



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 334 754**

⑫ Número de solicitud: 200901704

⑤① Int. Cl.:
H01M 4/40 (2006.01)

C01G 23/04 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫② Fecha de presentación: **31.07.2009**

⑫③ Fecha de publicación de la solicitud: **15.03.2010**

Fecha de la concesión: **16.02.2011**

⑫⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **28.02.2011**

⑫⑤ Fecha de publicación del folleto de la patente:
28.02.2011

⑦③ Titular/es: **Fundación Universitaria San Pablo-CEU
Isaac Peral, 58
28040 Madrid, ES**

⑦② Inventor/es: **Pérez Flores, Juan Carlos;
García Alvarado, Flaviano y
Kuhn, Alois**

⑦④ Agente: **Fuentes Palancar, José Julián**

⑤④ Título: **Nuevo electrodo anódico Li-Na-Ti-O para baterías recargables de litio y de ión litio.**

⑤⑦ Resumen:

Nuevo electrodo anódico Li-Na-Ti-O para baterías recargables de litio y de ión litio.

Electrodo anódico derivado de óxidos de titanio Li-Na-Ti-O para baterías recargables de litio y de ión litio, de fórmula química general $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, donde $0 < x < 2$, en la que el compuesto con $x=0$, $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, constituye el material de preferencia. Este material, que se obtiene por intercambio iónico a baja temperatura desde el compuesto de partida $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, previamente obtenido con la sal fundida de LiNO_3 como fuente de catión litio, ofrece una considerable mejora en rendimiento energético que los electrodos anódicos de derivados de óxidos de titanio usualmente utilizados en dicho tipo de baterías, como la espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y la ramsdellita $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, al pasar de los aproximadamente 160 mAh/g de capacidad específica de estos materiales, a los 190 mAh/g de material activo $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, manteniendo sus buenas propiedades de inalteración estructural a bajos potenciales de servicio.

ES 2 334 754 B1

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

DESCRIPCIÓN

Nuevo electrodo anódico Li-Na-Ti-O para baterías recargables de litio y de ión litio.

La presente invención se refiere a un nuevo electrodo anódico de derivados de óxido de titanio Li-Na-Ti-O para baterías recargables de litio y de ión litio, constituido por el óxido de fórmula general $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, donde $0 < x < 2$, cuya composición ideal corresponde al compuesto $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, que se obtiene de forma sencilla y reproducible por intercambio iónico a baja temperatura desde el compuesto de partida $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, según un procedimiento fácilmente escalable a nivel industrial que también se reivindica de invención.

Este material activo de electrodo negativo o ánodo $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ofrece unas prestaciones significativamente mejores que los electrodos anódicos de derivados de óxidos de titanio usualmente utilizados en las baterías recargables de litio, como la espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y la ramsdellita $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, tanto en capacidad energética, considerablemente superior a la de estos compuestos, como en cuanto a vida útil y ciclabilidad de ánodo, consiguiéndose una apreciable mejora en el rendimiento de este tipo de baterías secundarias.

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 ión litio, esto es, aquéllas en las que un material diferente del litio se comporta como fuente de litio en los sucesivos procesos de oxidación (circulación de electrones desde el electrodo que se comporta como cátodo hacia el electrodo que actúa como ánodo) y reducción (circulación de electrones desde el electrodo que actúa como ánodo hacia el electrodo que lo hace como cátodo) que permiten el desarrollo de las baterías secundarias o recargables, los derivados de óxidos de titanio se han mostrado como un prometedor material de ánodo para las mismas.

La principal ventaja que este tipo de materiales presentan es que permiten superar el riesgo de descomposición a potenciales relativamente bajos, a los que tiene lugar el proceso de intercalación de iones litio sobre la matriz que constituye la estructura cristalina del óxido objeto de interés, manteniendo prácticamente invariables sus características estructurales a lo largo del proceso.

El proceso químico que constituye la base del excelente resultado de estos materiales como ánodos en baterías de ión litio es la reducción del titanio presente en la estructura (de forma total o parcial) en estado de oxidación +4 hasta +3, en torno a un voltaje de 1,5 V, sin que se vea particularmente afectada su estructura como consecuencia de la estabilidad que le proporciona el esqueleto Ti-O. Esta estabilidad estructural es la responsable de las buenas características que, en cuanto a reversibilidad del proceso electroquímico, muestran estos derivados.

