



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 335 854**

⑫ Número de solicitud: 200901993

⑬ Int. Cl.:
H01M 4/58 (2010.01)
C01D 3/02 (2006.01)

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **14.10.2009**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **05.04.2010**

Fecha de la concesión: **16.02.2011**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **28.02.2011**

⑱ Fecha de publicación del folleto de la patente:
28.02.2011

⑲ Titular/es: **Fundación Universitaria San Pablo-CEU
Isaac Peral, 58
28040 Madrid, ES**

⑳ Inventor/es: **Gonzalo Martín, Elena Cándida;
García Alvarado, Flaviano y
Kuhn, Alois**

㉑ Agente: **Fuentes Palancar, José Julián**

㉒ Título: **Electrodo catódico Li-Fe-F para baterías recargables de litio y de ión litio, preparado a partir de disoluciones acuosas a temperatura ambiente.**

㉓ Resumen:

Electrodo catódico Li-Fe-F para baterías recargables de litio y de ión litio, preparado a partir de disoluciones acuosas a temperatura ambiente.

Electrodo catódico derivado de fluoruros de hierro Li-Fe-F para baterías recargables de litio y de ión litio, constituido por el polimorfo monoclinico del fluoruro de composición Li_3FeF_6 , designado como $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$, obtenido mediante una reacción química de precipitación en disolución acuosa de una sal soluble de hierro (III), una sal soluble de litio y ácido fluorhídrico, a una temperatura entre la ambiente y los 60°C, condiciones bajo las cuales el fluoruro no llega a entrar en disolución. Este material, una vez activado por disminución mecánica de su tamaño de partícula, ofrece unas cualidades electroquímicas similares a la de los otros fluoruros de hierro actualmente utilizados en dicho tipo de baterías, pero con la importante ventaja de poder ser fabricado a escala industrial mediante un proceso, que por llevarse a cabo en disolución acuosa y a temperatura ambiente, supone una importante reducción en coste energético e impacto ambiental.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

ES 2 335 854 B1

DESCRIPCIÓN

Electrodo catódico Li-Fe-F para baterías recargables de litio y de ión litio, preparado a partir de disoluciones acuosas a temperatura ambiente.

La presente invención se refiere a un material activo de electrodo positivo o cátodo basado en el esqueleto Li-Fe-F de los fluoruros de hierro, concretamente es el polimorfo monoclinico del fluoruro de composición Li_3FeF_6 , designado como $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$, que una vez activado convenientemente disminuyendo su tamaño de partícula por tratamiento mecánico, encuentra aplicación industrial ventajosa en la fabricación de baterías de litio y de ión litio de tipo secundario (recargables), debido a que el proceso por el que se obtiene tiene lugar en condiciones tan suaves y limpias como las establecidas para una reacción química de precipitación en medio acuoso y a temperatura ambiente.

Este proceso de obtención del polimorfo monoclinico, $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$, reivindicado también de invención, consiste básicamente en una reacción de precipitación en disolución acuosa de una sal soluble de hierro (III), una sal soluble de litio y ácido fluorhídrico, a una temperatura entre la ambiente y los 60°C , condiciones bajo las cuales el fluoruro no llega a disolverse en agua, no habiendo peligro de que en la producción industrial el ión fluoruro pueda pasar al sistema hídrico natural.

A partir de $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$ se puede obtener un derivado ortorrómbico, $\beta\text{-Li}_3\text{FeF}_6$, que solo difiere en la estructura cristalina y que tiene similar actividad electroquímica, sin embargo, esta variante estructural, aunque también se incluye en la materia reivindicada, no aporta una ventaja competitiva en cuanto que su producción tiene lugar a temperaturas elevadas en condiciones de ausencia de oxígeno y agua.

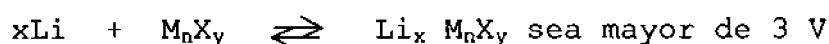
Por tanto, el objeto de la invención es el nuevo electrodo $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$ para baterías recargables de litio, que ofreciendo unas prestaciones electroquímicas similares a la de los otros fluoruros de hierro actualmente utilizados en este tipo de baterías, en particular FeF_3 , por primera vez puede ser obtenido mediante un proceso llevado a cabo en disolución acuosa a temperatura ambiente, lo que supone una importante reducción del coste energético y del impacto ambiental.

El campo técnico en que se encuadra la invención es el de los procedimientos o medios para la conversión directa de energía química en energía eléctrica; en particular, el de los electrodos para las referidas baterías secundarias de litio y de ión litio.

Estado de la técnica

Dentro del ámbito de las baterías de litio y de ión litio, prosigue la búsqueda de materiales que puedan actuar como electrodo positivo aceptando iones litio durante la etapa de descarga procedentes del electrodo negativo (litio metálico o bien un material diferente del litio que se comporta como fuente de litio). Se pretende alcanzar diversas metas que hagan posible la comercialización de baterías más competitivas y con prestaciones mejoradas. Dichas metas pueden resumirse en que el material, M_nX_y (M=metal o combinación de metales, X= no metal o combinación de no metales) presente las siguientes características:

- 1) Que su potencial medio de reducción frente a litio, caracterizado por el potencial de la reacción



- 2) Que la cantidad x en dicha anterior reacción sea tan elevado como para proporcionar una cantidad de electricidad (capacidad) superior a los 100 mAh/g de material activo

- 3) Que la reversibilidad de la reacción anterior sea tal que permita realizar multitud de ciclos de descarga-carga en la batería que use el material M_nX_y como electrodo positivo

- 4) Que su síntesis sea lo menos costosa posible

- 5) Que presente una baja toxicidad y escaso impacto ambiental.

Y así, aún existiendo numerosos materiales que cumplen unas u otras características, y no siempre todas a la vez, tan solo unos pocos han sido seleccionados por la industria de producción de baterías para la puesta en el mercado de baterías de ión litio. Entre estos, en una primera etapa el material elegido fue LiCoO_2 [1,2]. Posteriormente, tanto el coste económico de su síntesis como su posible tóxicidad, han llevado a las empresas del sector a la fabricación de baterías de ión litio a usar como electrodo positivo el más recientemente descubierto olivino de composición LiFePO_4 [3]. Además de la buena ciclabilidad de este material, el hecho de que el metal de transición que lo constituye, y lo hace activo electroquímicamente, sea hierro ha impulsado su implantación. Nótese, que este metal además de abundante es poco contaminante y poco tóxico.

Sin embargo tanto LiFePO_4 como LiCoO_2 son productos que desde el punto de vista de producción industrial requieren altas temperaturas [1,3,4]. Por ello se ha realizado un esfuerzo por parte de la comunidad científica e industrial para obtener dichos materiales a más bajas temperaturas. Por ejemplo, en el caso de LiFePO_4 el uso de diversos métodos ha conseguido rebajar estas elevadas temperaturas por debajo de los 700°C usando métodos de sol-gel [5-

8]. Es evidente que el desarrollo de métodos de síntesis que permitan obtener dichos materiales a temperaturas más bajas sería más que deseable y conllevaría una mejora del proceso industrial de fabricación de baterías de ión litio. Y así, en el caso del LiFePO_4 se han descrito en los últimos años métodos de síntesis que pueden disminuir el coste de dicha producción industrial. Para ello se han desarrollado procedimientos de síntesis de este material a base de hierro a más bajas temperaturas, como por ejemplo los métodos hidrotermales, que utilizan temperaturas cercanas a los 200°C si bien posteriormente se requiere un calentamiento a alta temperatura, para proceder a la cristalización del material formado [9]. Parece ahora claro que un siguiente avance sería la obtención a temperatura ambiente de este producto a base de hierro que presenta las características electroquímicas deseadas, y más arriba enumeradas. No obstante hasta el momento presente esto no ha sido conseguido.

Por otro lado, y en relación con el uso de compuestos de hierro como electrodo en baterías de litio y de ión litio, puede considerarse que el descubrimiento de la capacidad que tiene el compuesto denominado trifluoruro de hierro (fluoruro de hierro (III)) de intercalar litio, ha representado un avance importante [10-13]. No obstante, dicho producto, de fórmula FeF_3 , conocido y comercializado desde hace décadas, como catalizador de reacciones orgánicas y reactivo base para muchos otros procesos químicos, ha de prepararse por métodos agresivos como los descritos en las patente US2008267855-A1 y US4938945, y los referenciados en dicho documento como estado del arte anterior. Algunos utilizan ácido fluorhídrico anhidro como medio de reacción, expresando además claramente que la síntesis debe hacerse en ausencia de oxidantes como O_2 , H_2O , etc., lo que encarece y complica notablemente el proceso de síntesis, mientras que otros hacen uso de F_2 gaseoso e incluso HF gaseoso, productos ambos, tóxicos y de difícil manejo. En los casos en los que se puede preparar a partir de disoluciones de ácido fluorhídrico anhidro, la presencia de mínimas cantidades de agua lleva a la formación de productos oxigenados que perjudican la formación de fluoruro deseado (véase el caso de las señaladas patentes de producción de FeF_3). Por tanto, las buenas prestaciones electroquímicas de FeF_3 como material de electrodo quedan empañadas por una síntesis, que aún llevándose a cabo a temperatura ambiente debe realizarse en condiciones agresivas y muy controladas respecto al entorno de reacción (humedad y oxígeno), encareciendo notablemente el proceso.

Así pues, un nuevo avance en la producción de materiales útiles como el electrodo positivo de baterías recargables de litio a base de hierro sería la síntesis a partir de disoluciones acuosas a temperaturas cercanas a la ambiente. Esta mejora es divulgada por primera vez en la presente solicitud de patente, con la descripción de la síntesis y caracterización del polimorfo monoclinico de Li_3FeF_6 , denominado por algunos autores [14,15] como $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$, su preparación como material de electrodo competitivo y la demostración de la actividad electroquímica conseguida.

Además de la principal ventaja que este material presenta, la de su obtención a temperaturas moderadas y en medio acuoso, también es destacable el bajo impacto ambiental del proceso, ya que en este caso el fluoruro no llega a disolverse en agua, por lo que no hay peligro de que en la producción industrial pueda pasar al sistema hídrico natural.

Haciendo una búsqueda de antecedentes patentados a nivel mundial en las bases de datos Invenet y Worlwide se ha visto que hay bastante patentes sobre fluoruros y fosfatos de hierro utilizados como electrodos positivos para baterías de litio y de ión litio, como es el caso de las patentes europeas con número de publicación para España EP2169425-T3, "Fosfatos de litio intercalado, que contienen litio, y su uso como material de electrodo positivo o negativo en una baterías secundaria de litio", y EP2236519-T3, "Fosfatos de litio binarios, ternarios y cuaternarios, procedimiento para su producción y su uso" (como material catódico), pero no se han encontrado composiciones basadas en el sistema Li-Fe-F para dichos electrodos, confirmándose que tanto el material electroactivo desarrollado como el proceso por el que se obtiene son de propia invención.

La invención

Entrando en la descripción detallada de la invención, se puede empezar presentándola como la de un material electrodico positivo basado en el esqueleto Li-Fe-F (litio-hierro-flúor) de los derivados de fluoruros de hierro, que obtenido por un novedoso proceso de reacción química de precipitación en medio acuoso a baja temperatura, y una vez preparado convenientemente, presenta actividad electroquímica adecuada para poder ser utilizado como electrodo catódico en baterías recargables o secundarias de litio y de ión litio.

En concreto, este material es el polimorfo monoclinico del fluoruro de fórmula química Li_3FeF_6 , que algunos autores denominan como polimorfo alfa ($\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$), a partir del cual se puede obtener, si fuera de interés, un derivado, que solo difiere en la estructura cristalina, y que presenta similares prestaciones electroquímicas, el polimorfo ortorrómbico de Li_3FeF_6 , que los mismos autores denominan como polimorfo beta ($\beta\text{-Li}_3\text{FeF}_6$).

Conviene aclarar que no existe una asignación inequívoca o unívoca de las letras griegas α (alfa) y β (beta) a los dos sistemas cristalinos que adoptan dichas fases. Para el aristotipo Li_3AlF_6 , la fase de baja temperatura, ortorrómbica, se designa con α , mientras que la fase estable a alta temperatura, monoclinica, es designada β . Esta denominación es adoptada por Massa *et al.* [16] para α - y $\beta\text{-Li}_3\text{FeF}_6$, siendo las fases ortorrómbica y monoclinica, respectivamente. Sin embargo, trabajo anterior de Tressaud *et al.* [14,15] sobre Li_3FeF_6 utiliza la letra β para la fase ortorrómbica y α para la fase monoclinica. En la presente invención se ha adoptado el simbolismo propuesto por Tressaud, designando la fase monoclinica como α , y la fase ortorrómbica como β . Pero en cualquier caso y para mayor claridad se hace referencia a ellas también según la métrica de su celda (monoclinica y ortorrómbica).

