

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 974 257**

51 Int. Cl.:

C01D 15/00 (2006.01)

H01M 6/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2020 PCT/EP2020/082992**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.05.2021 WO21099625**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2020 E 20808129 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2023 EP 4061772**

54 Título: **Procedimiento de preparación de argirodita de litio**

30 Prioridad:

20.11.2019 EP 19306492

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

26.06.2024

73 Titular/es:

SYENSQO SA (100.0%)

Rue de la Fusée 98

1130 Brussels, BE

72 Inventor/es:

BRAIDA, MARC-DAVID;

D'ALENCON, LAURIANE;

COMPAIN, JEAN-DANIEL y

LE MERCIER, THIERRY

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 974 257 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de argirodita de litio

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de argirodita de litio.

TÉCNICA ANTERIOR

10 Las baterías de litio se utilizan para alimentar dispositivos electrónicos portátiles y vehículos eléctricos debido a su alta densidad de energía y potencia. Las baterías de litio convencionales utilizan un electrolito líquido compuesto por una sal de litio disuelta en un disolvente orgánico. El sistema mencionado anteriormente plantea cuestiones de seguridad, dado que los disolventes orgánicos son inflamables. Las dendritas de litio que se forman y pasan a través del medio electrolítico líquido pueden provocar un cortocircuito y producir calor, lo que da lugar a accidentes que provocan lesiones graves.

15 Los electrolitos sólidos inorgánicos no inflamables ofrecen una solución al problema de seguridad. Además, su estabilidad mecánica ayuda a suprimir la formación de dendritas de litio, evitando problemas de autodescarga y de calentamiento y prolongando la vida útil de la batería.

20 Los electrolitos sólidos de sulfuro son ventajosos para aplicaciones de baterías de litio debido a sus altas conductividades iónicas y propiedades mecánicas. Estos electrolitos se pueden peletizar y unir a los materiales de los electrodos mediante prensado en frío, lo que elimina la necesidad de una etapa de ensamblaje a alta temperatura. La supresión de la etapa de sinterización a alta temperatura elimina uno de los obstáculos contra el uso de ánodos de metal litio en baterías de litio.

25 Por lo tanto, existe la necesidad de nuevos electrolitos sólidos de sulfuro.

30 Las argiroditas se conocen desde hace mucho tiempo y se derivan de la argirodita Ag_8GeS_6 , que se describió por primera vez en 1886 por C. Winkler y cuyo análisis dio lugar al descubrimiento del germanio. La familia de las argiroditas consiste en más de 100 sólidos cristalinos e incluye, por ejemplo, aquellos compuestos en estado sólido en los que la plata se reemplaza por cobre, el germanio por galio o fósforo y el azufre por selenio. Así, Nitsche, Kuhs, Krebs, Evain, Boucher, Pfitzner y Nilges describen, entre otros, compuestos tales como Cu_9GaS_6 , Ag_7PSe_6 y Cu_8GaS_5Cl , cuyas estructuras en estado sólido se derivan de la argirodita.

35 La mayor parte de las argiroditas de litio, y en particular la mayor parte de las Li_6PS_5Cl , tal como se informa en la literatura, se preparan mediante una ruta mecanoquímica en seco o en húmedo.

40 Hasta la fecha, todas las rutas en solución propuestas en la literatura son procedimientos que parten principalmente de Li_3PS_4 preformado disuelto en etanol en el que después se introducen Li_2S y $LiCl$ o procedimientos que comprenden la disolución de Li_6PS_5Cl preformado.

Por lo tanto, existe la necesidad de una ruta en solución completa para la preparación de un electrolito sólido a base de sulfuro.

45 INVENCION

El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la síntesis de un electrolito sólido a base de sulfuro con estructura de argirodita que sea preferentemente más rápido y más fácil de configurar en comparación con los procedimientos descritos previamente.

50 El objetivo de la presente invención es proporcionar un nuevo proceso para la preparación en solución de argirodita de litio que tenga preferentemente una productividad mejorada y que permita un control de la morfología del producto obtenido.

55 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de Li_6PS_5X , en el que X es halógeno, que comprende al menos una etapa de preparación de una solución S1 a una temperatura T1 comprendida entre -200°C y 10°C, preferentemente entre -110°C y 0°C, comprendiendo dicha solución S1 un disolvente y al menos especies de P en forma de $(PS_4)^{3-}$, especies de Li en forma de Li^+ , especies de X en forma de X^- y azufre restante en forma de polisulfuro, seguida de una etapa de eliminación de al menos una parte del disolvente de dicha solución para obtener Li_6PS_5X .

DEFINICIONES

65 A lo largo de la presente memoria descriptiva, a menos que el contexto requiera lo contrario, se entenderá que la palabra "comprender" o "incluir", o variaciones tales como "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye" implican la inclusión de un elemento o etapa del procedimiento o un grupo de elementos o etapas del procedimiento

indicado, pero sin la exclusión de cualquier otro elemento o etapa del procedimiento o grupo de elementos o etapas del procedimiento. Según formas de realización preferidas, las palabras "comprende" e "incluye", y sus variaciones, significan "consiste exclusivamente en".

5 Tal como se utilizan en la presente memoria descriptiva, las formas singulares "un", "una", "el" y "la" incluyen aspectos plurales a menos que el contexto dicte claramente lo contrario. El término "y/o" incluye los significados "y", "o", así como todas las demás combinaciones posibles de los elementos que se encuentran en conexión con este término.

10 Debe entenderse que el término "entre" incluye los límites.

10 Las relaciones, concentraciones, cantidades y otros datos numéricos se pueden presentar en el presente documento en un formato de intervalo. Debe entenderse que dicho formato de intervalo se utiliza simplemente por conveniencia y brevedad y debe interpretarse de manera flexible de forma que incluya no solo los valores numéricos mencionados explícitamente como límites del intervalo, sino de forma que también incluya todos los valores numéricos individuales o subintervalos abarcados dentro de ese intervalo como si cada valor numérico y subintervalo se citara explícitamente. 15 Por ejemplo, se debe interpretar que un intervalo de temperatura de aproximadamente 120°C a aproximadamente 150°C incluye no solo los límites explícitamente citados de aproximadamente 120°C a aproximadamente 150°C, sino que también incluye subintervalos, tales como de 125°C a 145°C, de 130°C a 150°C, etc., así como cantidades individuales, incluidas cantidades fraccionarias, dentro de los intervalos especificados, tales como 122,2°C, 140,6°C y 20 141,3°C, por ejemplo.

25 El término "electrolito" se refiere en particular a un material que permite que migren iones, por ejemplo, Li⁺, a través del mismo pero que no permite la conducción de electrones a través del mismo. Los electrolitos son útiles para aislar eléctricamente el cátodo y los ánodos de una batería y al mismo tiempo permitir que se transmitan iones, por ejemplo, Li⁺, a través del electrolito. Por "electrolito sólido" según la presente invención se entiende en particular cualquier tipo de material por el que puedan moverse iones, por ejemplo, Li⁺, mientras el material se encuentra en estado sólido.

30 El término "dispositivo electroquímico" se refiere en particular a un dispositivo que genera y/o almacena energía eléctrica mediante, por ejemplo, procesos electroquímicos y/o electrostáticos. Los dispositivos electroquímicos pueden incluir celdas electroquímicas tales como baterías, en particular baterías en estado sólido. Una batería puede ser una 35 batería primaria (es decir, de uso único o "desechable") o una batería secundaria (es decir, recargable).

40 Se entiende que el término "vehículo" o "vehicular" u otro término similar tal como se utiliza en el presente documento incluye vehículos de motor en general, tales como automóviles de pasajeros, incluidos vehículos utilitarios deportivos (SUV), autobuses, camiones, diversos vehículos comerciales, embarcaciones, incluida una diversidad de botes y barcos, aviones, y similares, e incluye vehículos híbridos, vehículos eléctricos, vehículos eléctricos híbridos enchufables, vehículos propulsados por hidrógeno y otros vehículos de combustibles alternativos (por ejemplo, combustibles derivados de recursos diferentes del petróleo). Tal como se menciona en el presente documento, un 45 vehículo híbrido es un vehículo que posee dos o más fuentes de energía diferentes, por ejemplo, vehículos tanto propulsados por gasolina como eléctricos.

INVENCIÓN DETALLADA

45 El procedimiento de la invención se basa en la preparación de una solución homogénea que comprende especies iónicas. Por lo tanto, no involucra una suspensión.

Todas las especies involucradas en la preparación de Li₆PS₅X, por lo tanto, se disuelven en un disolvente y están en forma de especies iónicas tal como se ha mencionado anteriormente.

50 Una característica esencial del procedimiento de la invención es la temperatura T1 tal como se ha definido anteriormente. Así, el procedimiento de la invención se lleva a cabo a baja temperatura, en particular para estabilizar las especies de (PS₄)³⁻ en solución y así obtener la solución S1 a la temperatura requerida.

55 Una vez preparada la solución S1, se lleva a cabo una etapa de eliminación de al menos una parte del disolvente. A continuación se obtiene Li₆PS₅X en forma sólida, preferentemente en forma de polvo.

Preferentemente, la expresión "al menos una parte del disolvente" se refiere a al menos el 50% en peso de dicho disolvente, preferentemente al menos el 60% en peso.

60 Las especies de P en forma de (PS₄)³⁻ se obtienen preferentemente a partir de un precursor elegido del grupo que consiste en: P₂S₅, P₄S₁₀, P₄S₉ y P₄S_{9+x} (con 0 < x < 1).

65 Las especies de Li en forma de Li⁺ se obtienen preferentemente a partir de un precursor elegido del grupo que consiste en: Li₂S y LiHS.

Las especies de X en forma de X⁻ se obtienen preferentemente a partir de un precursor elegido del grupo que consiste en: LiF, LiCl, LiBr y LiI.