Así, la ramsdellita $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [M. E. Arroyo y de Dompablo, E. Morán, A. Várez, F. García-Alvarado. *Mat. Res. Bull.* 32(8), (1997), 993; K. Chiba, N. Kijima, Y. Takahashi, Y. Idemoto, J. Akimoto. *Solid State Ionics* 178, (2008), 1725] muestra un bajo estrés estructural durante el proceso de intercalación y desintercalación de litio. Otras ramsdellitas de titanio por las que se ha mostrado interés en los últimos tiempos son LiTi_2O_4 [R. K. B. Gover, J. T. S. Irvine, A. A. Finch. *J. Solid State Chem.* 132, (1997), 382; J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, N. Nonose, T. Kumagai, K. Aoki. *J. Solid State Chem.* 113, (1994), 27; A. Kuhn, R. Amandi, F. García-Alvarado. *J. Power Sources* 92, (2001), 221].

Son también excelentes ejemplos de derivados de óxidos de titanio, las espinelas LiTi_2O_4 y $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Así LiTi_2O_4 muestra la mitad de los iones titanio en estado de oxidación +3 y la otra mitad como +4 ($\text{LiTi}^{3+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_4$), lo que permite extender en gran medida sus posibilidades como material de electrodo, al incrementar su voltaje operacional mediante la sustitución con metales de transición trivalentes, resultando $\text{LiM}_x^{3+}\text{Ti}_{1-x}^{3+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_4$, siendo $M = \text{V}$ [T. Hayakawa, D. Shimada, N. Tsuda. *J. Phys. Soc. Jap.*, 58(8), (1989), 2867], Cr [P. M. Lambert, P. P. Edwards, M. R. Harrison. *J. Solid State Chem.*, 89, (1990), 345] ó Fe [G. Blasse. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, (1963), 230; S. Scharner, W. Weppner. *J. Solid State Chem.*, 134, (1997), 170].

Por su parte, la espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J. Gao, J. Ying, C. Jiang, C. Wan. *J. Power Sources* 166, (2007), 255; Y.-J. Hao, Q.-Y. Lai, J.-Z. Lu, H.-L. Wang, Y.-D. Chen, X.-Y. Ji. *J. Power Sources* 158, (2006), 1358] aparece no sólo como un material de intercalación con estrés cero (ausencia de cambios significativos en la estructura cristalina del material como consecuencia del ciclo electroquímico), sino que además muestra un mejorado comportamiento en cuanto a seguridad y fiabilidad con respecto a los electrodos de carbón o con base carbonosa que se utilizan ampliamente en las baterías comerciales de ión litio. Para evitar la falta de control en la estequiometría y en la distribución de tamaño de las partículas y la formación de partículas de tamaño considerable, se suelen preferir los métodos de síntesis basados en reacciones de tipo sol-gel que permiten superar parte de dichos problemas, a pesar de su mayor complejidad sintética y exigente uso de infraestructuras adecuadas.

En el marco de la técnica de los derivados de óxidos de titanio como materiales preferentes de ánodo para las baterías secundarias de ión litio, como la ramsdellita $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y la espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, que ofrecen unas buenas propiedades manteniendo inalterada su estructura a bajo potencial, el equipo investigador en química del estado sólido y

de los materiales del Departamento de Química de la Universidad San Pablo-CEU, ha desarrollado un nuevo material activo derivado del óxido de titanio, que responde a la fórmula general $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($0 < x < 2$), y donde el compuesto con $x=0$, $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, constituye la realización preferente, con una estructura cristalina y conformación, y con unas características de conductividad fónica y eléctrica resultantes, que mejoran considerablemente el rendimiento de dicho tipo de baterías.

Haciendo un estudio de patentes anteriores a partir de búsquedas en las bases de datos nacional Invenes (OEPM) e internacional Worlwide, se ha constatado que existen veinticuatro patentes relativas a electrodos de óxidos de titanio para baterías recargables de litio o de ión litio (US2009017364, US2009004563, US2008285211, US2008226987, CN101118965, WO2006108302, CN101058438, WO2007120607, WO2007048142, CN1862869, CN1731604, US2006019164, CN1694285, CN1622368, US2004197657, US2002172865, WO02061763, US2001031401, US5766796, JP2008027904, US2006204847, CA2277231, EP0845828 y US4567031), pero no se ha encontrado ninguna patente a nivel mundial que haga referencia a la familia de compuestos $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ para ser utilizada como electrodo en dicho tipo de baterías, por lo que el nuevo material desarrollado se considera de invención.