ES 2 335 854 B1

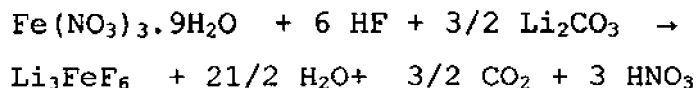
Tenemos, por tanto, que el material objeto de esta patente puede describirse mediante la fórmula química Li_3FeF_6 , y que en función de las condiciones de síntesis presenta dos variaciones estructurales del tipo polimorfo, conocidas como α (α) o monoclinica, y β (β) u ortorrómbica. Estas dos variaciones estructurales del material se caracterizan a través de las reflexiones obtenidas de experimentos de difracción de rayos X, según los diagramas de la Figura 1 para la forma monoclinica (α - Li_3FeF_6), con los espaciados (d) y valores de 2θ ($^\circ$) asignados para las reflexiones más significativas en las Tablas I y II del apartado "caracterización estructural", y según los diagramas de la Figura 2 para la forma ortorrómbica (β - Li_3FeF_6), con los espaciados (d) y valores de 2θ ($^\circ$) asignados en las Tablas III y IV de dicho apartado.

Los listados mostrados en las referidas Tablas contienen las reflexiones más significativas (intensidad mayor o igual que el 1% de la reflexión con la intensidad máxima). Las medidas de las Tablas I y III han sido obtenidas en modo reflexión en el rango de ángulos $2\theta = 10$ - 100° con un equipo D8 (Bruker) operado a 45 kV y 40 mA, utilizando un monocromador híbrido con radiación $\text{CuK}\alpha 1$ y un detector rápido X'Celerator de tipo RTMS. No obstante dada la absorción de esta radiación de cobre por el elemento constituyente hierro, ambos polimorfos quedan mejor caracterizados a través de las reflexiones obtenidas usando el mismo tipo de experimento pero con un equipo X'Pert Pro operado a 50 kV y 40 mA, utilizando radiación $\text{MoK}\alpha 1$ ($\lambda=0.7114 \text{ \AA}$) con monocromador secundario y cuyas reflexiones significativas se encuentran recogidas en las Tablas II y IV. En este caso el rango de ángulos fue $2\theta = 4$ - 50° .

Si bien los dos polimorfos que responden a la fórmula química Li_3FeF_6 pueden presentar unas características excelentes en cuanto a vida útil y ciclabilidad de un cátodo en los términos que hacen referencia al rendimiento de una batería de litio secundaria, sólo el polimorfo monoclinico (α - Li_3FeF_6) presenta las ventajas arriba señaladas en cuanto a los aspectos de la síntesis, ya que el ortorrómbico (β - Li_3FeF_6) ha de ser obtenido por tratamiento térmico del primero o de la correspondiente mezcla de reactivos a temperaturas tan altas como 700 - 800°C [15], y en condiciones de estricta ausencia de oxígeno y humedad. En caso contrario se produce la descomposición por hidrólisis parcial o total del fluoruro deseado, resultando en mezclas de fases. Así, aunque ambos compuestos se pueden obtener a escala de laboratorio en cantidades apreciables y de forma reproducible, el polimorfo monoclinico o α es el preferido en cuanto al proceso de síntesis reivindicado, dado que se produce a temperatura próxima a la ambiente y a partir de disoluciones acuosas, y así puede ser implementado a nivel industrial con mayor facilidad, con un coste más reducido.

El proceso de síntesis reivindicado para el material electrodo positivo Li_3FeF_6 en su forma de polimorfo monoclinico, α - Li_3FeF_6 , para ser utilizado como electrodo catódico en el referido tipo de baterías de litio, se basa en la reacción de precipitación en disolución acuosa de una sal soluble de hierro (III), una sal soluble de litio y ácido fluorhídrico, a una temperatura entre la ambiente y los 60°C .

Como realización preferida, la reacción de precipitación ocurre en disolución acuosa de nitrato de hierro, carbonato de litio y ácido fluorhídrico diluido, a temperatura ambiente, de acuerdo con la reacción química:



según se describe de forma pormenorizada más adelante, en el apartado "síntesis".

Por otro lado, para que α - Li_3FeF_6 resulte apto como electrodo positivo en el desarrollo de baterías recargables de litio e ión litio, es necesario someter al material a un proceso de molienda mecánica en presencia de carbón conductor para disminuir su tamaño de partícula y activarle frente a la inserción de litio. Si se reduce el tamaño de dominio cristalino hasta conseguir partículas con un tamaño por debajo de unas pocas decenas nanómetros, el material se activa y es capaz de aceptar litio a través de una reacción de inserción reversible que permite su uso como electrodo positivo. Las capacidades obtenidas dependen ampliamente del tamaño de partícula dado el carácter aislante de este fluoruro. Así por ejemplo con polvos consistentes en partículas con tamaños de unos 80 - 150 nm se alcanzan capacidades del orden de los 65 mAh/g entre $2,5$ y $4,5 \text{ V}$, lo que representa una energía específica cercana a los 250 Wh/kg . Es de predecir que, como en otros casos de materiales aislantes, la molienda de alta energía produzca materiales con tamaños de partícula más pequeños (menor que 40 nm) y que se llegue a poner en juego toda la capacidad teórica de Li_3FeF_6 monoclinico, correspondiente a la formación de Li_4FeF_6 , esto es 140 mAh/g lo que representaría una energía específica de 500 Wh/kg .

Dicha capacidad y energía de α - Li_3FeF_6 corresponden a valores que cualquier experto en la técnica considerará equivalentes a los encontrados para otros fluoruros, en particular el FeF_3 , lo que valida a este material para ser utilizado como electrodo catódico de baterías recargables de litio y de ión litio, bien por si solo, o como componente o aditivo en materiales compuestos o mezclas que actúen como electrodos catódicos en dicho tipo de baterías.

El buen comportamiento que además muestra el compuesto Li_3FeF_6 monoclinico en sucesivos ciclos de carga y descarga a diferentes barridos de C/n , sugiere que un adecuado estudio de su procesamiento y fabricación del electrodo mejorará aún más sus propiedades, mostrándose por tanto como candidato a su comercialización como electrodo positivo en baterías de litio secundarias, pero con una importante ventaja respecto a los materiales actualmente utilizados de similares prestaciones, que es la de poder ser obtenido en condiciones tan suaves e idóneas para su escalado industrial como las establecidas por un proceso de precipitación a partir disoluciones acuosas a temperatura ambiente.

En efecto, mientras que el producto al que se refiere la presente patente es obtenido fácilmente en disoluciones acuosas en las que el ácido fluorhídrico (40%) se usa como reactivo, el mencionado material de electrodo FeF_3 ha de prepararse por métodos más agresivos como los descritos en las patentes US2008267855-A1 y US4938945, y los referenciados en estos documentos como estado de la técnica anterior. Algunos de estos métodos utilizan ácido fluorhídrico anhidro como medio de reacción, expresando además claramente que la síntesis debe hacerse en ausencia de oxidantes como O_2 , H_2O , etc., lo que encarece y complica notablemente el proceso de síntesis, mientras que otros hacen uso de F_2 gaseoso e incluso HF gaseoso, productos ambos, tóxicos y de difícil manejo.

Por tanto, la ventaja principal aportada por la presente invención es el disponer de un material basado en un fluoruro de hierro, el polimorfo monoclinico del compuesto Li_3FeF_6 , útil como electrodo catódico de baterías recargables de litio, producido a través de reacciones de precipitación en disolución acuosa llevadas a cabo a temperatura próximas a la ambiente, entre 25-60°C, siendo esta la primera vez que compuestos que presentan esta aplicación se preparan a temperaturas tan bajas, si se comparan con los 200-300°C usados en síntesis hidrotermal o los 800-1300°C usados en las síntesis por vía cerámica, o vía precursores varios (nitratos, citratos, etc.) que finalmente deben ser sometidos a un tratamiento a alta temperatura. Dicha posibilidad supone una importante rebaja del coste energético en la producción industrial del referido material inorgánico para electrodos positivos en baterías de litio y de ión litio.

Otra ventaja no menos importante que el material de invención presenta es el bajo impacto ambiental de su comentado proceso productivo. Es cierto que la presencia del ión fluoruro procedente de compuestos fluorados es perjudicial para el medio ambiente si estos llegan a disolverse y entrasen en el sistema hídrico natural, pero en este caso el fluoruro reivindicado es muy insoluble en agua, permaneciendo estable y en estado sólido en cantidades elevadas de agua, por lo que, en caso de derrame accidental, podría ser retirado por métodos físicos, y por ende mucho más baratos. Por otro lado, dicha baja solubilidad hace muy poco probable que sea ingerido de forma accidental tras su contacto con sistemas acuosos.

Dibujos y diagramas

Para la mejor comprensión del nuevo material desarrollado para servir de electrodo positivo en las baterías de litio, se acompañan varios dibujos y diagramas, recogidos en las ocho figuras incluidas al final de la presente memoria.

Las Figuras 1 y 2, a las que ya se ha hecho referencia en la explicación de la invención, muestran los difractogramas de rayos X registrado en modo reflexión. Los gráficos a) son los difractogramas obtenidos con radiación $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), y los gráficos b) los obtenidos con radiación $\text{MoK}\alpha 1\alpha 2$ ($\lambda = 0,7114 \text{ \AA}$).

Las Figura 3 son una representación esquemática de las estructuras cristalina de a) $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$, (monoclinica), y b) $\beta\text{-Li}_3\text{FeF}_6$ (ortorrómbica).

La Figura 4 muestra ejemplos de diversos ejes de zona obtenidos mediante difracción de electrones sobre una muestra de $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$ monoclinica obtenida por precipitación, según el procedimiento descrito.

El gráfico de la Figura 5 representa la pérdida de masa en función de la temperatura de $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$ (monoclinica) en atmósfera de nitrógeno con trazas de oxígeno.

El gráfico de la Figura 6 representa el primer ciclo descarga-carga de una pila botón de litio a 0,1 mA/cm² (C/24) en el rango 3,25-0,9 V, que usa como electrodo positivo una mezcla de $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$ (monoclinico), carbón conductor y PTFE como aglutinante en una proporción en peso de 75:20:5, donde los tres componentes han sido mezclados manualmente.

El gráfico de la Figura 7 representa el primer ciclo descarga-carga de una pila botón de litio a 0,1 mA/cm² (C/24) en el rango 3,25-2,5 V, que usa como electrodo positivo una mezcla de $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$ (monoclinico), carbón conductor y PTFE como aglutinante en una proporción en peso de 75:20:5, donde los dos primeros componentes han sido mezclados usando un molino de bolas durante 5 h a 500 r.p.m.

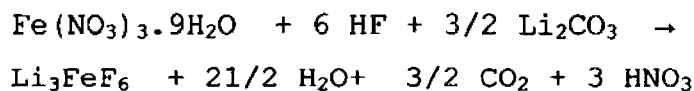
Por último, los gráficos de la Figura 8: muestran el comportamiento cíclico de una pila botón de litio a 0,1 mA/cm² (C/24) en el rango 3,25-2,5 V, que usa como electrodo positivo una mezcla de $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$ (monoclinico), carbón conductor y PTFE como aglutinante en una proporción en peso de 75:20:5, donde los dos primeros componentes fueron mezclados usando un molino de bolas durante 5 h a 670 r.p.m. La figura muestra la variación del voltaje con a) el contenido de litio intercalado, y b) el tiempo.

Síntesis y caracterización estructural

Síntesis de la fase $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$ (monoclinica)

Los reactivos de origen para la síntesis del polimorfo monoclinico $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$, son el nitrato de hierro, o cualquier sal soluble de hierro (III), el carbonato de litio, o cualquier sal soluble de litio, y ácido fluorhídrico diluido, por ejemplo al 40%, según la siguiente reacción global:

ES 2 335 854 B1



En una síntesis tiplea se disuelve el nitrato de hierro en la mínima cantidad de agua, y se le añade a continuación la cantidad estequiométrica de HF acuoso. A esta mezcla se le añade la cantidad estequiométrica de carbonato de litio y se agita durante unas horas a una temperatura que puede oscilar entre la ambiente y 60°C, hasta que se obtiene un precipitado blanco. El precipitado se lava con agua y se deja secar al aire. Si se deseara y con objeto de acelerar el secado puede usarse tanto vacío como temperaturas moderadas cercanas a los 80°C.

Así por ejemplo, para la obtención de 1 gramo como rendimiento teórico, y por tanto máximo, de producto se utilizan las siguientes cantidades: A 25 ml de H₂O destilada, se le añaden 2,143 g de Fe(NO₃)₃·9H₂O del 98% de riqueza y 1,5 mL de HF al 40% de concentración. A continuación se le añade con agitación constante 0,5541 g de Li₂CO₃ del 99% de riqueza. Se continúa la agitación a la temperatura de 60°C hasta la aparición de un precipitado de color blanco.

