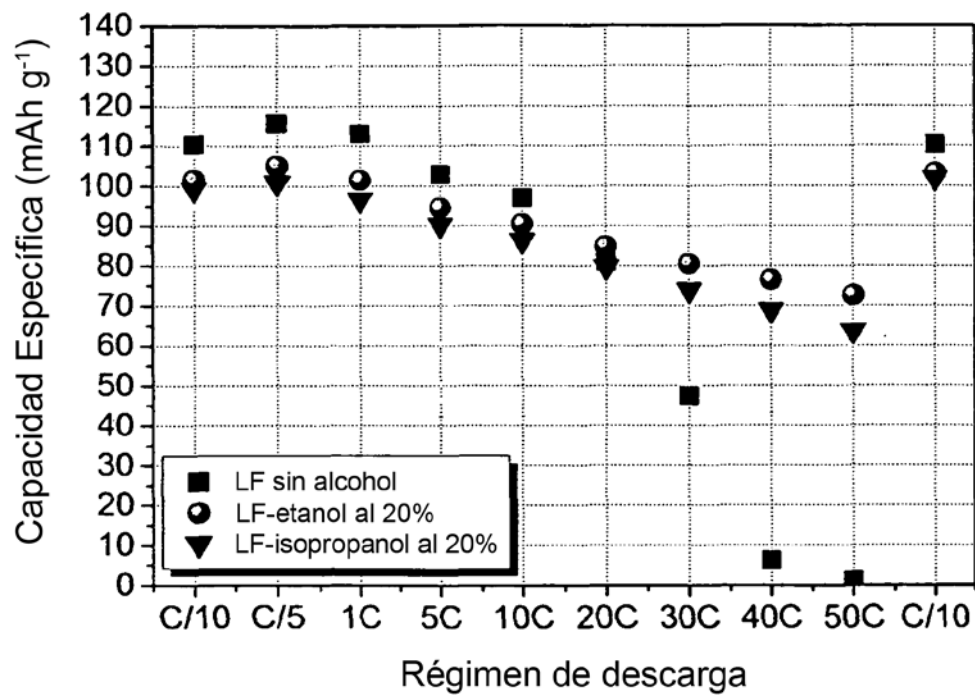


Fig. 3 Comportamiento electroquímico hasta regímenes de muy alta intensidad de muestras de LiFePO_4 preparadas sin alcohol y con un 20% de etanol o isopropanol.