La invención

Por consiguiente, el objeto de la presente invención es un nuevo material electrodo negativo derivado de óxidos de titanio o titanatos Li-Na-Ti-O para ser utilizado como electrodo anódico en baterías recargables o secundarias de litio y de ión litio, con unos mejores resultados que los derivados de óxidos de titanio actualmente utilizados en este tipo de baterías, como la espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y la ramsdellita $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Este nuevo material puede describirse mediante la fórmula química general $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, donde x puede variar entre los valores 2 a 0, en función del grado de intercambio del catión Na^+ en la reacción química con los agentes precursores de Li^+ , y se caracteriza estructuralmente por las reflexiones del diagrama de difracción de rayos X mostrado en la Figura 1, según el listado mostrado en la Tabla 1 del apartado "caracterización estructural", que contiene las reflexiones más significativas. Estas medidas han sido obtenidas mediante transmisión en el rango $2\theta = 10 - 100$ con un equipo X'Pert PRO PANalytical, 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.

En una realización preferente, para $x=0$ en la fórmula general $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, el compuesto $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ resulta un producto idóneo para su uso como material de electrodo anódico en las referidas baterías de litio secundarias o recargables, pues permite la obtención de valores de capacidad específica cercanos a los 190 mAh/g de material activo $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, que se mantienen reversibles en un rango de potencial medio de 1,3 V y con una energía específica asociada de 247 Wh/kg de material activo $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

El compuesto $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ podrá ser igualmente utilizado como componente o aditivo en materiales compuestos o mezclas que actúen como electrodos anódicos en dicho tipo de baterías.

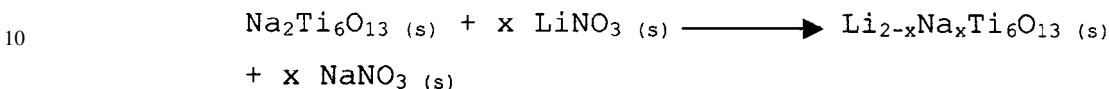
Cualquier experto en la materia considerará dicho resultado de capacidad específica de 190 mAh/g de material activo $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ como una mejora apreciable respecto a los materiales anódicos que actualmente constituyen la referencia dentro del estado de la técnica en baterías de litio recargables con ánodos fabricados a base de óxidos de titanio, esto es, la espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y la ramsdellita $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, ambas con capacidades cercanas a los 160 mAh/g de material activo. El buen comportamiento que además muestra el compuesto $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ en sucesivos ciclos de carga y descarga a diferentes intensidades de corriente para alcanzar la descarga completa de la pila en n horas (C/n), sugiere que un adecuado estudio de procesamiento y fabricación mejorará aún más sus propiedades, mostrándose por tanto como un prometedor candidato a su comercialización como ánodo en baterías de litio secundarias o recargables.

Es objeto también de la presente invención el proceso de obtención y preparación del material activo de ánodo desarrollado para baterías secundarias de litio y de ión litio, mediante la reacción química en estado sólido de los reactivos origen para la obtención del óxido titanato de sodio de composición, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, y la posterior reacción de intercambio con una fuente de catión litio que permite la sustitución en la proporción deseada del catión sodio, obteniéndose así el correspondiente derivado electroactivo negativo $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

El material precursor de partida, el óxido titanato de sodio de composición, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, se obtiene a partir de la mezcla íntima en mortero y posterior paso por molino de bolas de los reactivos Na_2CO_3 , o también NaNO_3 , NaOH o cualquier otra fuente de sodio en forma de sal iónica que no aporte elementos residuales en las reacciones subsiguientes y soluble en disolventes polares comunes, y TiO_2 en su forma anatasa, en las proporciones que marquen la estequiometría requerida por la reacción. Una vez conseguido el proceso de mezcla de forma conveniente, el producto heterogéneo así obtenido se empastilla y se dispone en un horno de mufla a aproximadamente 925°C, durante unas 30 h, con una rampa lenta de ascenso de temperatura, como por ejemplo de 2°C/min. Se obtendrá así el óxido titanato esperado, de acuerdo con la reacción química:



El material activo de ánodo, $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, se obtiene a partir del óxido titanato precursor $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, mediante reacción de intercambio fónico de sodio por litio, utilizando para ella la sal fundida de LiNO_3 . Para ello se mezclan de forma íntima en mortero y posterior paso por molino de bolas los reactivos $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ y LiNO_3 en las proporciones adecuadas de acuerdo con el contenido en Li que se desee, $2 < x < 0$, empastillando la mezcla así obtenida y colocando en horno de mufla a temperatura máxima de 350°C , durante unas 48 h, con rampa lenta de ascenso de temperatura, como por ejemplo de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. En estas condiciones se produce la fusión de la sal LiNO_3 lo que permite la sustitución de sodio por litio de acuerdo con la reacción química de intercambio que se indica a continuación:



La sustitución cuantitativa en la proporción deseada se puede comprobar mediante fotometría de llama de las aguas de lavado resultantes, una vez separado el líquido sobrenadante del precipitado, utilizando para ello un fotómetro de llama Sherwood 410 y como patrón referencia una solución estándar de 1000 ppm de Na en HNO_3 (Fluka) en el rango de dilución apropiado.