Este método sintético para la obtención de α-Li₃FeF₆ mediante reacciones de precipitación, permite la formación de partículas de material con tamaño de dominio cristalino alrededor de los 250-400 nm según se desprende de los experimentos de microscopía electrónica de transmisión llevados a cabo y del análisis de los diagramas de difracción de rayos X usando la Ecuación de Scherrer [17,18]:

$$d = (k \cdot \lambda) / (\beta \cos \theta)$$

donde k la constante de Scherrer (se toma como valor medio 0,9), λ la longitud de onda de la radiación con la que se realiza la medida (por ejemplo para CuKα1, λ=1,54056 Å), β anchura media de pico a mitad de altura expresada en radianes, θ ángulo de Bragg de la reflexión considerada.

Caracterización de las fases α-Li₃FeF₆ (monoclínica) y β-Li₃FeF₆ (ortorrómbica)

El producto α-Li₃FeF₆ obtenido de la forma descrita presenta los diagramas de difracción de rayos X mostrados en las Figuras 1 cuando se le analiza con radiación de Cu Kα1 (Figura 1a), donde λ=1,54056 Å, o de Mo Kα12 (Figura 1b), donde λ=0,7093 Å, y cuyas reflexiones principales están reflejadas en las respectivas Tablas I y II.

Caracterizado el producto también mediante difracción de electrones (ver los ejemplos de ejes de zona mostrados en la Figura 4) se encuentra que la celda cristalina tiene las dimensiones a = 14,414(1) Å; b = 8,6685(7) Å; c = 10,0359(8) Å; ángulo monoclinico β = 95,730(4)°, cristalizando en el grupo C1 2/C 1 (nº 15).

TABLA I

Nº de reflexión	2θ (°)	d (Å)	hkl	I
1	12,315	7,1812	2 0 0	1
2	14,471	6,1159	-1 1 1	1
3	17,727	4,9994	0 0 2	3
4	20,446	4,3402	0 2 0	62
5	20,595	4,3092	-2 0 2	3
6	20,883	4,2503	-1 1 2	80
7	21,176	4,1921	3 1 0	100
8	21,917	4,0521	1 1 2	10
9	22,643	3,9238	2 0 2	35
10	23,699	3,7512	3 1 1	2
11	26,508	3,3598	-3 1 2	2
12	27,187	3,2774	0 2 2	5
13	28,941	3,0826	3 1 2	4
14	29,115	3,0646	-4 0 2	24

ES 2 335 854 B1

5	15	29,180	3,0579	-2 2 2	10
	16	30,692	2,9107	2 2 2	35
	17	32,080	2,7878	4 0 2	28
	18	32,895	2,7206	-4 2 1	1
	19	35,841	2,5034	-4 2 2	12
10	20	35,962	2,4953	-5 1 2	1
	21	36,247	2,4763	3 3 0	16
	22	36,704	2,4465	1 3 2	3
15	23	36,913	2,4331	-3 3 1	2
	24	37,543	2,3937	6 0 0	7
	25	38,556	2,3331	1 1 4	5
20	26	39,060	2,3042	5 1 2	6
	27	39,294	2,2910	2 0 4	15
	28	39,747	2,2659	-3 3 2	38
25	29	40,078	2,2479	-6 0 2	2
	30	40,332	2,2344	-3 1 4	2
	31	41,486	2,1749	3 3 2	54
30	32	41,582	2,1701	0 4 0	3
	33	41,662	2,1661	0 2 4	3
	34	41,895	2,1546	-4 0 4	24
35	35	42,503	2,1251	-2 2 4	4
	36	43,122	2,0960	6 2 0	8
	37	43,714	2,0691	3 1 4	9
40	38	44,691	2,0260	2 2 4	3
	39	44,854	2,0191	5 1 3	2
	40	45,531	1,9906	0 4 2	2
45	41	46,235	1,9619	4 0 4	6
	42	46,835	1,9382	-2 4 2	3
	43	46,888	1,9361	-5 1 4	9
50	44	46,889	1,9361	-5 3 2	9
	45	47,049	1,9298	-4 2 4	1
	46	47,318	1,9195	-7 1 2	7
55	47	47,861	1,8990	2 4 2	7
	48	48,497	1,8756	6 2 2	1
	49	49,004	1,8573	1 3 4	3
60	50	49,421	1,8426	5 3 2	23
	51	50,023	1,8219	-6 0 4	5
	52	50,483	1,8063	-3 3 4	5

65

ES 2 335 854 B1

53	50,814	1,7953	7 1 2	1
54	51,046	1,7877	4 2 4	3
55	51,563	1,7710	-4 4 2	5
56	53,074	1,7241	2 2 5	1
57	53,358	1,7156	3 3 4	6
58	53,599	1,7084	6 2 3	1
59	54,586	1,6799	-6 2 4	2
60	55,704	1,6488	6 0 4	6
61	55,871	1,6442	-1 1 6	2
62	56,046	1,6395	-7 1 4	3
63	56,076	1,6387	0 4 4	2
64	56,121	1,6375	-5 3 4	4
65	56,198	1,6354	-1 5 2	6
66	56,325	1,6320	3 5 0	8
67	56,501	1,6274	-7 3 2	20
68	56,753	1,6207	-2 4 4	1
69	57,255	1,6077	6 4 0	6
70	58,000	1,5888	2 0 6	2
71	58,539	1,5755	2 4 4	4
72	58,784	1,5695	9 1 0	2
73	59,357	1,5557	0 2 6	2
74	59,574	1,5506	-2 2 6	2
75	59,613	1,5496	7 3 2	3
76	59,969	1,5413	6 2 4	3
77	60,190	1,5362	3 5 2	2
78	60,330	1,5329	8 2 2	4
79	60,359	1,5323	-8 0 4	4
80	60,555	1,5278	5 3 4	3
81	62,165	1,4920	2 2 6	2
82	62,202	1,4912	7 1 4	2
83	62,797	1,4785	-4 2 6	5
84	63,915	1,4553	4 4 4	3
85	64,211	1,4493	-1 3 6	24
86	64,341	1,4467	0 6 0	17
87	64,433	1,4448	-8 2 4	2
88	65,871	1,4167	-3 3 6	2
89	66,516	1,4046	5 5 2	2
90	66,904	1,3973	9 3 0	7

ES 2 335 854 B1

	91	67,015	1,3953	-6 4 4	2
	92	67,094	1,3939	8 0 4	2
5	93	67,195	1,3920	-9 1 4	2
	94	67,398	1,3883	-3 5 4	1
	95	68,012	1,3773	-9 3 2	5
10	96	68,670	1,3656	5 1 6	3
	97	69,149	1,3574	2 6 2	3
	98	69,687	1,3482	-10 2 2	3
15	99	69,829	1,3458	3 5 4	2
	100	69,868	1,3451	-7 1 6	1
	101	71,295	1,3217	0 4 6	2
20	102	71,492	1,3185	-2 4 6	1
	103	71,630	1,3163	9 3 2	3
	104	71,852	1,3128	6 4 4	2
25	105	72,142	1,3082	-4 6 2	5
	106	72,181	1,3076	8 4 2	3
	107	72,215	1,3071	-5 5 4	2
30	108	72,546	1,3019	-7 5 2	3
	109	74,446	1,2733	-4 4 6	3
	110	75,961	1,2517	-8 4 4	1
35	111	78,058	1,2232	2 6 4	2
	112	78,132	1,2222	1 1 8	2
	113	78,202	1,2213	11 1 2	1
40	114	78,990	1,2111	2 0 8	1
	115	79,451	1,2052	-1 5 6	1
	116	79,592	1,2034	-2 2 8	2
45	117	79,727	1,2017	-1 7 2	2
	118	79,782	1,2010	-4 6 4	5
	119	79,834	1,2004	3 7 0	2
50	120	80,120	1,1968	12 0 0	3
	121	80,900	1,1872	-10 4 2	2
	122	81,936	1,1748	9 5 0	2
55	123	82,791	1,1649	8 0 6	1
	124	82,835	1,1643	4 6 4	2
	125	83,766	1,1538	12 2 0	2
60	126	84,514	1,1455	4 0 8	1
	127	85,431	1,1355	1 3 8	2
65	128	85,670	1,1329	-6 6 4	1

ES 2 335 854 B1

129	88,819	1,1007	-5 3 8	2
130	90,201	1,0874	6 6 4	2
131	90,456	1,0850	0 8 0	1
132	90,478	1,0848	-2 4 8	2
133	91,290	1,0773	-8 0 8	2
134	91,901	1,0717	3 7 4	1
135	94,153	1,0519	-8 6 4	2
136	94,612	1,0480	12 4 0	1

TABLA II

N° de reflexión	2 θ (°)	d (Å)	hkl	I
1	8,147	4,9982	0 0 2	3
2	9,387	4,3343	0 2 0	60
3	9,453	4,3040	-2 0 2	8
4	9,585	4,2449	-1 1 2	90
5	9,719	4,1864	3 1 0	100
6	10,056	4,0464	1 1 2	10
7	10,206	3,9871	-3 1 1	2
8	10,386	3,9181	2 0 2	40
9	12,134	3,3556	-3 1 2	3
10	12,441	3,2730	0 2 2	5
11	13,232	3,0782	3 1 2	1
12	13,307	3,0608	-4 0 2	14
13	13,418	3,0540	-2 2 2	4
14	14,017	2,9065	2 2 2	37
15	14,639	2,7837	4 0 2	4
16	16,409	2,5002	-4 2 2	15
17	16,491	2,4729	3 3 0	15
18	16,968	2,4038	-1 1 4	1
19	17,168	2,3904	6 0 0	2
20	17,418	2,3422	4 2 2	1
21	17,510	2,3299	1 1 4	1
22	17,734	2,3008	5 1 2	3
23	17,836	2,2877	2 0 4	15
24	18,033	2,2629	-3 3 2	31
25	18,177	2,2451	-6 0 2	3

ES 2 335 854 B1

26	18,288	2,2316	-3 1 4	1
27	18796	2,1718	3 3 2	50
28	18,838	2,1671	0 4 0	4
29	18,872	2,1632	0 2 4	5
30	18,971	2,1520	-4 0 4	26
31	19,355	2,1224	-2 2 4	3
32	19,398	2,1178	0 4 1	1
33	19,509	2,0931	6 2 0	4
34	19,767	2,0661	3 1 4	7
35	20,314	2,0232	2 2 4	1
36	20,553	1,9879	0 4 2	1
37	20,859	1,9590	4 0 4	7
38	21,115	1,9356	-2 4 2	1
39	21,135	1,9338	-5 1 4	11
40	21,138	1,9335	-5 3 2	3
41	21,322	1,9170	-7 1 2	4
42	21,557	1,8963	2 4 2	8
43	21,614	1,8914	-1 3 4	1
44	21,831	1,8729	6 2 2	1
45	22,046	1,8548	1 3 4	2
46	22,226	1,8400	5 3 2	25
47	22,477	1,8197	-6 0 4	4
48	22,674	1,8040	-3 3 4	4
49	22,917	1,7852	4 2 4	2
50	23,134	1,7686	-4 4 2	1
51	24,041	1,7131	3 3 4	4
52	24,406	1,6778	-6 2 4	3
53	24,879	1,6463	6 0 4	7
54	24,945	1,6421	-1 1 6	3
55	25,016	1,6375	-7 1 4	2
56	25,032	1,6365	0 4 4	1
57	25,048	1,6354	-5 3 4	2
58	25,083	1,6332	-1 5 2	3
59	25,098	1,6421	-1 1 6	1
60	25,136	1,6298	3 5 0	8
61	25,207	1,6252	-7 3 2	21
62	25,313	1,6186	-2 4 4	2
63	25,523	1,6055	6 4 0	6

ES 2 335 854 B1

64	25,831	1,5866	2 0 6	2
65	26,055	1,5733	2 4 4	2
66	26,155	1,5673	9 1 0	2
67	26,390	1,5536	0 2 6	2
68	26,478	1,5486	-2 2 6	2
69	26,498	1,5474	7 3 2	4
70	26,645	1,5390	6 2 4	4
71	26,734	1,5340	3 5 2	1
72	26,793	1,5307	8 2 2	4
73	26,798	1,5304	-8 0 4	5
74	27,540	1,4899	2 2 6	4
75	27,557	1,4890	7 1 4	4
76	27,652	1,4840	-5 1 6	1
77	27,964	1,4767	-4 2 6	4
78	28,424	1,4532	4 4 4	2
79	28,541	1,4474	-1 3 6	23
80	28,595	1,4447	0 6 0	12
81	28,629	1,4430	-8 2 4	2
82	29,031	1,4149	-3 3 6	1
83	29,292	1,4026	5 5 2	2
84	29,446	1,3954	9 3 0	8
85	29,524	1,3918	8 0 4	3
86	29,557	1,3903	-9 1 4	1
87	29,640	1,3865	-3 5 4	1
88	29,883	1,3755	-9 3 2	4
89	30,147	1,3637	5 1 6	3
90	30,334	1,3555	2 6 2	3
91	30,543	1,3464	-10 2 2	5
92	30,601	1,3439	3 5 4	2
93	30,611	1,3435	-7 1 6	1
94	31,247	1,3168	-2 4 6	1
95	31,305	1,3144	9 3 2	2
96	31,391	1,3109	6 4 4	2
97	31,501	1,3065	-4 6 2	3
98	31,518	1,3058	8 4 2	1
99	31,528	1,3054	-5 5 4	2
100	31,657	1,3002	-7 5 2	2
101	32,090	1,2831	10 2 2	1