5 El azufre restante en forma de polisulfuro se obtiene preferentemente a partir de un precursor elegido del grupo que consiste en: P₂S₅, P₄S₁₀, P₄S₉, P₄S_{9+x} (con 0<x<1), Li₂S, S y LiHS.

10 Según una forma de realización, la solución S1 tal como se ha definido anteriormente se obtiene mezclando sulfuro de litio, sulfuro de fósforo y un compuesto de halógeno en el disolvente, a una temperatura que varía entre -200°C y 10°C, preferentemente entre -110°C y 0°C.

10 Según esta forma de realización, todas las especies (Li, P, halógeno y S) se añaden ventajosamente juntas al disolvente a la temperatura T1.

15 Según otra forma de realización, la solución S1 tal como se ha definido anteriormente se obtiene realizando las etapas siguientes:

- obtener una solución precursora mezclando sulfuro de litio y un compuesto de halógeno en el disolvente; y
- 20 • añadir sulfuro de fósforo a dicha solución precursora a una temperatura comprendida entre -200°C y 10°C, preferentemente entre -110°C y 0°C, para obtener dicha solución S1.

25 Según esta forma de realización, la solución S1 se prepara en dos etapas, comprendiendo la primera etapa el mezclado de los compuestos de litio y de halógeno.

30 El procedimiento de la invención es fácil de implementar y, en particular, más fácil que el procedimiento de la técnica anterior. Por ejemplo, el sulfuro de litio puede utilizarse como tal incluso cuando se obtiene por carborreducción. De hecho, el sulfuro de litio obtenido por carborreducción que contiene carbono residual debe someterse a una etapa de filtración para eliminar el carbono y después usarse directamente en el disolvente para la preparación de la solución S1. Esto elimina la necesidad de una etapa intermedia de aislamiento de sulfuro de litio.

35 Preferentemente, la etapa de eliminación de al menos una parte del disolvente de la solución S1 se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 30°C y 200°C, preferentemente entre 30°C y 185°C, por ejemplo entre 30°C y 100°C. Según una forma de realización, esta temperatura puede estar comprendida entre 35°C y 65°C.

La etapa de eliminación del disolvente puede realizarse aplicando medios convencionales, en particular mediante evaporación del disolvente.

40 Este intervalo de temperatura preferido para la eliminación del disolvente es ventajoso porque no se promueven reacciones secundarias a dichos valores de temperatura.

La preparación de la solución S1 puede realizarse en atmósfera inerte, al vacío o bajo un flujo de H₂S.

45 El procedimiento de la invención puede comprender una etapa adicional, en particular después de la etapa de eliminación del disolvente, de tratamiento térmico del Li₆PS₅X. Preferentemente, después de la eliminación del disolvente se trata el Li₆PS₅X térmicamente a una temperatura comprendida entre 150°C y 700°C, preferentemente a aproximadamente 550°C.

50 Por lo tanto, dicha etapa adicional consiste ventajosamente en un tratamiento térmico del Li₆PS₅X sólido obtenido después de la etapa de eliminación del disolvente.

55 Preferentemente, el disolvente utilizado en el procedimiento de la invención es capaz de disolver Li₆PS₅X, sulfuro de litio, sulfuro de fósforo y un compuesto de halógeno. Tal como se ha mencionado anteriormente, este disolvente proporciona así una solución homogénea S1 tal como se ha definido anteriormente.

Según una forma de realización preferida, el disolvente es un alcohol alifático. De la forma más preferida, el disolvente se elige del grupo que consiste en: etanol, metanol y mezclas de los mismos.

60 La temperatura T1 está comprendida entre -200°C y 10°C, preferentemente entre -110°C y 0°C, de la forma más preferida entre -110°C y -10°C, y en particular entre -100°C y -50°C, especialmente entre -90°C y -70°C. Por ejemplo, T1 es de aproximadamente -80°C.

65 Según una forma de realización específica, la temperatura utilizada durante la etapa de eliminación de al menos una parte del disolvente de la solución S1 está comprendida entre 35°C y 65°C y la temperatura T1 está comprendida entre -110°C y -10°C, preferentemente entre -100°C y -50°C.

En particular, durante la preparación de la solución S1, la temperatura T1 permanece constante.

Ventajosamente, el procedimiento según la invención permite una desviación general y local mucho menor o incluso nula con respecto a la estequiometría.

5 El sulfuro de litio es generalmente un compuesto que incluye uno o más átomos de azufre y uno o más átomos de litio, o, alternativamente, uno o más grupos iónicos que contienen azufre y uno o más grupos iónicos que contienen litio. En determinados aspectos preferidos, el sulfuro de litio puede consistir en átomos de azufre y átomos de litio.

10 El sulfuro de fósforo es generalmente un compuesto que incluye uno o más átomos de azufre y uno o más átomos de fósforo, o, alternativamente, uno o más grupos iónicos que contienen azufre y uno o más grupos iónicos que contienen fósforo. En determinados aspectos preferidos, el sulfuro de fósforo puede consistir en átomos de azufre y átomos de fósforo. Los ejemplos de sulfuro de fósforo pueden incluir, pero sin limitación, P_2S_5 , P_4S_3 , P_4S_{10} , P_4S_4 , P_4S_5 , P_4S_6 , P_4S_7 , P_4S_8 y P_4S_9 .

15 Un compuesto de halógeno es un compuesto que incluye uno o más átomos de halógeno tales como F, Cl, Br o I mediante un enlace químico (por ejemplo, un enlace iónico o un enlace covalente) con los otros átomos que constituyen el compuesto. En determinados aspectos preferidos, el compuesto de halógeno puede incluir uno o más de F, Cl, Br, I o combinaciones de los mismos, y uno o más átomos metálicos. En otros aspectos preferidos, el compuesto de halógeno puede incluir uno o más de F, Cl, Br, I o combinaciones de los mismos, y uno o más átomos no metálicos. Los ejemplos no limitantes pueden incluir de forma apropiada haluro metálico tal como LiF, LiBr, LiCl, Lil, NaF, NaBr, NaCl, NaI, KaF, KBr, KCl, KI y similares. En determinados aspectos preferidos, el compuesto de halógeno adecuado para su uso en un electrolito sólido en una batería de iones Li totalmente sólida puede incluir uno o más átomos de halógeno y Li.

20 Preferentemente, el sulfuro de litio puede incluir o es sulfuro de litio Li_2S , y el sulfuro de fósforo puede incluir o es pentasulfuro de fósforo P_2S_5 .

30 El compuesto de halógeno definido anteriormente se puede elegir del grupo que consiste en: LiCl, LiBr, Lil, LiF y combinaciones de los mismos. Preferentemente, dicho compuesto de halógeno es LiCl.

La solución S1 puede comprender al menos el 50% en moles de especies de Li en forma de Li^+ , con respecto a la cantidad total en moles de sulfuro de litio añadida al disolvente, preferentemente al menos el 80% en moles de especies de Li en forma de Li^+ , de forma más preferida al menos el 95% en moles de especies de Li en forma de Li^+ .

35 La solución S1 puede comprender al menos especies de P en forma de $(PS_4)^{3-}$ y $(P_2S_7)^{4-}$.

40 La solución S1 puede comprender al menos el 50% en moles de especies de P en forma de $(PS_4)^{3-}$, con respecto a la cantidad total en moles de sulfuro de fósforo añadida al disolvente, preferentemente al menos el 80% en moles de especies de P en forma de $(PS_4)^{3-}$, de forma más preferida al menos el 95% en moles de especies de P en forma de $(PS_4)^{3-}$, o incluso al menos el 99% en moles de especies de P en forma de $(PS_4)^{3-}$.

45 La solución S1 puede comprender al menos el 50% en moles de especies de X en forma de X^- , con respecto a la cantidad total en moles de compuesto de halógeno añadida al disolvente, preferentemente al menos el 80% en moles de especies de X en forma de X^- , de forma más preferida al menos el 95% en moles de especies de X en forma de X^- .

50 Se divulga además Li_6PS_5X , en el que X es halógeno, preferentemente Li_6PS_5Cl , susceptible de obtenerse mediante el procedimiento definido anteriormente. El Li_6PS_5X , preferentemente Li_6PS_5Cl , se utiliza como electrolito sólido.

55 Se divulga además un dispositivo electroquímico que comprende un Li_6PS_5X tal como se ha definido anteriormente, una batería en estado sólido, tal como baterías secundarias de litio totalmente en estado sólido, que comprende un electrolito sólido tal como se ha definido anteriormente y un vehículo que comprende una batería en estado sólido tal como se ha definido anteriormente.

60 Normalmente, una batería de litio en estado sólido incluye una capa de material activo de electrodo positivo que contiene un material activo de electrodo positivo, una capa de material activo de electrodo negativo que contiene un material activo de electrodo negativo y una capa de electrolito sólido formada entre la capa de material activo de electrodo positivo y la capa de material activo del electrodo negativo. Al menos una de la capa de material activo de electrodo positivo, la capa de material activo de electrodo negativo y la capa de electrolito sólido incluye un electrolito sólido que comprende Li_6PS_5X , preferentemente Li_6PS_5Cl , tal como se ha definido anteriormente.

FIGURAS

65 Figura 1: Datos de RMN de Li_6PS_5Cl antes del recocido (ejemplo 1). La estrella corresponde a PS_4^{3-} .

Figura 2: Datos de RMN de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ antes del recocido (ejemplo 1). La estrella corresponde a Li en $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$.

Figura 3: RMN en solución de ^{31}P del ejemplo 1 de medio de reacción (solución S1) + el 10% de DMSO- d_6 . La estrella corresponde a PS_4^{3-} solvatado con moléculas de etanol.

Figura 4: Datos de XRD después de la síntesis (ejemplo 1).