La estructura en túnel de $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ derivada del $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ por intercambio iónico [W. A. England, J. B. Goodenough, P. J. Wiseman. *J. Solid State Chemistry*, 49 (1983), 289], está conformada por túneles unidimensionales delimitados por cadenas triples de $[\text{Ti}_2\text{O}_5]$ que comparten vértices comunes. El diagrama de difracción de rayos X del producto puede ser interpretado en su totalidad usando una celda monoclinica de grupo espacial $C2/m$, cuyos parámetros de red dependerán del grado de sustitución del catión sodio por el catión litio.

El método sintético descrito de obtención de $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ mediante intercambio fónico con la sal fundida de litio, permite la formación de partículas de material de tamaño alrededor de 100 nm, observables mediante técnicas tales como la microscopía electrónica de barrido y de transmisión, con morfología de tipo aguja creciente en la dirección del eje *b*, perpendicular a la dirección de formación de los túneles unidimensionales.

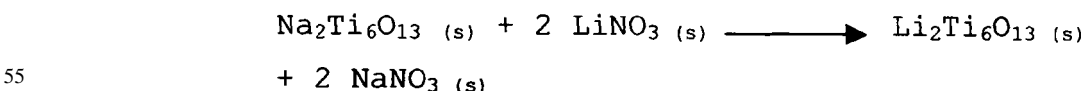
30 Dibujos y diagramas

Para la mayor comprensión del nuevo material electroactivo desarrollado se acompañan varios dibujos y diagramas, recogidos en las quince figuras incluidas al final de la presente memoria. La Figura 1, a la que ya se ha hecho referencia en la explicación de la invención, muestra el difractograma de rayos X registrado en modo transmisión. La Figura 2 es una representación esquemática de las estructuras cristalinas del compuesto de partida $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ y del material intercambiado con litio $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Las Figuras 3, 5, 7, 9, 11 y 13 muestran el primer ciclo descarga-carga de acuerdo con las condiciones de los Ejemplos 1, 2, 3, 4, 5 y 6, respectivamente, y las Figuras 4, 6, 8, 10, 12 y 14 los resultados de los sucesivos test de carga-descarga de acuerdo con las condiciones de estos mismos ejemplos. La Figura 15 muestra el proceso de descarga de acuerdo con las condiciones del Ejemplo 7.

40 Síntesis y caracterización estructural

Como se ha explicado, el óxido de titanio objeto de invención $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, siendo $0 < x < 2$ se obtiene por tratamiento térmico a baja temperatura ($250\text{--}350^\circ\text{C}$) del material de partida $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ junto con la sal fundida de LiNO_3 durante un período de tiempo entre 12-48 h, en función del grado de sustitución de catión sodio por litio que se pretenda.

En una realización preferente de la presente invención, se obtiene el compuesto totalmente sustituido, $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, mediante reacción a 350°C durante 48 h, bien utilizando las cantidades estequiométricas de los correspondientes productos de partida o bien utilizando un exceso controlado, por ejemplo el doble de la estequiometría indicada, mezclados previamente en mortero de ágata y de forma más íntima en molino de bolas:



La reacción de intercambio podría dar lugar a la aparición de otros compuestos en cantidades minoritarias, como la espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, en caso de que las condiciones establecidas no fueran las adecuadas.

Bajo las condiciones de reacción indicadas se consigue el correspondiente titanato sustituido por litio, $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, de grupo espacial $C2/m$ y con parámetros de red cristalina $a = 15,3390(8) \text{ \AA}$, $b = 3,7509(1) \text{ \AA}$, $c = 9,1411(3) \text{ \AA}$ y $\beta = 99,458(3)^\circ$. En la Figura 1 se muestra el diagrama de difracción de rayos X obtenido en capilar de la composición $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Se puede observar así mismo, la aparición de una fase secundaria muy minoritaria correspondiente al producto de partida TiO_2 , que al no ser activa electroquímicamente no supone ningún condicionante negativo para la operación del material. En la Figura 2 se muestra un esquema de la estructura del $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ así como del compuesto de partida $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. En la Tabla I que sigue, se muestra un listado de las reflexiones más importantes del difractograma obtenido para dicha composición.