ES 2 335 854 B1

5	102	32,165	1,2802	2 4 6	2
	103	32,370	1,2723	9 1 4	2
	104	32,385	1,2717	-4 4 6	1
	105	32,962	1,2501	-8 4 4	2
10	106	33,755	1,2215	2 6 4	2
	107	33,781	1,2206	1 1 8	3
	108	33,811	1,2196	11 1 2	2
	109	34,272	1,2036	-1 5 6	2
15	110	34,323	1,2019	-2 2 8	2
	111	34,376	1,2001	-1 7 2	2
	112	34,395	1,1995	-4 6 4	3
20	113	34,416	1,1987	3 7 0	2
	114	34,522	1,1952	12 0 0	4
	115	34,807	1,1857	-10 4 2	2
25	116	35,189	1,1732	9 5 0	1
	117	35,503	1,1631	8 0 6	1
	118	35,517	1,1627	4 6 4	1
30	119	35,853	1,1522	12 2 0	2
	120	36,105	1,1444	-10 0 6	1
	121	36,123	1,1438	4 0 8	2
35	122	36,273	1,1393	7 5 4	1
	123	36,449	1,1340	1 3 8	2
	124	37,639	1,0993	-5 3 8	2
40	125	38,124	1,0859	6 6 4	2
	126	38,210	1,0835	0 8 0	1
	127	38,455	1,0834	-2 4 8	2
45	128	38,489	1,0760	-8 0 8	1
	129	39,459	1,0505	-8 6 4	2
	130	39,568	1,0477	-7 7 2	1
50	131	39,615	1,0465	12 4 0	1
	132	41,338	1,0047	1 5 8	1
	133	41,441	1,0023	8 6 4	1
55	134	44,102	0,9446	-11 1 8	1
	135	44,655	0,9335	-6 2 10	1
	136	44,933	0,9280	11 3 6	2
60	137	45,300	0,9209	12 6 0	1
	138	45,593	0,9153	-13 3 6	1
65	139	46,087	0,9060	8 6 6	1

140	46,588	0,8968	4 6 8	1
141	49,450	0,8479	-9 3 10	1

5

La variante ortorrómbica del producto, β -Li₃FeF₆, cuya síntesis no se ha descrito por no suponer una ventaja respecto al estado de la técnica, presenta los diagramas de difracción de rayos X mostrados en la Figura 2 cuando se le analiza con radiación de Cu K α 1 (Figura 2a), donde $\lambda=1,54056$ Å, o de Mo K α 12 (Figura 2b), donde $\lambda=0,7093$ Å, y cuyas reflexiones principales están reflejadas en las Tabla III y IV.

10

15

TABLA III

N° de reflexión	2 θ (°)	d (Å)	hkl	I
1	13,915	6,3590	1 1 0	23
2	18,437	4,8082	2 0 0	10
3	20,534	4,3216	0 1 1	61
4	20,942	4,2384	0 2 0	27
5	21,226	4,1822	2 1 0	97
6	22,537	3,9418	1 1 1	11
7	22,911	3,8784	1 2 0	4
8	25,625	3,4735	2 0 1	60
9	29,063	3,0699	1 2 1	9
10	29,773	2,9982	3 1 0	15
11	33,322	2,6865	2 2 1	56
12	34,818	2,5745	3 1 1	7
13	35,718	2,5117	0 0 2	6
14	36,452	2,4627	0 3 1	2
15	36,865	2,4361	2 3 0	15
16	37,374	2,4041	4 0 0	13
17	37,672	2,3857	1 3 1	16
18	38,505	2,3361	1 1 2	8
19	38,906	2,3128	4 1 0	8
20	39,517	2,2785	3 2 1	6

55

60

65

ES 2 335 854 B1

5	21	40,485	2,2262	2 0 2	26
	22	41,147	2,1919	2 3 1	100
	23	41,768	2,1608	0 2 2	2
	24	41,921	2,1532	2 1 2	14
	25	42,618	2,1196	3 3 0	1
10	26	42,627	2,1192	0 4 0	7
	27	42,860	2,1082	1 2 2	2
	28	43,017	2,1009	4 1 1	14
15	29	43,228	2,0911	4 2 0	7
	30	43,702	2,0695	1 4 0	1
	31	46,011	1,9709	2 2 2	18
20	32	46,460	1,9529	3 3 1	11
	33	46,808	1,9392	2 4 0	4
	34	47,031	1,9305	4 2 1	7
25	35	47,164	1,9254	3 1 2	1
	36	47,474	1,9135	1 4 1	7
	37	48,495	1,8756	5 1 0	6
30	38	49,425	1,8424	1 3 2	5
	39	49,755	1,8310	4 3 0	17
	40	50,400	1,8091	2 4 1	17
35	41	50,923	1,7917	3 2 2	17
	42	51,663	1,7678	3 4 0	8
	43	52,000	1,7571	5 1 1	2
40	44	52,269	1,7487	2 3 2	13
	45	52,657	1,7367	4 0 2	29
	46	53,199	1,7203	4 3 1	41
45	47	53,838	1,7014	4 1 2	15
	48	54,948	1,6696	1 5 0	12
	49	55,022	1,6675	3 4 1	5
50	50	55,520	1,6537	5 2 1	6
	51	55,926	1,6427	0 1 3	11
	52	56,792	1,6197	0 4 2	6
55	53	56,809	1,6192	1 1 3	1
	54	57,280	1,6070	4 2 2	12
	55	57,307	1,6063	0 5 1	4
60	56	57,449	1,6027	6 0 0	3
	57	57,600	1,5989	2 5 0	9
65	58	57,963	1,5897	4 4 0	4

ES 2 335 854 B1

59	58,177	1,5844	1 5 1	3
60	58,301	1,5813	2 0 3	6
61	58,565	1,5748	6 1 0	1
62	59,407	1,5545	2 1 3	7
63	60,139	1,5373	1 2 3	8
64	60,241	1,5349	2 4 2	4
65	60,592	1,5269	6 0 1	8
66	60,738	1,5235	2 5 1	7
67	61,083	1,5158	5 3 1	1
68	61,090	1,5156	4 4 1	8
69	61,667	1,5028	5 1 2	1
70	61,673	1,5027	6 1 1	5
71	61,836	1,4991	6 2 0	4
72	62,652	1,4815	2 2 3	18
73	62,744	1,4796	4 3 2	2
74	64,649	1,4405	0 3 3	21
75	64,846	1,4366	5 2 2	1
76	64,851	1,4365	6 2 1	14
77	65,460	1,4246	1 3 3	4
78	66,077	1,4128	0 6 0	4
79	66,879	1,3978	1 6 0	2
80	67,082	1,3940	6 3 0	5
81	67,552	1,3855	4 5 0	5
82	67,863	1,3799	2 3 3	6
83	68,194	1,3740	4 0 3	7
84	68,411	1,3702	5 4 1	4
85	69,209	1,3563	4 1 3	3
86	69,224	1,3560	7 1 0	4
87	69,257	1,3555	2 6 0	1
88	69,516	1,3511	6 0 2	7
89	69,651	1,3488	2 5 2	11
90	69,972	1,3434	5 3 2	1
91	69,977	1,3433	6 3 1	14
92	69,979	1,3432	4 4 2	4
93	70,439	1,3356	4 5 1	11
94	70,523	1,3342	6 1 2	13
95	71,780	1,3139	3 3 3	8
96	72,080	1,3092	7 1 1	1

ES 2 335 854 B1

5	97	72,112	1,3087	2 6 1	13
	98	72,217	1,3070	4 2 3	13
	99	72,231	1,3068	7 2 0	2
	100	72,559	1,3017	1 4 3	2
	101	73,141	1,2928	3 6 0	1
10	102	73,507	1,2872	6 2 2	12
	103	73,527	1,2869	3 5 2	8
	104	74,108	1,2783	6 4 0	6
15	105	74,857	1,2673	2 4 3	8
	106	75,664	1,2558	0 0 4	8
	107	75,937	1,2520	3 6 1	2
20	108	76,145	1,2491	5 1 3	1
	109	76,886	1,2389	5 4 2	2
	110	76,891	1,2388	6 4 1	8
25	111	77,124	1,2356	4 3 3	6
	112	77,138	1,2354	7 3 0	2
	113	77,330	1,2329	5 5 1	4
30	114	77,393	1,2320	1 1 4	2
	115	77,443	1,2313	0 6 2	2
	116	78,195	1,2214	1 6 2	15
35	117	78,386	1,2189	6 3 2	11
	118	78,452	1,2180	4 6 0	2
	119	78,634	1,2156	3 4 3	3
40	120	78,680	1,2151	2 0 4	8
	121	78,829	1,2131	4 5 2	1
	122	79,052	1,2103	5 2 3	4
45	123	79,539	1,2041	0 2 4	2
	124	79,644	1,2028	2 14	7
	125	79,703	1,2020	8 0 0	7
50	126	80,286	1,1947	1 2 4	4
	127	80,440	1,1928	2 6 2	3
	128	80,564	1,1913	0 5 3	8
55	129	80,663	1,1901	8 1 0	4
	130	81,190	1,1837	4 6 1	3
	131	81,309	1,1823	1 5 3	5
60	132	81,732	1,1772	0 7 1	8
	133	81,981	1,1743	2 7 0	4
65	134	82,431	1,1690	8 0 1	3

ES 2 335 854 B1

	135	82,517	1,1680	2 2 4	1
	136	83,361	1,1583	3 1 4	2
5	137	83,406	1,1578	6 0 3	1
	138	83,529	1,1564	8 2 0	1
	139	84,150	1,1494	3 6 2	2
10	140	84,358	1,1471	6 1 3	8
	141	84,694	1,1434	2 7 1	4
	142	85,082	1,1392	6 4 2	13
15	143	85,141	1,1386	5 6 0	1
	144	85,512	1,1346	5 5 2	2
	145	85,516	1,1345	6 5 1	8
20	146	85,679	1,1328	3 7 0	3
	147	86,212	1,1272	3 2 4	2
	148	86,235	1,1269	8 2 1	12
25	149	86,561	1,1235	7 4 1	2
	150	87,204	1,1169	6 2 3	5
	151	87,223	1,1167	3 5 3	2
30	152	87,268	1,1162	2 3 4	5
	153	87,576	1,1131	4 0 4	6
	154	87,841	1,1104	5 6 1	2
35	155	88,022	1,1086	7 3 2	3
	156	88,378	1,1050	3 7 1	2
	157	88,522	1,1036	4 1 4	7
40	158	89,307	1,0959	4 6 2	22
	159	90,472	1,0848	5 4 3	7
	160	90,579	1,0838	1 7 2	8
45	161	90,830	1,0815	4 7 0	4
	162	90,952	1,0804	0 4 4	6
	163	90,968	1,0802	8 3 1	1
50	164	91,361	1,0766	4 2 4	9
	165	91,482	1,0755	8 1 2	12
	166	91,687	1,0736	1 4 4	1
55	167	91,750	1,0730	1 6 3	1
	168	91,937	1,0713	6 3 3	10
	169	92,371	1,0674	4 5 3	3
60	170	92,786	1,0637	2 7 2	8
	171	93,236	1,0598	6 6 0	2
65	172	93,261	1,0596	0 8 0	5

ES 2 335 854 B1

173	93,527	1,0573	4 7 1	11
174	93,606	1,0566	6 5 2	6
175	93,895	1,0541	2 4 4	2
176	93,959	1,0535	2 6 3	4
177	94,324	1,0504	8 2 2	2
178	95,085	1,0440	7 5 1	1
179	95,935	1,0370	5 6 2	3
180	95,939	1,0370	6 6 1	3
181	96,103	1,0356	4 3 4	2
182	96,704	1,0308	1 8 1	1
183	97,468	1,0247	5 7 0	1
184	97,591	1,0238	3 4 4	1
185	97,614	1,0236	8 4 1	4
186	98,004	1,0206	5 2 4	1
187	98,930	1,0135	2 8 1	9
188	99,025	1,0127	5 5 3	2
189	99,089	1,0123	8 3 2	11
190	99,926	1,0060	3 8 0	1

TABLA IV

Nº de reflexión	2θ (°)	d (Å)	hkl	I
1	9,414	4,3217	0 1 1	59
2	9,606	4,2356	0 2 0	57
3	9,735	4,1797	2 1 0	81
4	10,325	3,9415	1 1 1	2
5	11,723	3,4728	2 0 1	36
6	13,595	2,9964	3 1 0	2
7	15,177	2,6855	2 2 1	63
8	16,230	2,5123	0 0 2	5
9	16,567	2,4617	0 3 1	1
10	16,753	2,4345	2 3 0	16
11	16,977	2,4026	4 0 0	2
12	17,105	2,3847	1 3 1	5
13	17,651	2,3114	4 1 0	1
14	17,917	2,2775	3 2 1	1
15	18,331	2,2264	2 0 2	37