Figura 5: Datos de RMN de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ después de un recocido a 550°C (ejemplo 2). La estrella corresponde a PS_4^{3-} , el círculo corresponde a PO_4^{3-} , el cuadrado corresponde a tiosulfato parcialmente oxidado y las otras señales son artefactos (bandas laterales giratorias).

Figura 6: Datos de RMN de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ después de un recocido a 550°C (ejemplo 2). La estrella corresponde a Li en $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ y el círculo corresponde a Li en Li_3PO_4 .

Figura 7: Datos de XRD después de un recocido a 550°C (ejemplo 2).

Figura 8: Mediciones de conductividad para el ejemplo 2.

Figura 9: Datos de RMN de ^{31}P de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (ejemplo 3). La estrella corresponde a PS_4^{3-} y el hexágono corresponde a $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$.

Figura 10: Datos de RMN de ^6Li de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (ejemplo 3). La estrella corresponde a Li en $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ y el triángulo corresponde a Li_2S .

Figura 11: RMN en solución de ^{31}P de medio de reacción (solución S1) + el 10% de DMSO- d_6 (ejemplo 3). La estrella corresponde a PS_4^{3-} solvatado con moléculas de etanol.

Figura 12: Datos de XRD de polvo del ejemplo 3.

Figura 13: Datos de XRD de polvo del ejemplo 4.

EJEMPLOS

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la invención, pero no tienen carácter limitante.

Difracción de rayos X:

Los difractogramas XRD de los polvos se adquirieron en un goniómetro XRD en geometría Bragg Brentano, con un tubo de rayos X de Cu (longitud de onda Cu K-alfa de $1,5406 \text{ \AA}$). La disposición se puede utilizar en diferentes configuraciones ópticas, es decir, con rendijas de divergencia variable o fija, o rendijas de Soller. También se puede utilizar un dispositivo de filtrado en el lado primario, tal como un monocromador o una óptica Bragg Brentano HD de Panalytical. Si se utilizan rendijas de divergencia variable; el área iluminada típica es de $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$. El portamuestras se carga en un dispositivo giratorio; la velocidad de rotación es generalmente de 60 rpm durante la adquisición. Los ajustes del tubo operaban a 40 kV/30 mA para la adquisición de rendijas variables y a 45 kV/40 mA para la adquisición de rendijas fijas con óptica Bragg Brentano HD incidente. El paso de adquisición fue de $0,017^\circ$ por paso. El intervalo angular es generalmente de 5° a 90° en dos theta o superior. El tiempo total de adquisición fue normalmente de 30 minutos o más prolongado.

Los polvos se cubren con una película de Kapton para evitar reacciones con la humedad del aire.

Mediciones de conductividad:

La conductividad se adquirió en gránulos producidos mediante una prensa uniaxial operada a 500 MPa.

La medición se realiza bajo una carga de 40 MPa y se utilizan dos láminas de papel carbón como colector de corriente en una celda de presión de MTI (BATTE-CELL-0067 EQ-PSC-15-P).

Los espectros de impedancia se adquieren en un dispositivo Biologic VMP3 y el control de la temperatura se garantiza mediante una cámara climática Binder. Se establece una duración de dos horas para permitir que la temperatura se equilibre entre dos mediciones.

La espectroscopia de impedancia se adquiere en modo PEIS con una amplitud de 10 mV y un intervalo de frecuencias de 1 MHz a 1 kHz (25 puntos por década y una media de 50 mediciones por punto de frecuencia).

RMN en estado líquido

Los espectros de RMN en solución de ^{31}P se registraron en un espectrómetro Bruker de 300 MHz equipado con una sonda QNP Z-GRD Z8352/107. El tiempo de relajación fue de 7 s. Los espectros se desacoplaron a partir de ^1H .

RMN en estado sólido

Los espectros de RMN en estado sólido se registraron en un espectrómetro Bruker Avance 400 equipado con una sonda DVT4 de alta velocidad. Las mediciones de ^{31}P y ^6Li se realizaron mediante giro de ángulo mágico (MAS) a una velocidad de 10 kHz, en modo de pulso único con un tiempo de relajación D1 dependiendo del experimento (véase el ejemplo siguiente). Las mediciones de ^7Li se realizaron en modo de pulso único estático con un tiempo de relajación D1 = 120 s. La referencia para RMN de ^{31}P fue H_3PO_4 al 85%, para RMN de ^6Li una solución acuosa de LiCl 5 mol l⁻¹.

Ejemplo 1

Se pesaron LiCl (229 mg, Sigma-Aldrich) y Li_2S (620 mg, Albemarle) en un matraz Schlenk de 100 ml, en una caja de guantes llena de Ar con niveles de oxígeno y humedad en cada caso inferiores a 1 ppm. Después se extrajo el matraz de la caja de guantes y se conectó a una línea de N_2 / vacío. Se añadieron a este matraz 35 ml de etanol anhidro (Merck Seccosolv[®], contenido de agua inferior a 50 ppm) a través de una jeringa de vidrio. La mezcla resultante se agitó en atmósfera inerte (N_2). La disolución completa de los reactantes llevó aproximadamente 20 minutos.

Se pesó P_2S_5 (600 mg, Sigma-Aldrich, 99% de pureza) en un matraz de tres bocas de 100 ml equipado con un embudo de adición. Se enfrió a -80°C durante 30 minutos usando un baño de hielo seco/acetona, después la solución de Li/S/Cl anterior se transfirió al embudo de adición y se añadió rápidamente. El P_2S_5 se disolvió en un periodo de aproximadamente 10 min, dando lugar a una solución amarilla transparente.

Después la solución se agitó durante 6 h mientras se mantenía la temperatura a -80°C . No se observaron más cambios. Se tomaron muestras de 600 μl del medio de reacción después de 1, 3 y 6 horas para realizar un seguimiento de la RMN de ^{31}P (espectrómetro Bruker de 300 MHz equipado con una sonda QNP Z-GRD Z8352/107). Después se eliminó lentamente el disolvente al vacío primario, en primer lugar a temperatura ambiente, después, cuando la solución se concentró a aproximadamente el 60% de su volumen inicial, se aumentó la temperatura a 50°C , y se dejó en este valor durante la noche. El producto resultante fue un polvo amarillo pálido. Se caracterizó por difracción de rayos X en polvo (Panalytical), RMN de MAS en estado sólido de ^{31}P , ^1H y ^6Li y RMN estático de ^7Li en estado sólido (espectrómetro Bruker NEO 400 equipado con una sonda BL4 de 4 mm).

Ejemplo 2

Un tubo de cuarzo de 250 mm de longitud, 10 mm de diámetro interior y 1,1 mm de espesor de pared se cerró en un extremo usando un soplete alimentado con propano y oxígeno. Este tubo se llevó a una caja de guantes llena de Ar con niveles de oxígeno y humedad en cada caso inferiores a 1 ppm, y se llenó con 250 mg de un material preparado siguiendo el Ejemplo 1. Después, el tubo se equipó con un adaptador de manguera de PVC cerrado por una válvula, se sacó de la caja de guantes y se conectó a una línea de vacío a través de la válvula. Se estableció el vacío en el sistema. Cuando el vacío alcanzó 1 mbar, se selló el tubo usando el soplete de propano/oxígeno. El tubo sellado se calentó en un horno de mufla siguiendo una rampa de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 550°C y se mantuvo a este valor durante 5 h. Después de que se hubo enfriado a 30°C , se transfirió a una caja de guantes llena de Ar y se cortó con un cortador de carburo de tungsteno para recoger el producto en forma de un polvo gris. Este polvo se caracterizó por difracción de rayos X, RMN de MAS de ^{31}P , ^1H y ^6Li en estado sólido y RMN de ^7Li estático en estado sólido.

La conductividad de los iones litio se ha medido mediante espectroscopia de impedancia en un gránulo de este material; alcanza $\sigma = 1,3 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 30°C , con una energía de activación de 0,43 eV.

Ejemplo 3 (comparativo)

Se pesaron LiCl (229 mg, Sigma-Aldrich) y Li_2S (620 mg, Albemarle) en un matraz Schlenk de 100 ml, en una caja de guantes llena de Ar con niveles de oxígeno y humedad en cada caso inferiores a 1 ppm. Después se conectó el matraz a una línea de N_2 /vacío y se añadieron 35 ml de etanol anhidro (Merck Seccosolv[®], contenido de agua inferior a 50 ppm). La mezcla se agitó en atmósfera inerte (N_2).

Se pesó P_2S_5 (600 mg, Sigma-Aldrich, 99% de pureza) en un matraz Schlenk de 100 ml equipado con un embudo de adición. Después se transfirió la solución de Li/S/Cl anterior al embudo de adición y se añadió rápidamente. El P_2S_5 se disolvió en un periodo de aproximadamente 10 min, dando lugar a una solución amarilla transparente. Después se registró un espectro de RMN de ^{31}P en 600 μl del medio de reacción.

Después la solución se agitó durante 2 h a temperatura ambiente (22°C). No se observaron más cambios. Transcurrido este tiempo, se tomó otra muestra de 600 μl de la solución y se caracterizó por RMN de ^{31}P . La solución contiene una gran cantidad de impurezas/subproductos tal como se observa en el RMN en solución de ^{31}P (figura 11), especialmente la señal a 114 ppm. Después se eliminó el disolvente al vacío, en primer lugar a temperatura ambiente, y después,

5 cuando la solución se concentró a aproximadamente el 60% de su volumen inicial, la temperatura se aumentó a 45°C, eventualmente cuando la mayor parte del etanol se había eliminado a 80°C, y se mantuvo a este valor durante otras 3,5 h. El producto resultante fue una pasta blanca. Después se calentó esta pasta a 100°C en la línea de vacío durante 3,5 h y se convirtió en un polvo blanco. El polvo obtenido contiene una gran cantidad de impurezas/subproductos tal como se observa en el RMN sólido de ³¹P (figura 9).

Ejemplo 4

10 Se pesaron conjuntamente LiCl (344 mg, Sigma-Aldrich), Li₂S (930 mg, Albemarle) y azufre elemental (135 mg, AnalR NORMAPUR®, VWR Chemicals) en un matraz Schlenk de 100 ml, en una caja con guantes llena de Ar con niveles de oxígeno y humedad en cada caso inferiores a 1 ppm. Se añadieron a la mezcla 30 g de etanol anhidro (VWR, contenido de agua inferior a 30 ppm). Después se extrajo el matraz de la caja de guantes y se conectó a una línea de N₂ / vacío. La mezcla resultante se agitó en atmósfera inerte (N₂) a 0°C (baño de agua helada). La disolución completa de los reactantes llevó aproximadamente 15 min, dando como resultado una solución de color amarillo intenso, que después se agitó durante otros 20 min a 0°C.

15 Se pesó P₂S₅ (600 mg, Sigma-Aldrich, 99% de pureza) en un matraz Schlenk de 100 ml. El matraz se enfrió a -15°C durante 30 min usando un baño de cloruro de sodio/hielo, después se añadió rápidamente la solución de Li/S/Cl anterior a través de una cánula de Teflon®. El P₂S₅ se disolvió en un periodo de 5 minutos, dando lugar a una solución de color amarillo intenso.

20 Esta solución se agitó durante 3 h 45 min manteniendo mientras la temperatura entre -15°C y -10°C. Después, el medio de reacción se dispuso al vacío primario dinámico y la temperatura se aumentó a 180°C (baño de aceite de silicona sobre placa calefactora) para eliminar el disolvente. La temperatura de 180°C se alcanzó después de 30 min y se mantuvo a este valor durante otras 2 h. El producto resultante fue un polvo gris seco. Este polvo se caracterizó por difracción de rayos X y RMN de ³¹P en solución.

25 La conductividad de los iones litio se ha medido mediante espectroscopia de impedancia en un gránulo de este material; alcanza $\sigma = 1 \times 10^{-4}$ S.cm⁻¹ a 30°C, con una energía de activación de 0,42 eV.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para preparar $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$, en el que X es halógeno, que comprende al menos una etapa de preparación de una solución S1 a una temperatura T1 comprendida entre -200°C y 10°C , comprendiendo dicha solución S1 un disolvente y al menos especies de P en forma de $(\text{PS}_4)^{3-}$, especies de Li en forma de Li^+ , especies de X en forma de X^- y azufre restante en forma de polisulfuro, seguida de una etapa de eliminación de al menos una parte del disolvente de dicha solución S1 para obtener $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$.
- 10 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución S1 se obtiene mezclando sulfuro de litio, sulfuro de fósforo y un compuesto de halógeno en el disolvente, a una temperatura comprendida entre -200°C y 10°C .
- 15 3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución S1 se obtiene a partir de las etapas siguientes:
- obtener una solución precursora mezclando sulfuro de litio y un compuesto de halógeno en el disolvente; y
- añadir sulfuro de fósforo a dicha solución precursora a una temperatura comprendida entre -200°C y 10°C para obtener dicha solución S1.
- 20 4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la etapa de eliminación de al menos una parte del disolvente de S1 se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 30°C y 200°C .
5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la preparación de la solución S1 se realiza en una atmósfera inerte, al vacío o bajo un flujo de H_2S .
- 25 6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que después se trata $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ térmicamente a una temperatura comprendida entre 150°C y 700°C .
7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el disolvente es capaz de disolver $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$, sulfuro de litio, sulfuro de fósforo y un compuesto de halógeno.
- 30 8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el disolvente es un alcohol alifático.
9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el disolvente se elige del grupo que consiste en: etanol, metanol y mezclas de los mismos.
- 35 10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la temperatura T1 está comprendida entre -110°C y 0°C , preferentemente entre -110°C y -10°C , en particular entre -100°C y -50°C .
11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10, en el que el compuesto de halógeno se elige del grupo que consiste en: LiCl , LiBr , LiI y LiF .
- 40 12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la solución S1 comprende al menos el 50% en moles de especies de Li en forma de Li^+ , con respecto a la cantidad total en moles de sulfuro de litio añadida al disolvente, preferentemente al menos el 80% en moles de especies de Li en forma de Li^+ , de forma más preferida al menos el 95% en moles de especies de Li en forma de Li^+ .
- 45 13. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la solución S1 comprende al menos el 50% en moles de especies de P en forma de $(\text{PS}_4)^{3-}$, con respecto a la cantidad total en moles de sulfuro de fósforo añadida al disolvente, preferentemente al menos el 80% en moles de especies de P en forma de $(\text{PS}_4)^{3-}$, de forma más preferida al menos el 95% en moles de especies de P en forma de $(\text{PS}_4)^{3-}$.
- 50 14. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la solución S1 comprende al menos el 50% en moles de especies de X en forma de X^- , con respecto a la cantidad total en moles de compuesto de halógeno añadida al disolvente, preferentemente al menos el 80% en moles de especies de X en forma de X^- , de forma más preferida al menos el 95% en moles de especies de X en forma de X^- .
- 55 15. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la temperatura T1 está comprendida entre -100°C y -50°C y la etapa de eliminación de al menos una parte del disolvente de la solución S1 se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 35°C y 65°C .