ES 2 335 854 B1

	16	18,631	2,1909	2 3 1	100
	17	18,960	2,1533	2 1 2	22
5	18	19,276	2,1183	3 3 0	2
	19	19,280	2,1178	0 4 0	2
	20	19,446	2,0999	4 1 1	18
10	21	19,541	2,0898	4 2 0	7
	22	20,936	1,9519	3 3 1	4
	23	21,182	1,9296	4 2 1	3
15	24	21,231	1,9252	3 1 2	1
	25	22,199	1,8421	2 1 3	2
	26	22,623	1,8081	2 4 1	13
20	27	23,161	1,7666	3 4 0	1
	28	23,407	1,7483	2 3 2	10
	29	23,570	1,7364	4 0 2	26
25	30	23,807	1,7194	4 3 1	52
	31	24,067	1,7010	4 1 2	2
	32	24,930	1,6431	0 1 3	2
30	33	25,297	1,6196	1 1 3	1
	34	25,299	1,6194	3 3 2	1
	35	25,303	1,6192	0 4 2	3
35	36	25,505	1,6066	4 2 2	3
	37	25,524	1,6054	0 5 1	8
	38	25,584	1,6017	6 0 0	6
40	39	25,647	1,5978	2 5 0	3
	40	25,665	1,5967	1 4 2	20
	41	25,884	1,5835	1 5 1	2
45	42	25,916	1,5816	2 0 3	3
	43	26,875	1,5261	6 0 1	3
	44	26,936	1,5227	2 5 1	1
50	45	27,076	1,5150	5 3 1	1
	46	27,079	1,5148	4 4 1	1
	47	27,697	1,4816	2 2 3	12
55	48	27,746	1,4791	4 3 2	3
	49	28,412	1,4451	3 4 2	2
	50	28,504	1,4405	0 3 3	20
60	51	28,593	1,4361	5 2 2	6
	52	28,602	1,4357	6 2 1	5
65	53	28,611	1,4353	3 5 1	5

ES 2 335 854 B1

	54	29,096	1,4118	0 6 0	9
	55	29,415	1,3969	1 6 0	4
5	56	29,494	1,3932	6 3 0	4
	57	29,566	1,3899	1 5 2	2
	58	30,316	1,3562	4 1 3	4
10	59	30,447	1,3506	6 0 2	4
	60	30,501	1,3482	2 5 2	12
	61	30,557	1,3458	1 6 1	3
15	62	30,626	1,3429	5 3 2	3
	63	30,629	1,3427	4 4 2	4
	64	30,634	1,3425	6 3 1	5
20	65	30,815	1,3348	4 5 1	9
	66	30,841	1,3337	6 1 2	3
	67	31,452	1,3085	7 1 1	4
25	68	31,512	1,3060	7 2 0	1
	69	32,504	1,2672	2 4 3	3
	70	33,282	1,2384	5 4 2	4
30	71	33,844	1,2184	6 3 2	2
	72	33,928	1,2154	3 4 3	1
	73	33,933	1,2153	2 0 4	1
35	74	34,291	1,2030	2 1 4	4
	75	34,341	1,2013	8 0 0	2
	76	34,594	1,1927	7 1 2	2
40	77	34,607	1,1923	2 6 2	2
	78	34,644	1,1911	0 5 3	2
	79	35,087	1,1765	0 7 1	3
45	80	35,180	1,1735	2 7 0	2
	81	35,642	1,1588	7 2 2	1
	82	35,686	1,1574	8 1 1	1
50	83	35,727	1,1561	2 5 3	1
	84	35,740	1,1557	8 2 0	1
	85	37,046	1,1163	2 3 4	3
55	86	37,154	1,1132	4 0 4	4
	87	37,779	1,0954	4 6 2	7
	88	38,465	1,0766	4 2 4	2
60	89	39,222	1,0566	4 7 1	5
	90	39,243	1,0561	6 5 2	1
65	91	40,010	1,0366	9 1 1	1

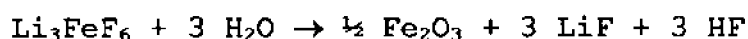
92	40,870	1,0157	6 4 3	1
93	40,992	1,0128	2 8 1	2
94	42,093	0,9875	2 5 4	3
95	42,348	0,9818	7 5 2	1
96	42,350	0,9818	6 1 4	1
97	42,359	0,9875	2 5 4	1
98	43,134	0,9648	8 4 2	1
99	45,212	0,9226	8 3 3	1
100	45,264	0,9216	4 1 5	1
101	45,956	0,9084	2 9 1	1
102	46,343	0,9013	6 7 2	1
103	47,500	0,8805	7 3 4	2
104	47,812	0,8751	10 4 0	1
105	48,025	0,8715	5 2 5	1
106	48,488	0,8636	8 1 4	2

Las estructuras de tanto α -Li₃FeF₆ (monoclínica) como β -Li₃FeF₆ (ortorrómbica) pueden ser descritas a partir de la de la criolita, cuyo aristotipo es Na₃AlF₆. La celda elemental del mineral criolita, Na₃AlF₆, cuyos parámetros monoclinicos son $a = 5,4024$ Å; $b = 5,5959$ Å; $c = 7,7564$ Å y $\beta = 90,278^\circ$ (grupo espacial P2₁/a), consiste en octaedros [AlF₆] aislados situados en vértices de la celda primitiva pseudo-ortorrómbica. Los iones Na⁺ están situados a media distancia entre octaedros [AlF₆] sobre aristas así como en el interior de dicha celda. Para β -Li₃FeF₆, ortorrómbico, los parámetros de celda ortorrómbicos son $a = 9,6104(8)$ Å; $b = 8,4710(7)$ Å, $c = 5,0248(4)$ Å con grupo espacial P n a 2₁ (nº 33). Aunque se pone de manifiesto una mayor distorsión estructural, debido al menor tamaño de Li⁺ en comparación con Na⁺, la relación estructural con la criolita es aproximadamente la siguiente; $a \approx 2b_{\text{criolita}}$; $b \approx c_{\text{criolita}}$; $c \approx a_{\text{criolita}}$, manteniéndose una celda primitiva formada por octaedros [FeF₆] en este caso, con Li⁺ ocupando intersticios. En la Figura 3 se presenta esquemáticamente una proyección en el plano ab de ambas estructuras a modo de comparación.

Los diagramas de difracción de rayos X del producto α -Li₃FeF₆ (ver Figura 1) puede ser interpretados en su totalidad usando una celda monoclinica de grupo espacial C1 2/C 1 (nº 15), y cuyos parámetros de red son $a = 14,414$ (1) Å; $b = 8,6685(7)$ Å; $c = 10,0359(8)$ Å; ángulo monoclinico $\beta = 95,730$ (4)°. Existe una estrecha relación estructural con el polimorfo β -Li₃FeF₆, ortorrómbico (Figura 2), que viene dada por la siguiente relación de parámetros: $a_\alpha \approx 1,5 a_\beta$; $b_\alpha \approx b_\beta$; $c_\alpha \approx 2c_\beta$. La diferencia en parámetros reticulares y sistemas cristalinos otorga un medio claro de distinguir ambos polimorfos.

La Figura 4 muestra ejemplos de diversos ejes de zona obtenidos mediante difracción de electrones sobre una muestra de α -Li₃FeF₆ (monoclínica) obtenida por precipitación, según el procedimiento descrito en esta solicitud patente.

El estudio del material α -Li₃FeF₆ mediante análisis termogravimétrico, cuyos resultados de pérdida de masa en función de la temperatura en atmósfera de nitrógeno con trazas de oxígeno y agua se reflejan en la Figura 5, indica que soporta incrementos de temperatura dentro del rango normal de trabajo de las baterías de litio (-20°C hasta +50°C) sin ningún tipo de pérdida de masa, ni de su integridad estructural (y por tanto tampoco de sus prestaciones electroquímicas). Solo a partir de 200°C se observa una pérdida de masa que ha sido asignada a la descomposición parcial por hidrólisis del fluoruro α -Li₃FeF₆, con destrucción de la estructura cristalina, según lo constatado mediante experimentos de difracción de rayos X de los residuos obtenidos tras el calentamiento a diferentes temperaturas, y conforme a la ecuación química:



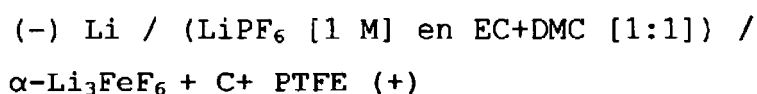
El residuo presenta cantidades pequeñas de Fe₂O₃ compatible con una reacción de hidrólisis parcial.

Activación del electrodo α -Li₃FeF₆ y estudio electroquímico

En una batería de litio, el rendimiento está influenciado por características eléctricas tales como la conductividad iónica y eléctrica del material activo así como por la estructura cristalina y conformación del mismo. Por tanto, una optimización en cada uno de estos aspectos permitirá mejorar sus resultados. En esta invención el material activo Li₃FeF₆ monoclinico no presenta una actividad electroquímica significativa si se usa tal y como se obtiene de la síntesis descrita. No obstante mediante el ya comentado proceso de molienda mecánica en presencia de carbón, se consigue reducir el tamaño de partícula y activar las mismas frente a la inserción de litio. Este proceso de activación no conlleva ningún tratamiento químico y es escalable fácilmente a nivel industrial.

Se han realizado diferentes estudios que ponen de manifiesto lo importante que es activar convenientemente el material de la forma indicada para dotarle de unas mejores prestaciones electroquímicas y demostrar así su interés industrial.

En todos los casos, las pilas experimentales se han montado de acuerdo con la siguiente configuración:



Los procesos de carga y descarga de las pilas así obtenidas se han realizado en condiciones galvanostáticas a diferentes intensidades de corriente. La preparación del electrodo positivo se ha llevado a cabo de dos formas diferentes cuyo efecto sobre la actividad electroquímica ha sido analizado:

1) Mezcla por molienda manual en mortero del material electroactivo α -Li₃FeF₆ con carbón de alta superficie tipo Vulcan (Cabot Corp.) y aglomerante PTFE (Polifluoroetileno de Aldrich) en la proporción de 75:20:5 respectivamente, expresado como porcentaje en peso. En las condiciones mencionadas se consigue electrodos compuestos en los que el material activo presenta tamaños de partícula entre los 250 y los 400 nm.

2) Mezcla mediante molienda mecánica de un molino planetario marca Fritsch, modelo Pulverisette n° 7 operando a 500 r.p.m. o con una energía equivalente a 12 veces la aceleración terrestre, utilizando vasos de molienda y bolas de circona. El material electroactivo α -Li₃FeF₆ se muele en presencia de carbón de alta superficie tipo Vulcan (Cabot Corp.) durante periodos intermitentes de 15 minutos hasta un total de 5 h. Posteriormente se mezcla manualmente en un mortero con aglomerante politetrafluoroetileno, PTFE (Aldrich) resultando finalmente en la proporción de 75:20:5 respectivamente, expresado como porcentaje en peso de material activo, carbón y aglomerante. En las condiciones mencionadas se consigue electrodos compuestos en los que el material activo presenta tamaños de partícula entre los 80 y 150 nm.

Con la mezclas así obtenida se forman pastillas de 8 mm de diámetro y aproximadamente 18 mg de masa (alrededor de 11 mg de material activo), que se disponen con la configuración antes indicada en un montaje de tipo pila botón. Como electrolito se utiliza Selectipur LP30 (Merck) y litio metálico como ánodo, en forma de un disco de 6 mm de diámetro. El montaje de las pilas se realiza en atmósfera protectora de Ar (caja seca con contenido inferior a 1 ppm de H₂O). Las pilas botón así obtenidas se colocan, fuera de la caja seca, en un potenciostato/galvanostato multicanal de tipo Macpile II (Bio-Logic).

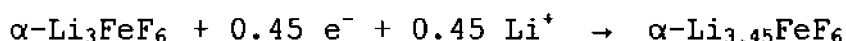
Cuando el material α -Li₃FeF₆ se usa para fabricar un electrodo positivo mediante el procedimiento descrito en 1) la respuesta electroquímica es pobre como puede observarse en la Figura 6 donde se muestra la primera descarga desde 3,25 V hasta 0,9 V de la pila botón correspondiente, y parte de la primera carga. En el rango de potencial 3,25-0,2 V la respuesta, aunque no se presenta es similar. Ante estos resultados el material podría ser fácilmente descartado como electrodo positivo de batería de litio y de ión litio. No obstante cuando el material utilizado para la conformación del electrodo positivo se procesa siguiendo el procedimiento descrito en 2) que se refiere a la molienda mecánica en presencia de carbón, y en el que se obtiene tamaños de partículas casi del orden de las decenas de nanómetros el resultado es radicalmente distinto al encontrarnos ahora con un material activo electroquímicamente. A pesar de la molienda mecánica en presencia de carbón, se mantiene la integridad estructural del α -Li₃FeF₆, esto es no se produce reacción mecanoquímica alguna, pero ahora dicho material es capaz de reaccionar de forma reversible con litio mediante una reacción de intercalación y desarrollar una capacidad práctica para baterías de litio y de ión litio. Así por ejemplo en la Figura 7 se muestra el primer ciclo descarga-carga a una densidad de corriente de 0,1 mA/cm² de una pila botón para la que el fluoruro α -Li₃FeF₆ (monoclinico) ha sido molido en presencia de carbón durante 5 horas. Puede así observarse que se desarrolla una capacidad correspondiente a la intercalación de 0,45 Li/fórmula que se corresponde con 65 mAh/g a un potencial medio de 3,5 V y presentando una reversibilidad aceptable.