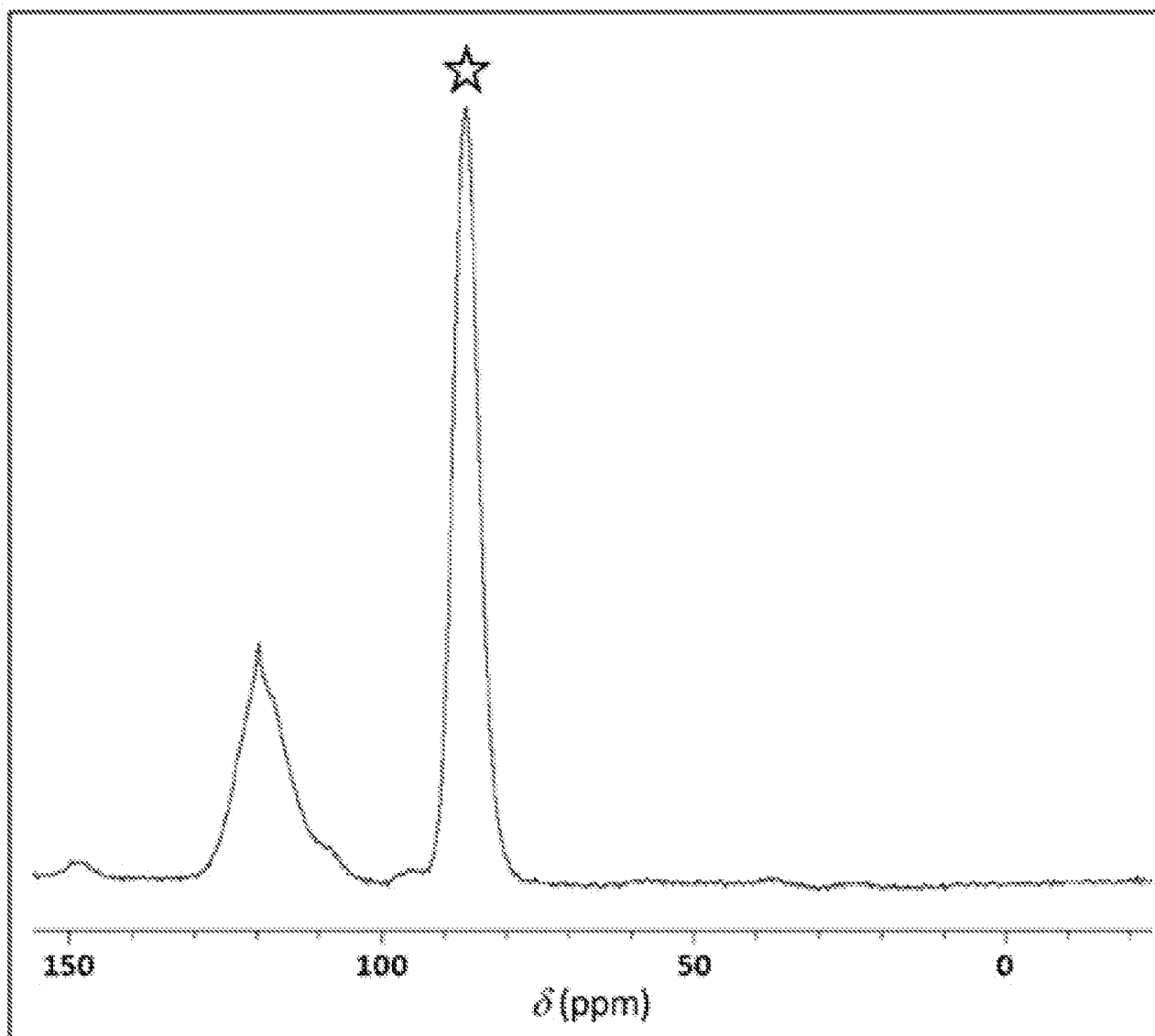


FIGURA 1

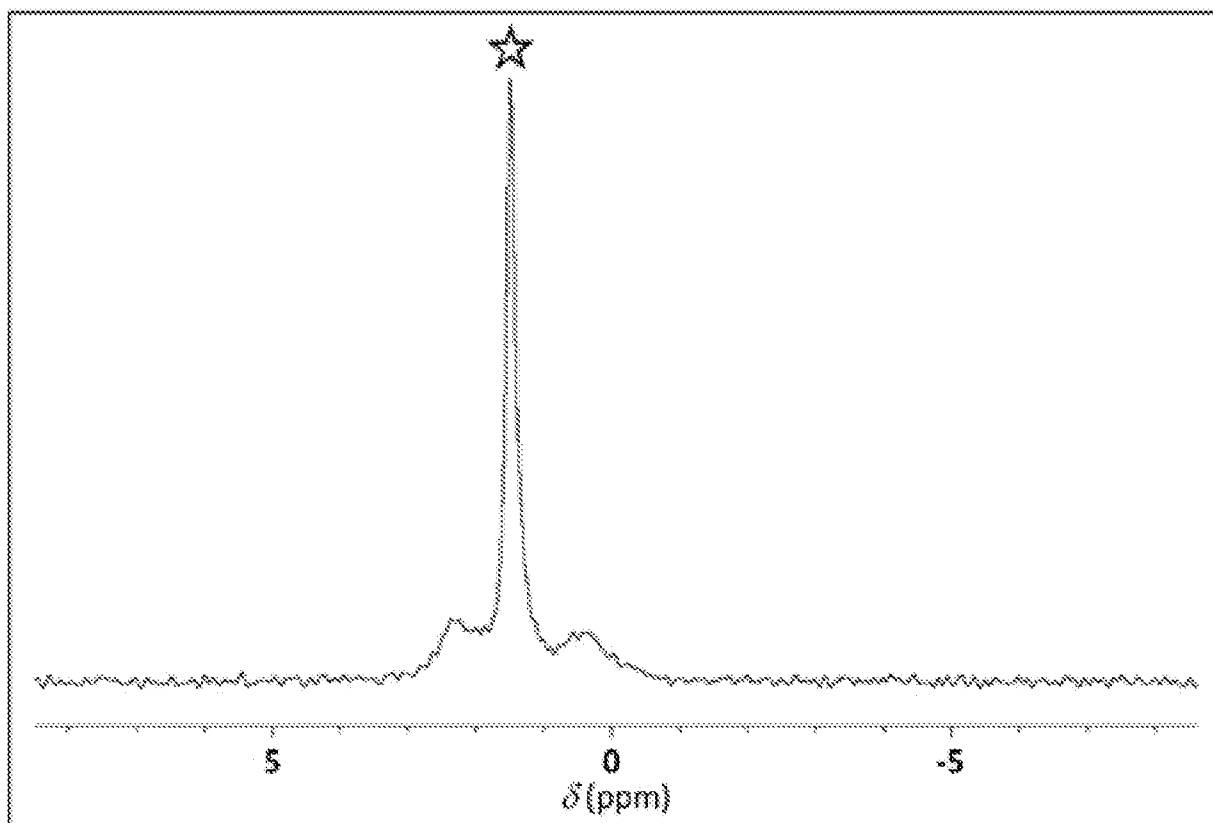


FIGURA 2

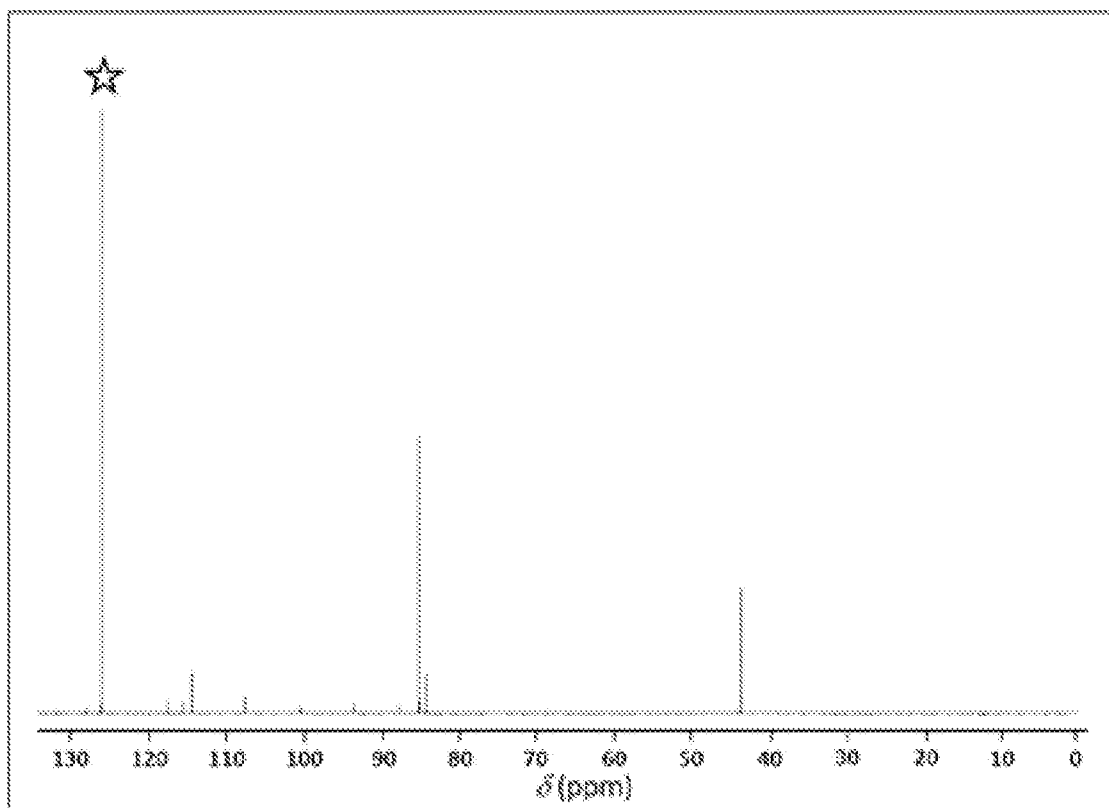


FIGURA 3

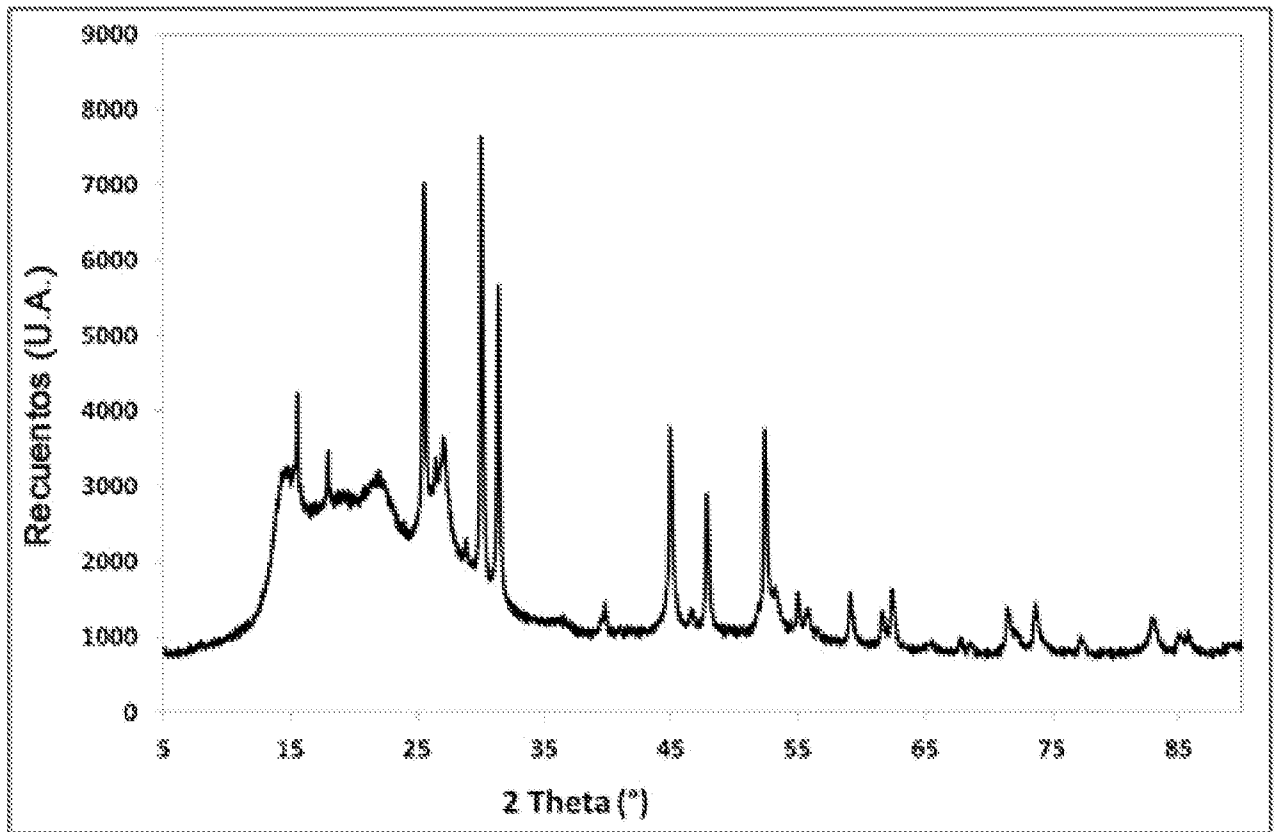


FIGURA 4

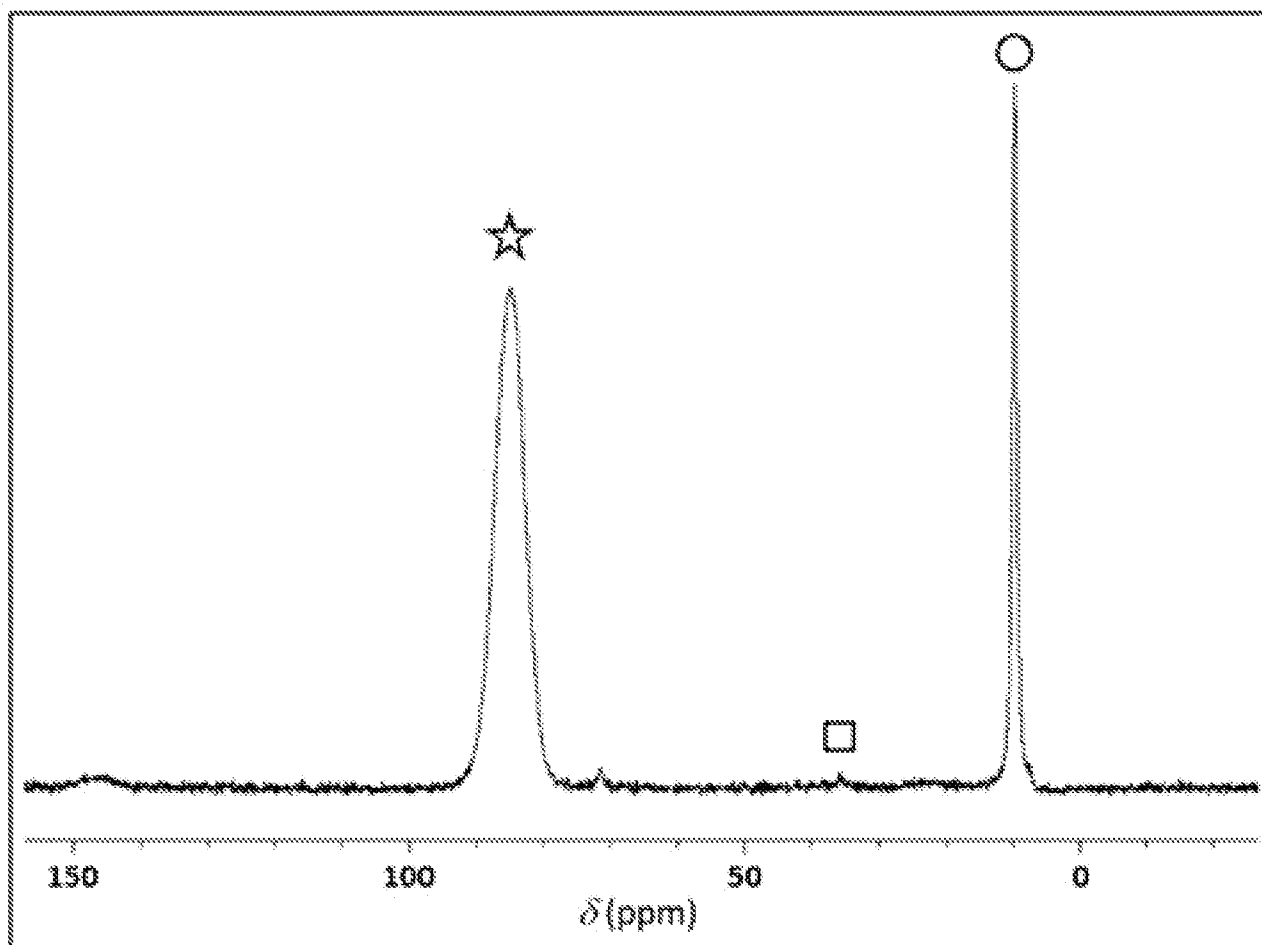


FIGURA 5

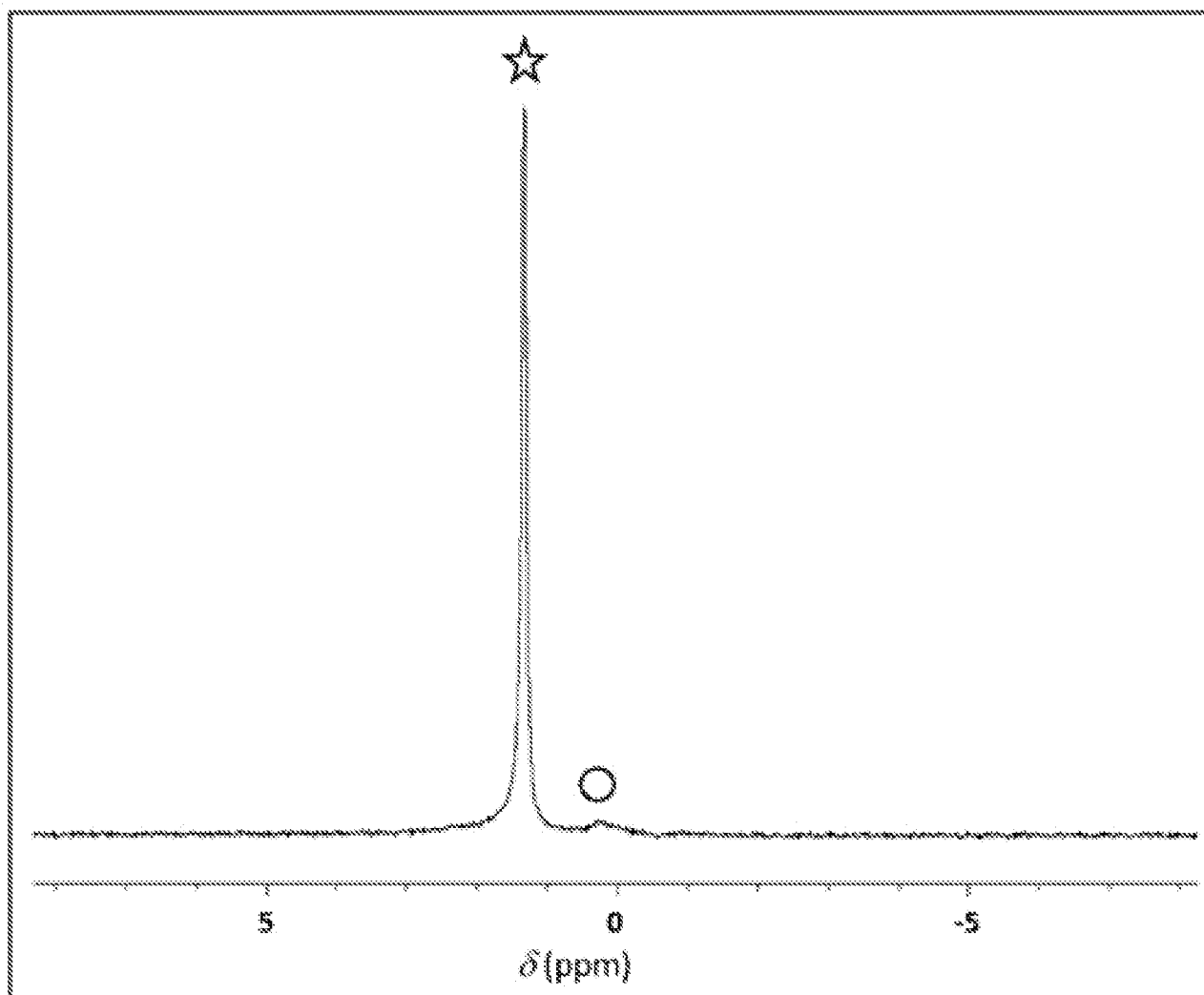


FIGURA 6

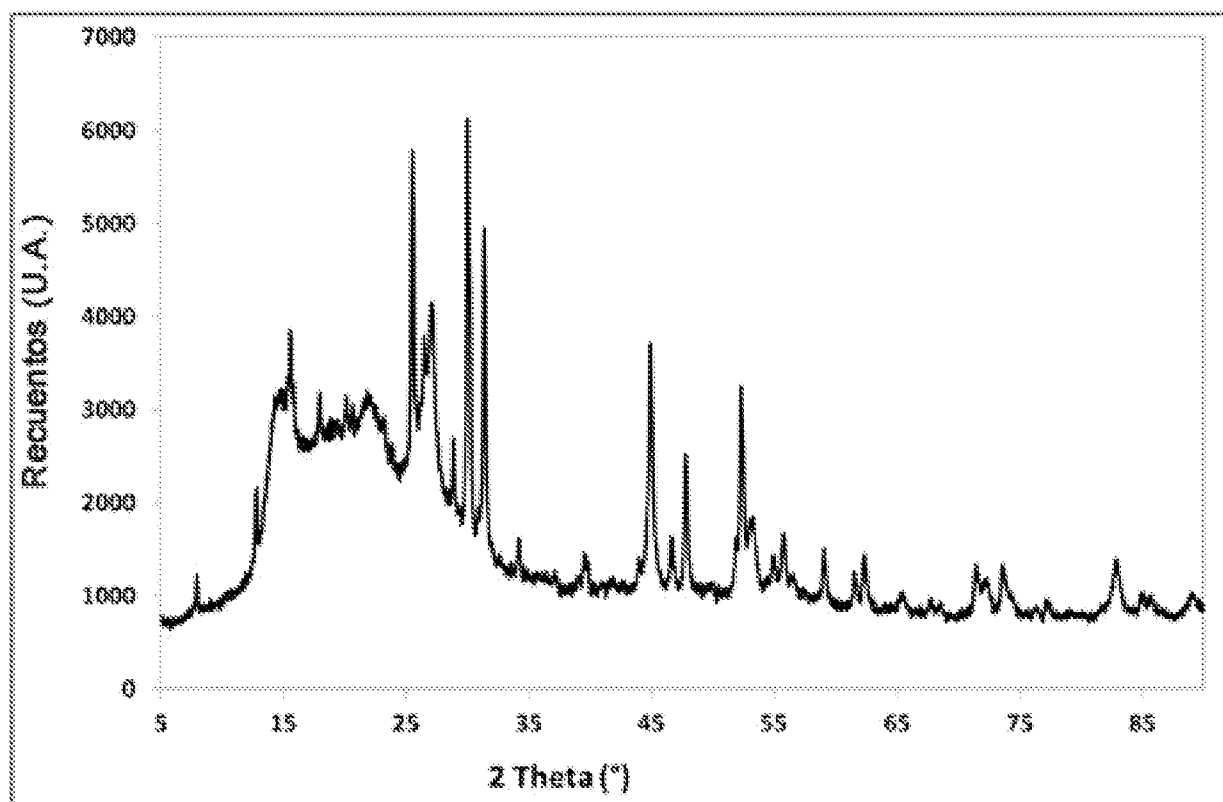