Finalmente la Figura 8 muestra el comportamiento cíclico de dicha pila botón tanto a través de la variación del voltaje con la cantidad de litio intercalado (Figura 8a) como a través de la variación del voltaje con el tiempo en sucesivos ciclos carga-descarga pudiéndose constatar a través de ella la buena reversibilidad de la pila.

Como una demostración más del buen rendimiento del material electroactivo desarrollado frente a otros fluoruros actualmente utilizados como electrodos en las baterías recargables de litio, se recurrió al montaje característico de pilas experimentales de litio utilizado en las demostraciones de comportamiento eléctrico de estas baterías.

De esta manera, se acopla el material de electrodo objeto de esta invención, Li_3FeF_6 monoclinico, a un contraelectrodo que sirva como fuente de iones Li, siendo Li metálico el que se utiliza para este caso. El medio conductor iónico será el electrolito Selectipur LP30 (Merck), que consiste en una disolución de LiPF_6 en etilencarbonato y dimetilcarbonato, con una relación 1:1 de volumen. Para el desarrollo industrial no obstante, existe una amplia variedad de electrolitos no acuosos de litio.

En un ejemplo típico de operación, a una densidad de corriente de $0,1 \text{ mA/cm}^2$, correspondiente a una razón de carga de C/24 se obtiene una batería que en su primera descarga hasta 2,5 V muestra una región *quasi-bifásica* en torno a 3,1 V desarrollando una capacidad específica aproximada de 65 mAh/g, correspondiente al acomodo de hasta 0,45 Li por fórmula unidad y que permite su operación reversible (carga/descarga) aproximadamente en el entorno 2,5 V a 4,5 V con una capacidad específica reversible aproximada del 95% de la capacidad inicial como corresponden al ciclado de hasta 0,4 átomos de litio por fórmula unidad:



Teniendo en cuenta el estado de la técnica en las baterías que usan materiales estrechamente relacionados (a base de hierro) como son, por ejemplo, LiFePO_4 (capacidad específica de 170 mAh/g [2,3]) o FeF_3 (capacidades entre 80 y 234 mAh/g [10-13]), las prestaciones del fluoruro Li_3FeF_6 en capacidad parecen ser menores. No obstante, la capacidad específica teórica del material en su variante estructural de polimorfo monoclinico, $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$, de 140 mAh/g, y su energía específica teórica de 500 Wh/g, que podrían ser alcanzada disminuyendo aún más el tamaño de partícula mediante el procesamiento por molienda mecánica de alta energía en un laboratorio industrial, serán claramente competitivos. Este fue el caso, si ir más lejos, de FeF_3 , que tras reportarse una capacidad inicial de 80 mAh/g [10], se consiguió un valor de 234 mAh/g tras la molienda de alta energía [12].

Si se tienen en cuenta además las ventajas enumeradas más arriba en cuanto a temperatura de síntesis, y baja solubilidad y consiguiente baja toxicidad, el producto objeto de solicitud de patente, $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$, presentará un interés elevado para la comunidad científica e industrial.

Referencias bibliográficas

1. Mizushima, K. J., P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B., Lithium cobalt oxide (Li_xCoO_2) ($0 < x \leq 1$): a new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin* 1980, 15, (6), 783-789.

2. Goodenough JB., Patent No.: WO9740541A1 1997.

3. Padhi, A. N., KS; Goodenough, JB, Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society* 1997, 144 (4), 1188-1194.

4. Antolini, E., LiCoO_2 : formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties. *Solid State Ionics* 2004, 170, (3-4), 159-171.

5. Hsu, K. F.; Tsay, S. Y.; Hwang, B. J., Synthesis and characterization of nano-sized LiFePO_4 cathode materials prepared by a citric acid-based sol-gel route. *Journal of Materials Chemistry* 2004, 14, (17), 2690-2695.

6. Gaberscek, M.; Dominko, R. Bele, M.; Remskar, M.; Hanzel, D.; Jamnik, J., Porous, carbon-decorated LiFePO_4 prepared by sol-gel method based on citric acid. *Solid State Ionics* 2005, 176, (19-22), 1801-1805.

7. Dominko, R.; Bele, M.; Gaberscek, M.; Remskar, M.; Hanzel, D.; Pejovnik, S.; Jamnik, J., Impact of the carbon coating thickness on the electrochemical performance of LiFePO_4/C composites. *Journal of the Electrochemical Society* 2005, 152, (3), A607-A610.

8. Dominko, R.; Goupil, J. M.; Bele, M.; Gaberscek, M.; Remskar, M.; Hanzel, D.; Jamnik, J., Impact of LiFePO_4/C composites porosity on their electrochemical performance. *Journal of the Electrochemical Society* 2005, 152, (5), A858-A863.

9. Meligrana G., G. C., Tuelb A., Bodoardoa S. and Penazzi N., Hydrothermal synthesis of high surface LiFePO_4 powders as cathode for Li-ion cells. *Journal of Power Sources* 2006, 160, (1), 516-522.

10. Arai, H.; Okada, S.; Sakurai, Y.; Yamaki, J., Cathode performance and voltage estimation of metal trihalides. *Journal of Power Sources* 1997, 68, (2), 716-719.

11. **Badway F., C. F., Pereira N., Amatucci G. G.**, High-Capacity Reversible Metal Fluoride Conversion Materials as Rechargeable Positive Electrodes for Li Batteries. *Journal of the Electrochemical Society* 2003, 150, (10), A1318-A1327.

12. **Badway F., P. N., Cosandey F., Amatucci G.G.**, Carbon-Metal Fluoride Nanocomposites. *Journal of the Electrochemical Society* 2003, 150, (9), A1209-A1218.

13. **Amatucci G.G.**, Patent No.: US7371338B2 2008.

14. **Tressaud A., P. J., Shearer-Turrell S., Dupin J-L. and Hagenmuller P.**, Les Hexafluoferrites M_3FeF_6 (M=Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl, NH_4), Etude Radiocristallographique et magnetique. *Journal of Inorg. Nucl. Chem.* 1970, 32, 2179-2186.

15. **Tressaud A., P. J., Shearer-Turrell S., De Pape R. and Hagenmuller P.**, Les Systemes $MF-FeF_3$ (M=Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl, NH_4). *Journal of Solid State Chemistry* 1970, 2, 269-277.

16. **Massa W., R. W.**, Über alpha- und beta- Li_3MF_6 - Verbindungen. *Z. Naturforsch.* 1971, 26b, 1216-1218.

17. **Barret C.**, Estructure of Metals. *McGraw-Hill*. Book Company, Inc. New York 1957.

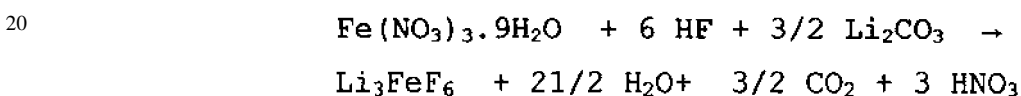
18. **Cullity. B.D.**, Elements of X-Ray diffraction. *Addison-Wesley*. Readling, MA. 1978.

REIVINDICACIONES

5 1. Electrodo catódico Li-Fe-F para baterías recargables de litio y de ión litio, del tipo de electrodos positivos que utilizan como material derivados de fluoruros de hierro, **caracterizado** por estar constituido por el polimorfo del fluoruro de fórmula química Li_3FeF_6 , con dos posibles variaciones estructurales: monoclinica, $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$, según las reflexiones de los diagramas de difracción de rayos x mostrado en las Figura 1 (a y b), y ortorrómbica, $\beta\text{-Li}_3\text{FeF}_6$, según las reflexiones de los diagramas de difracción de rayos x mostrado en la Figura 2 (a y b).

10 2. Electrodo catódico Li-Fe-F para baterías recargables de litio y de ión litio, en su forma de polimorfo monoclinico $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$, según primera reivindicación, **caracterizado** por ser obtenido por reacción de precipitación en disolución acuosa de una sal soluble de hierro (III), una sal soluble de litio y ácido fluorhídrico, a una temperatura entre la ambiente y los 60°C.

15 3. Electrodo catódico Li-Fe-F para baterías recargables de litio y de ión litio, en su forma de polimorfo monoclinico $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$, según reivindicación 2, **caracterizado** por ser obtenido por reacción de precipitación en disolución acuosa de nitrato de hierro, carbonato de litio y ácido fluorhídrico diluido, a temperatura ambiente, de acuerdo con la reacción química:



25 4. Electrodo catódico Li-Fe-F para baterías recargables de litio y de ión litio, en su forma de polimorfo monoclinico $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$, según reivindicaciones 1, 2 y 3, **caracterizado** porque tras ser sometido el material a un proceso de molienda mecánica en presencia de carbón conductor para disminuir su tamaño de partícula y activarle frente a la inserción de litio, consigue desarrollar una capacidad específica que oscila entre los 65 mAh/g, para un tamaño de partícula entre los 80 y los 150 nm y un rango de potencial medio de 3,5 V, con una energía específica asociada próxima a los 250 Wh/kg, y los 140 mAh/g, para una disminución optimizada del tamaño de partícula, con una energía específica teórica asociada de 500 Wh/kg.

30 5. Uso del material electroactivo monoclinico $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$ en las condiciones de la reivindicación 4, como electrodo catódico de baterías recargables de litio.

35 6. Uso del material electroactivo monoclinico $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$ en las condiciones de la reivindicación 4, como electrodo catódico de baterías recargables de ión litio.

40 7. Uso del material electroactivo monoclinico $\alpha\text{-Li}_3\text{FeF}_6$ en las condiciones de la reivindicación 4, como componente o aditivo en materiales compuestos o mezclas que actúen como electrodos catódicos en baterías recargables de litio y de ión litio, según cualquiera de las reivindicaciones 5 y 6.

45

50

55

60

65

Figura 1a):

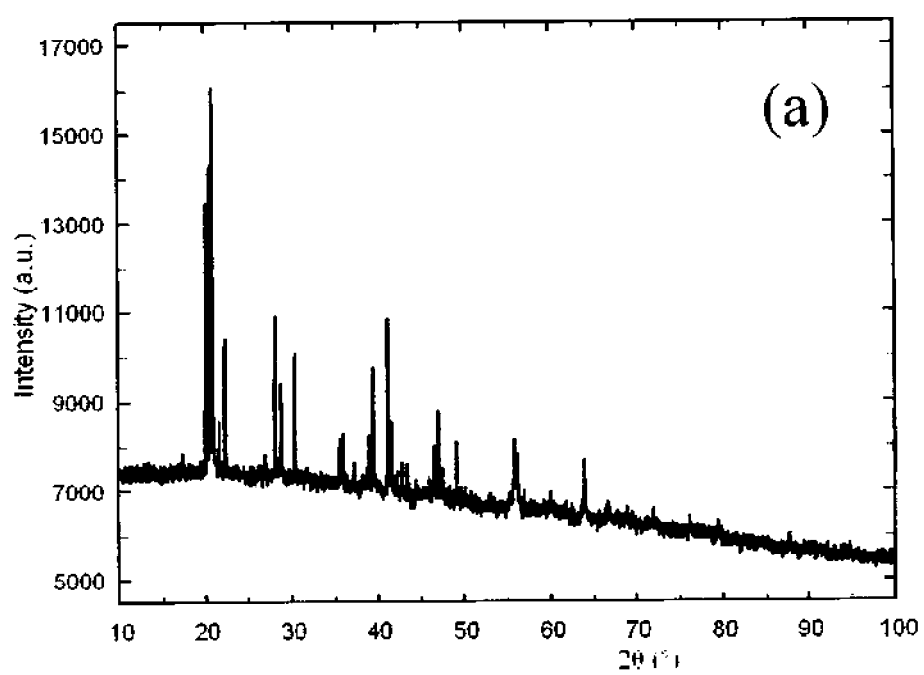


Figura 1b):