FIGURA 7

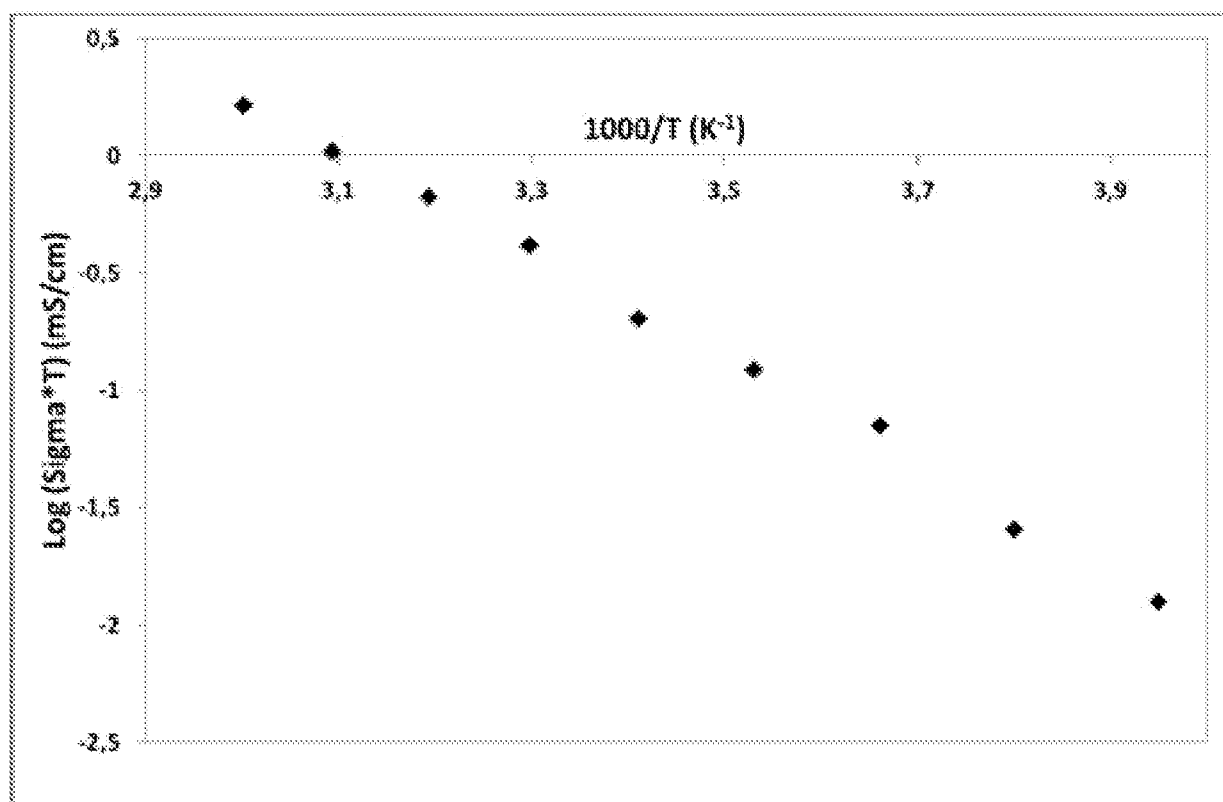


FIGURA 8

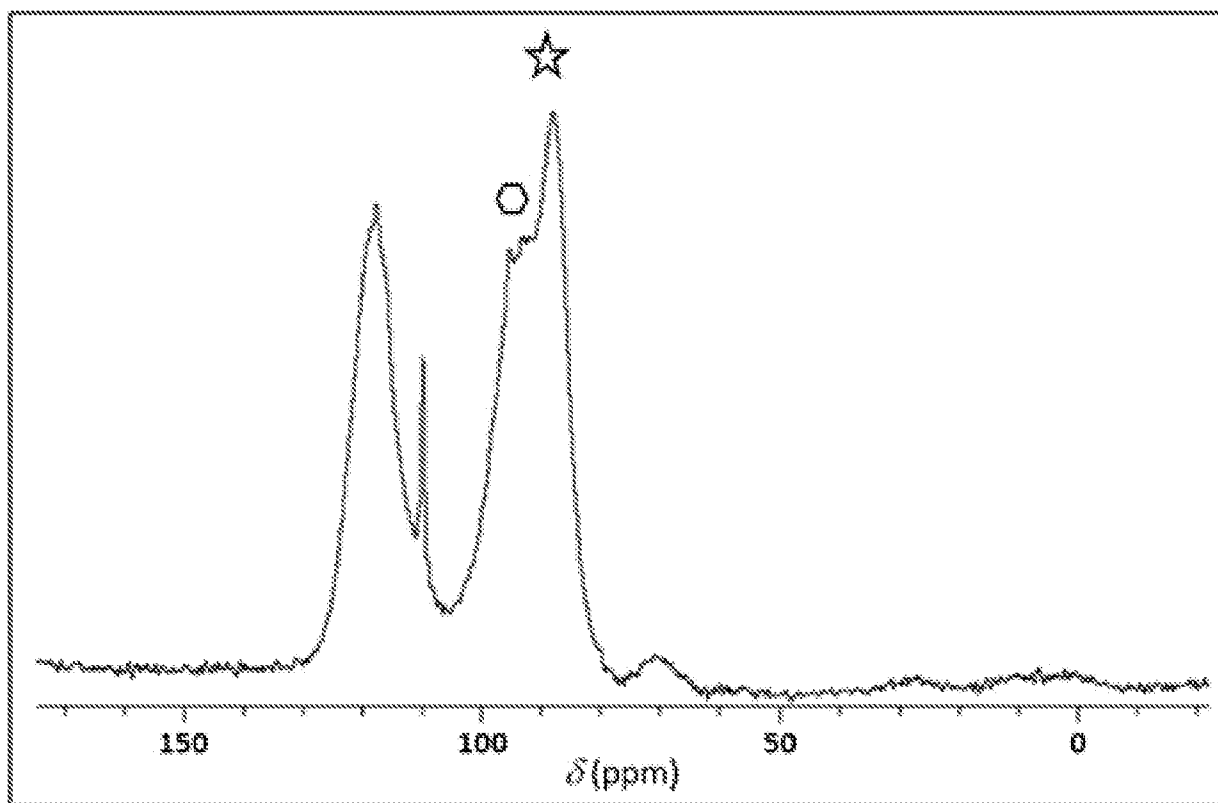


FIGURA 9

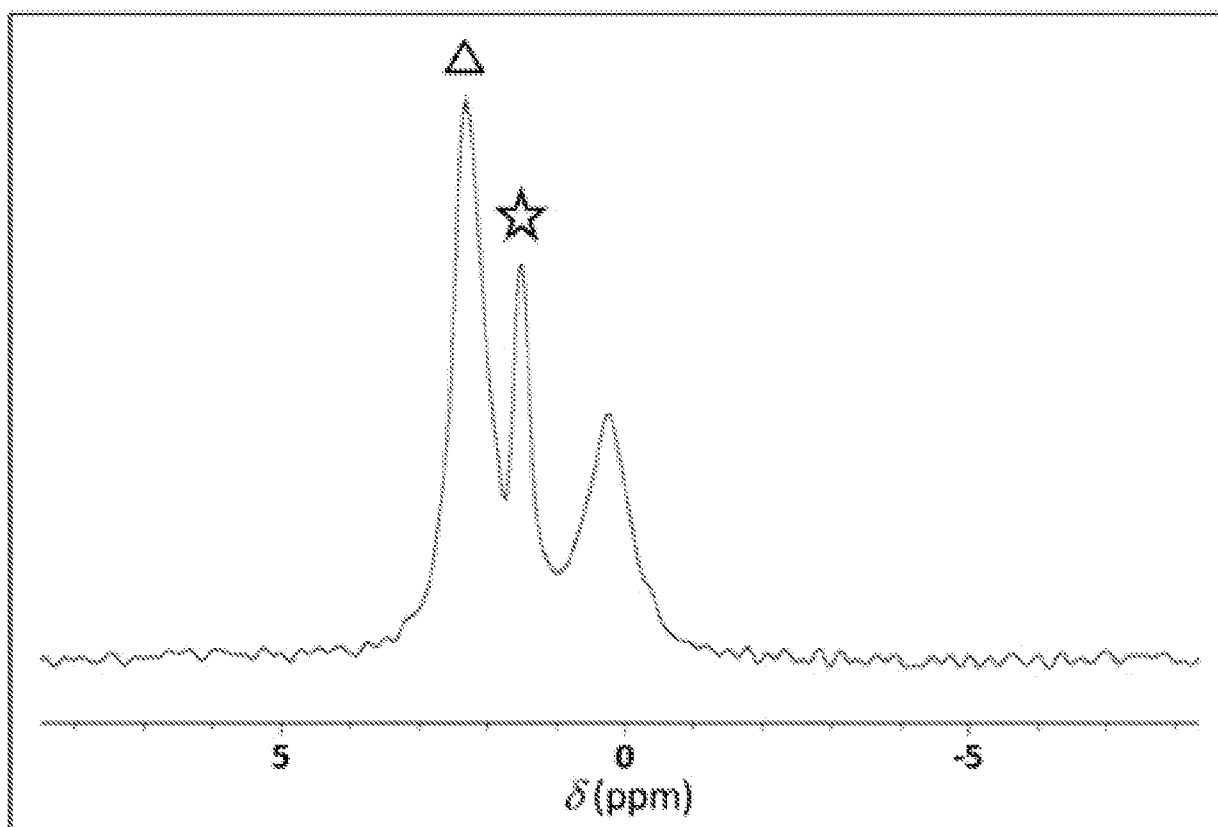


FIGURA 10

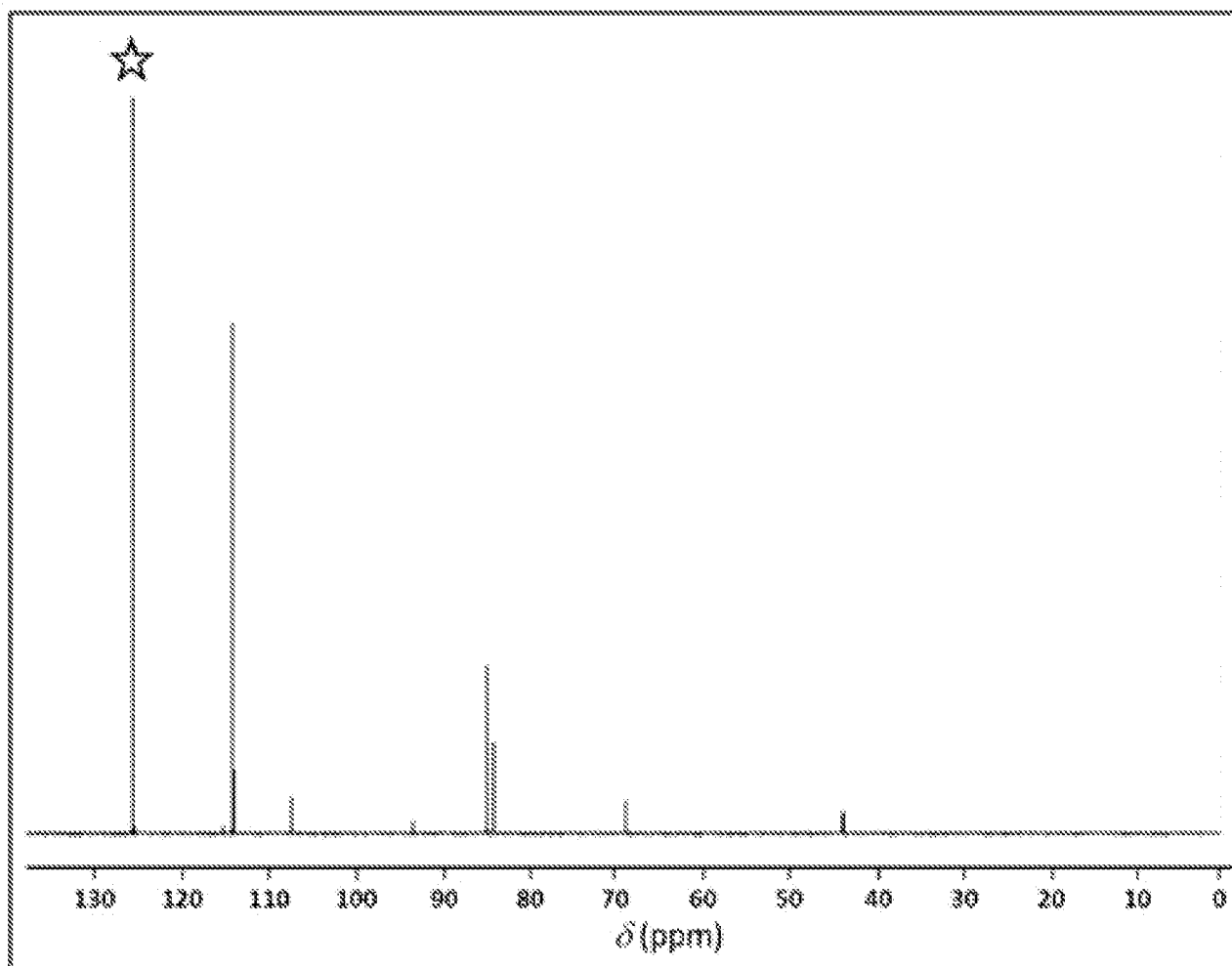


FIGURA 11

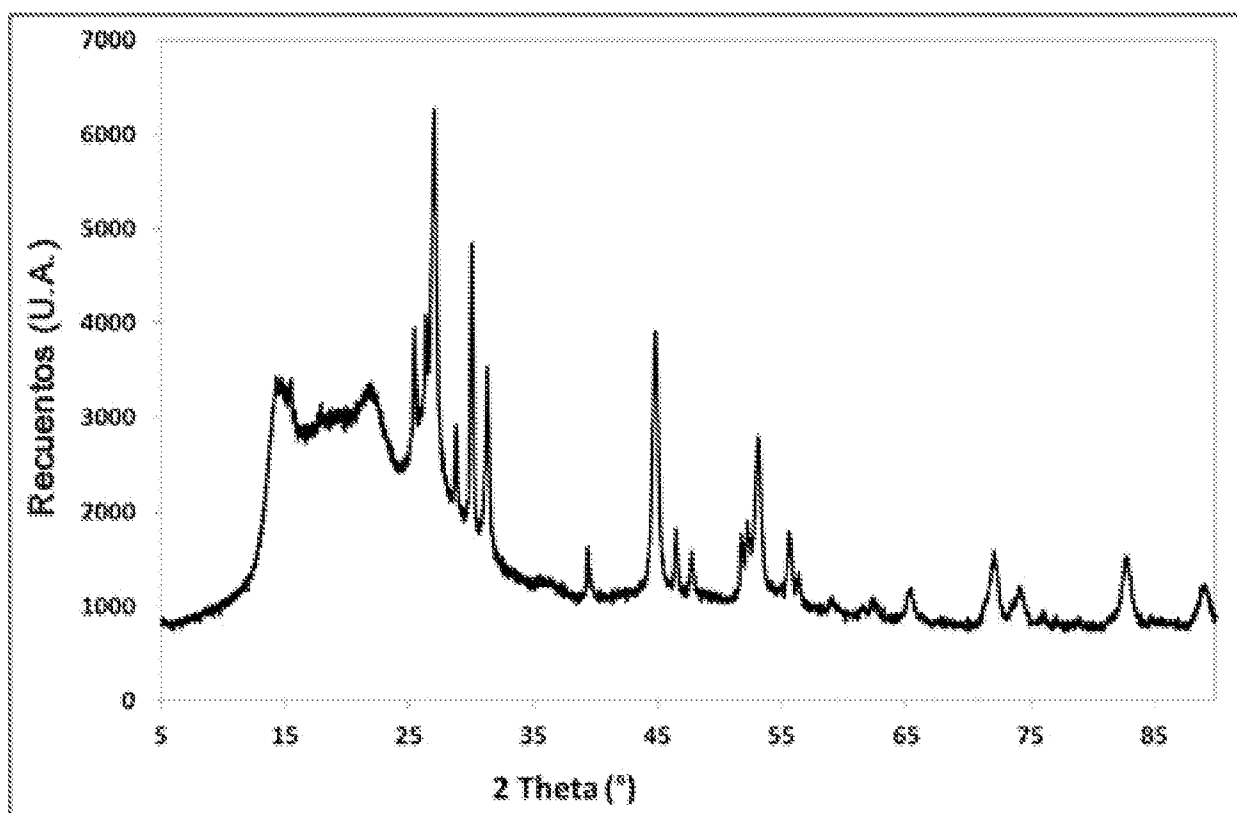


FIGURA 12

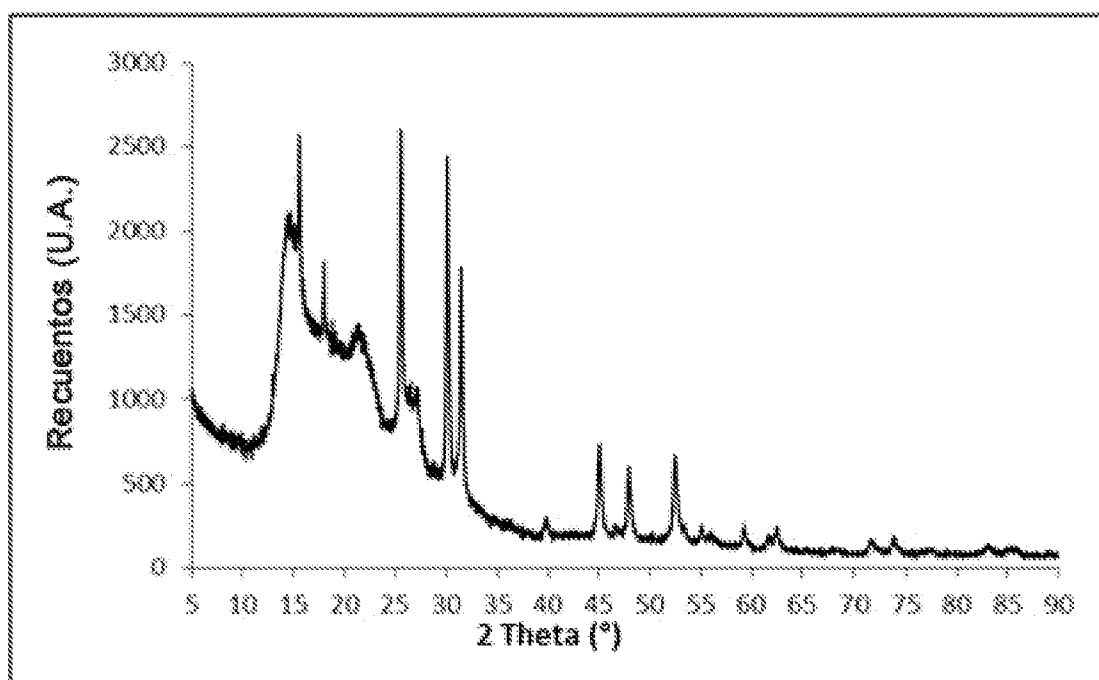


FIGURA 13