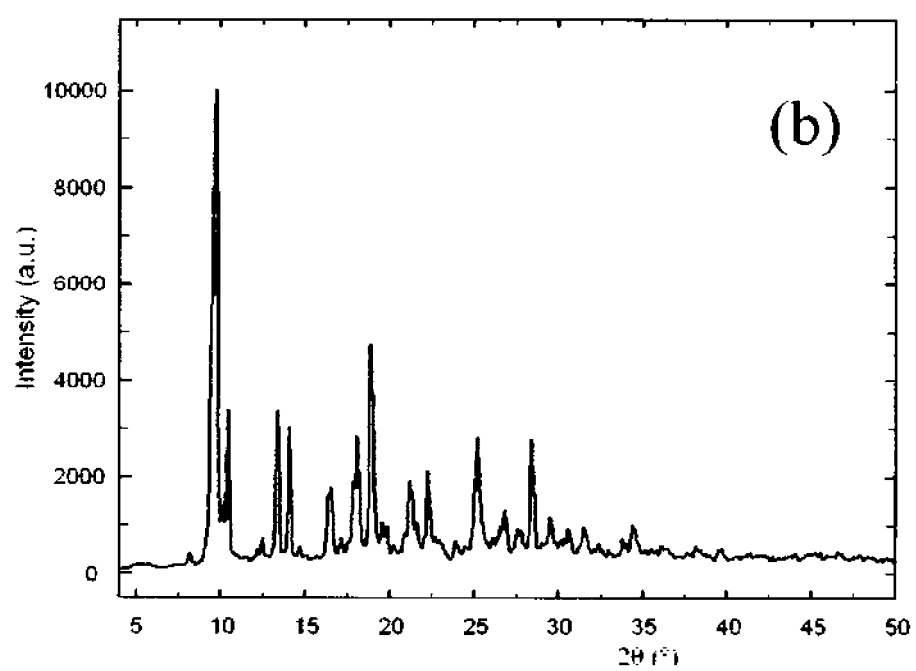


Figura 2a):

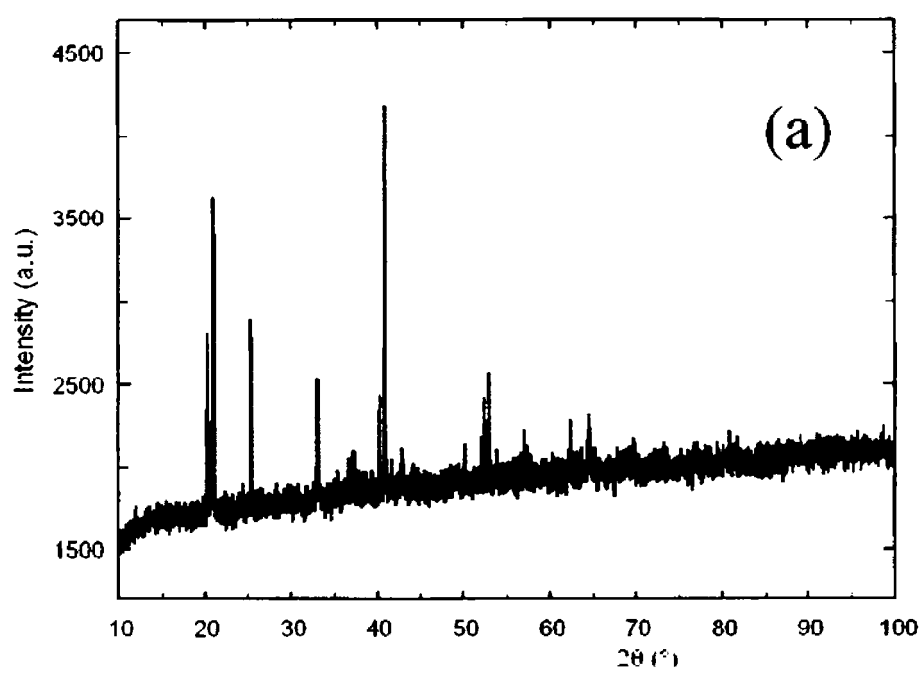


Figura 2b):

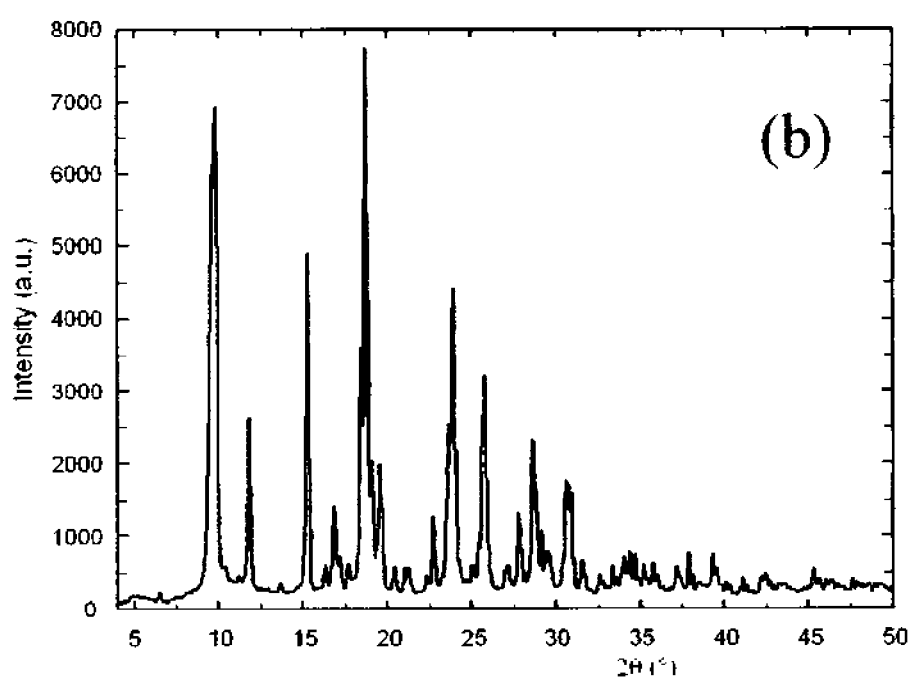
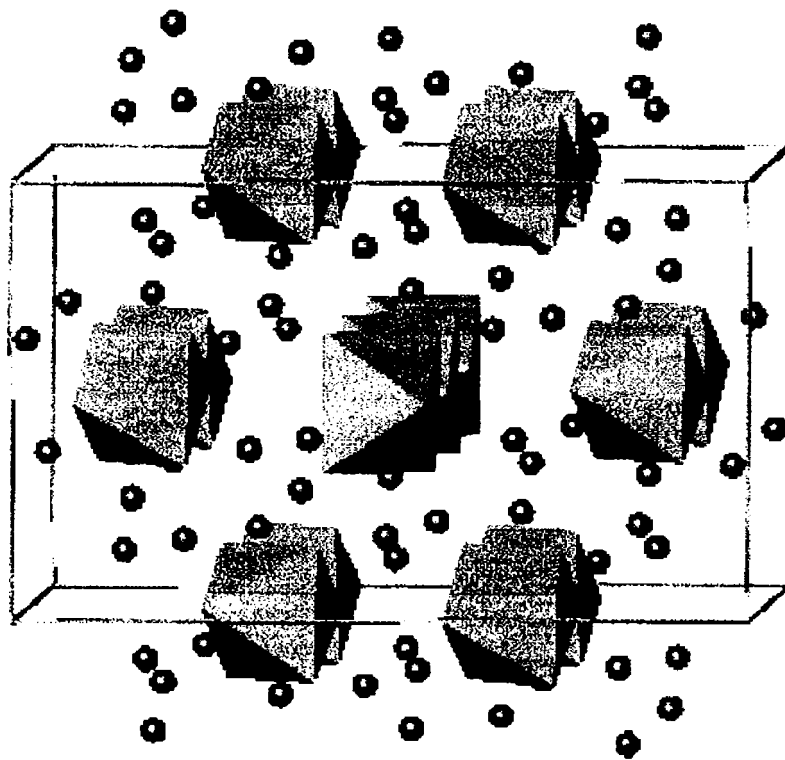
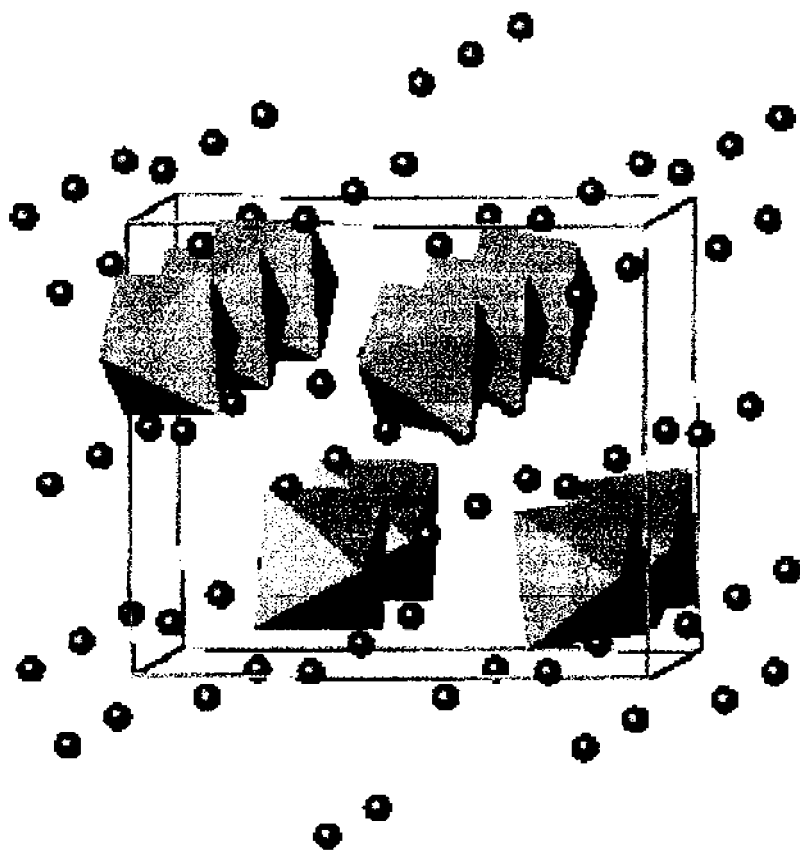


Figura 3a) :



α (monoclínica)

Figura 3b):



β (ortorrómbica)

Figura 4:

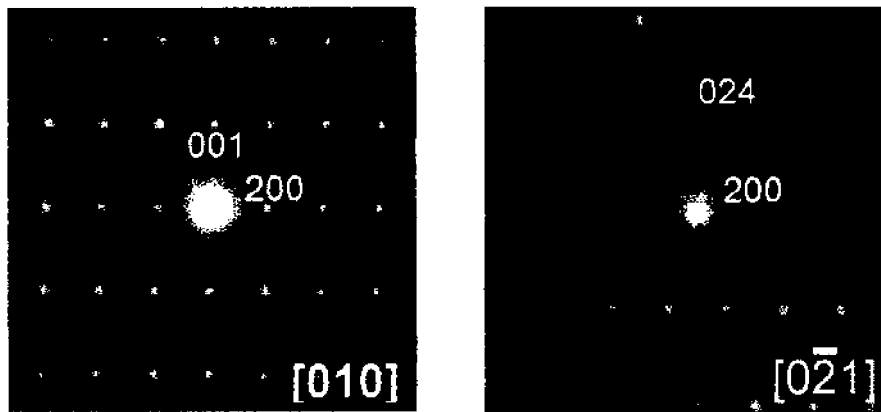


Figura 5:

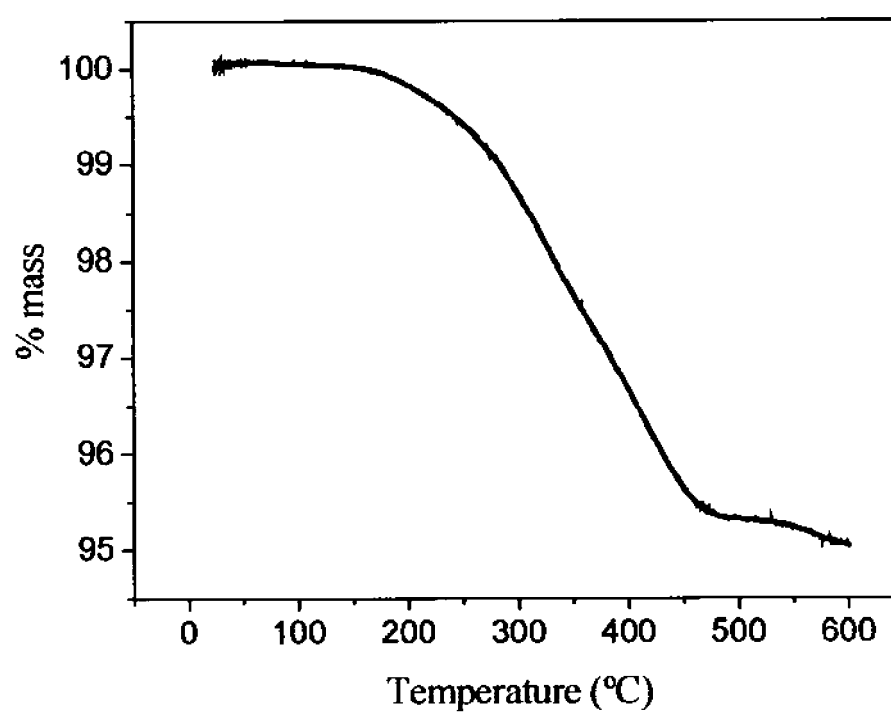


Figura 6:

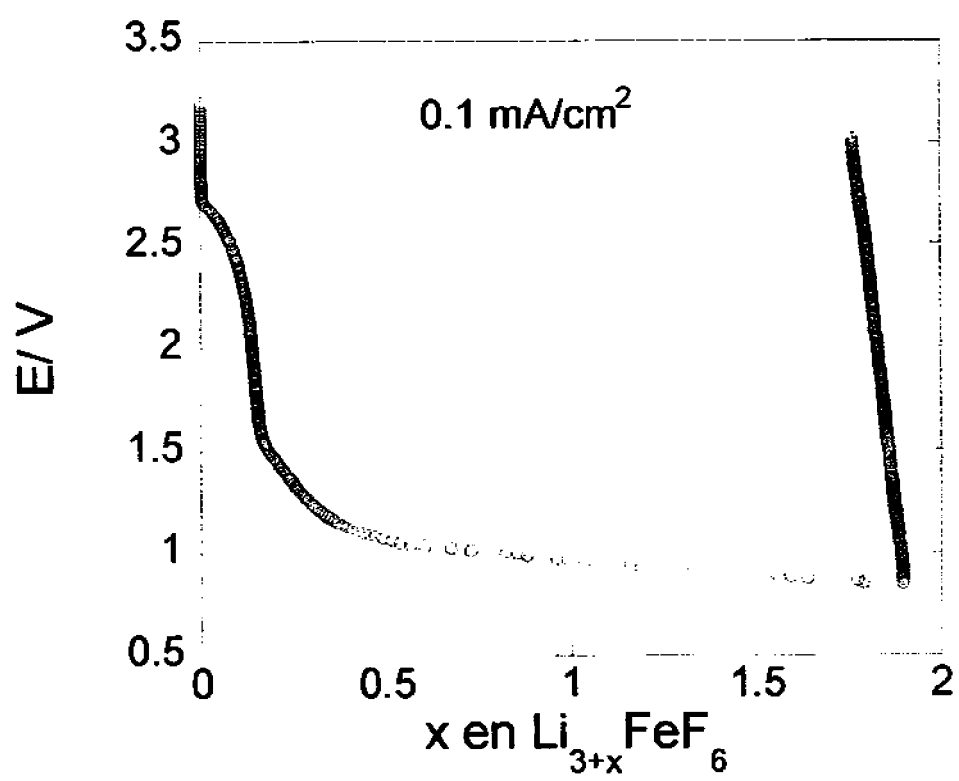


Figura 7:

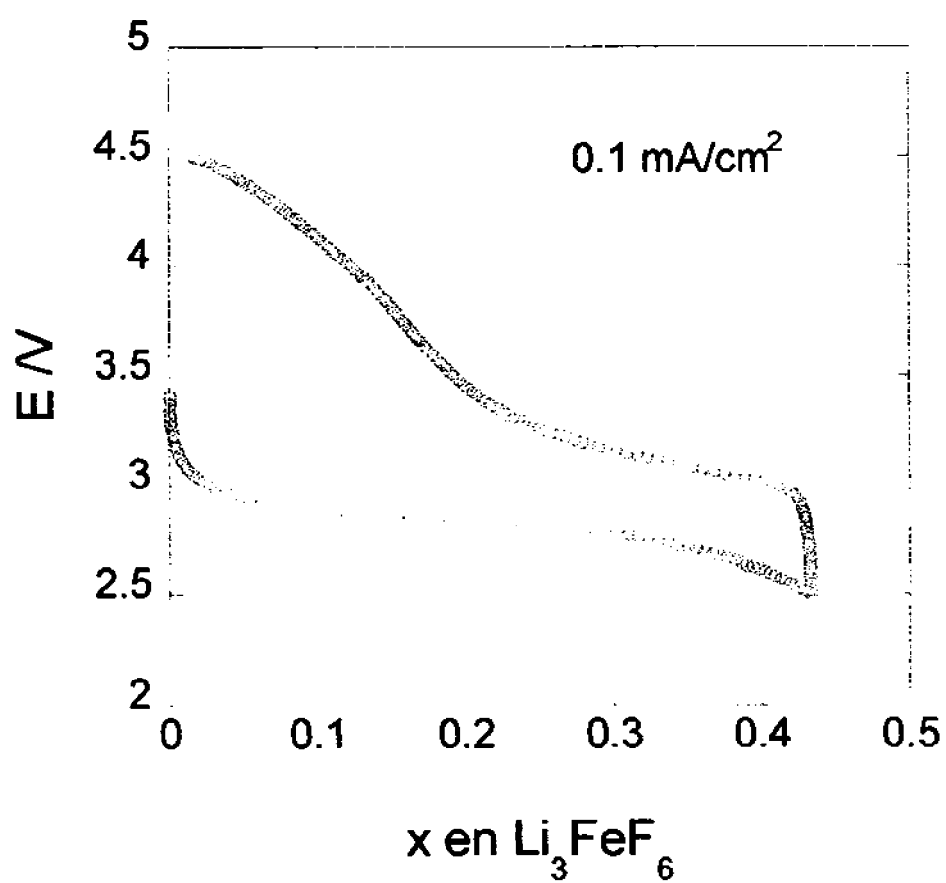


Figura 8a) :

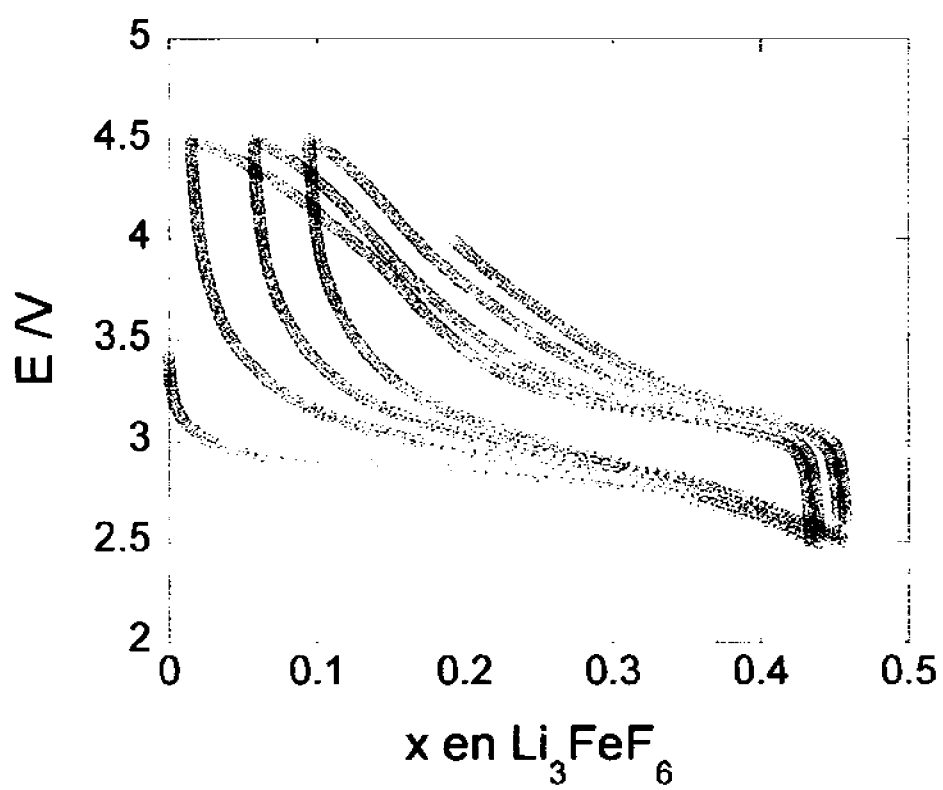
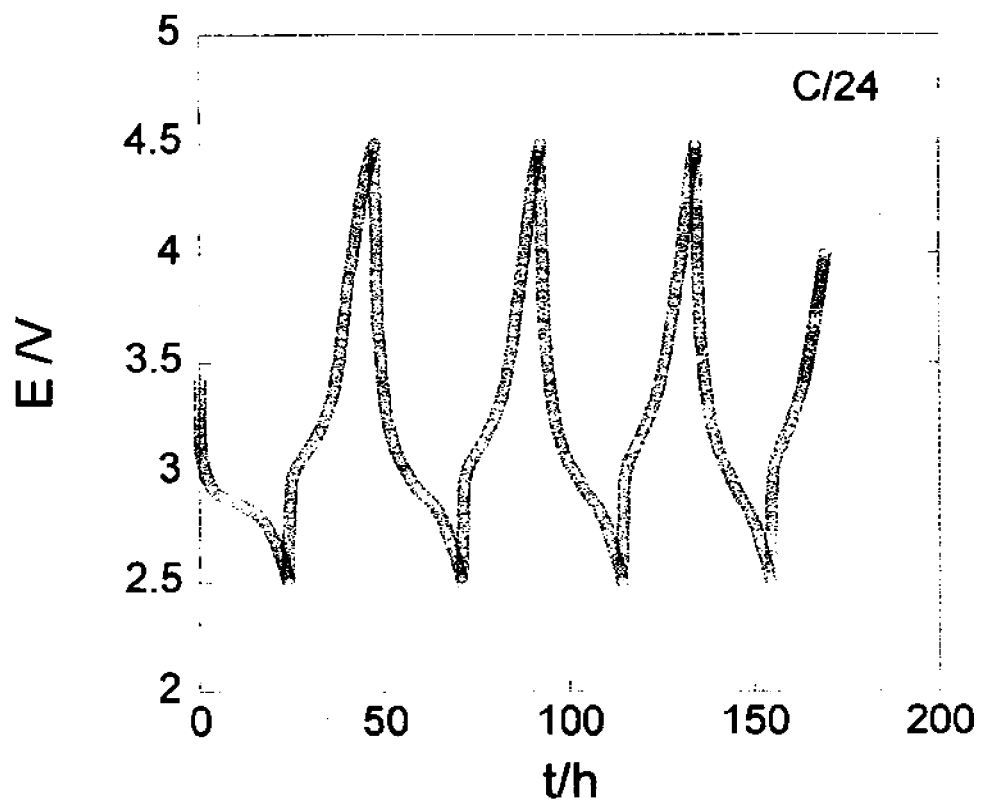


Figure 8b):





OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 335 854

⑫ Nº de solicitud: 200901993

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 14.10.2009

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: **H01M 4/58** (2010.01)
C01D 3/02 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑯ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 2004121235 A1 (G.G. AMATUCCI) 24.06.2004, párrafos [0058]-[0060]; reivindicación 25.	1-7
A	TRESSAUD, A., et al., Les hexafluoferrites M ₃ FeF ₆ (M=Li,Na,K,Rb,Cs,Ag,Tl,NH ₄): etude radiocristallographique,spectroscopique et magnetique, J.Inorg. Nucl.Chem., 1970, Vol.32, págs.2179-2186.	1-7
A	GOICHEVA, I.D., et al., Journal of Power Sources, 2009, Vol.187, págs.247-252.	1-7
A	TAKADA, K., et al., Lithium iron sulfide as an electrode material in a solid state lithium battery, Solid State Ionics, 1999, Vol117, págs.273-276.	1-7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
20.03.2010

Examinador
M. García Poza

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01M, C01D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC,WPI,XPESP,CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 20.03.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-7	SÍ
	Reivindicaciones		NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-7	SÍ
	Reivindicaciones		NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US2004121235	24-06-2004
D02	TRESSAUD, J.Inorg.Nucl.Chem.	1970
D03	GOCHEVA, Journal of Power Sources.	2009
D04	TAKADA, Solid State Ionics.	1999

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un electrodo catódico de Li-Fe-F para baterías recargables de litio y su uso.

El documento D01, considerado como el estado de la técnica más cercano, divulga una composición de nanopartículas que comprenden LiFeF_3 , adecuadas para uso como cátodo en baterías de litio. En este documento no se divulga si el compuesto es cristalino o no.

Las variedades cristalógraficas del Li_3FeF_6 se conocen, por ejemplo, del documento D02. Pero en este documento no se divulgan las propiedades electroquímicas de este material para ser utilizado como cátodo en baterías recargables de litio.

Por último, se conocen en la técnica otros compuestos de hierro para ser utilizados como cátodo. Por ejemplo, el documento D03 divulga el compuesto NaFeF_3 para ser utilizado como cátodo en baterías recargables de sodio. Y, finalmente, el documento D04 divulga el compuesto Li_2FeS_2 para ser utilizado como cátodo en baterías recargables de litio en estado sólido.

Como se puede ver, ninguno de los documentos citados divulga un electrodo catódico de Li-Fe-F para baterías recargables de litio y de ion litio, constituido por el polimorfo Li_3FeF_6 , con dos posibles variaciones estructurales: la monoclinica o alfa y la ortorrómbica o beta, como se recoge en la reivindicación 1. Tampoco sería obvio para el experto en la materia llegar a este material a partir del estado de la técnica. En consecuencia, el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1 a 7 es nuevo y tiene actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).