TABLA I

N° de reflexión	2 θ (°)	d (Å)	hkl
1	11,688	7,56523	200
2	13,978	6,330386	-201
3	21,201	4,187274	-202
4	23,499	3,782615	400
5	24,429	3,640727	110
6	26,745	3,330514	111
7	29,657	3,009798	310
8	30,110	2,965467	-203
9	30,346	2,942942	-311
10	33,299	2,688400	402
11	35,318	2,539200	-601
12	35,571	2,521744	600
13	43,174	2,093637	-404
14	43,887	2,061267	602
15	47,427	1,915344	-801
16	48,499	1,875467	020
17	50,067	1,820363	220
18	52,431	1,743710	-514
19	55,718	1,648364	712
20	58,151	1,585073	-223
21	59,457	1,553324	-714
22	60,103	1,538164	422
23	62,905	1,476225	911
24	66,927	1,396941	-424
25	67,460	1,387201	622
26	72,965	1,295516	-11 1 2
27	82,114	1,172755	026

Estudio electroquímico

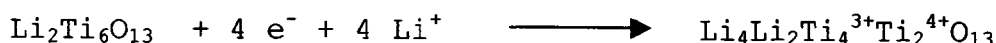
Se han realizado diferentes estudios sobre el material, con objeto de poner de manifiesto sus prestaciones y demostrar así su interés industrial y sus ventajas frente a otros materiales del mismo tipo, esto es, frente a derivados de óxidos de titanio.

ES 2 334 754 B1

Como demostración de su mejor rendimiento frente a los electrodos de óxidos de titanio actualmente utilizados 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 asocia el material de electrodo objeto de invención, el resultante de la sustitución completa de los iones sodio por los iones litio, es decir, $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, a un electrodo de referencia y contraelectrodo que sirve como fuente de iones Li, siendo Li metálico el que se utilizó para este caso. El medio conductor fónico fue el electrolito Selectipur LP30 (Merck), que consiste en una disolución de LiPF_6 en etilencarbonato y dimetilcarbonato.

En un ejemplo típico de operación, se obtiene una batería que en su primera descarga hasta 0,7 V mostró una región *quasi-bifásica* en torno a 1,45 V, rindiendo una capacidad específica aproximada de 350 mAh/g, correspondiente al acomodo de hasta 6,5 Li por fórmula unidad y que permite su operación reversible (carga/descarga) aproximadamente en el entorno de 1,3 V con una capacidad específica reversible aproximada de 200 mAh/g como corresponden al ciclado de hasta 4 átomos de litio por fórmula unidad (en función del grado de sustitución llevado a cabo de los cationes sodio por los cationes litio), de acuerdo con la ecuación:

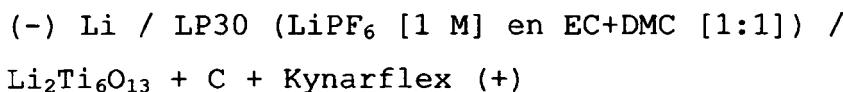


Este resultado permite la asociación de este material, que no constituye una fuente de iones Li^+ por sí misma, con electrodos típicos de 4 V, como LiMn_2O_4 [T. Ohzuku, M. Kitawaga, T. Iria. *J. Electrochem. Soc.* 139, (1992), 937; D. Guyomard, J. M. Tarascon. *J. Electrochem. Soc.* 139, (1992), 937], LiNiO_2 [M. Broussely, F. Pertion, P. Piensan, J. M. Bidet, J. Labat, A. Lecerf, C. Delmas, A. Rougier, J. Peres. *J. Power Sources* 54, (1995), 109; T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, Y. Iwakoshi, H. Komori. *Electrochem. Acta* 38, (1993), 1159] ó LiCoO_2 [K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough. *Mat. Res. Bull.* 15, (1980), 783], resultando así baterías de litio con un voltaje operacional de aproximadamente 2,5 V, lo que constituye un resultado hasta dos veces superior al de las conocidas baterías de níquel-cadmio o níquel-hidruro metálico.

Para el estado del arte en el mismo tipo de baterías basadas en derivados de óxidos de titanio, las prestaciones que se obtienen con el nuevo material son también significativamente mejores. Así, la espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ muestra una primera descarga frente a electrodo de litio con una región bifásica a 1.56 V frente a electrodo de Li con una capacidad específica real ligeramente por encima de 160 mAh/g, como se puede comprobar en [T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto. *J. Electrochem. Soc.* 142 (5), (1995), 1431] o [K. Ankara, R. Nakajima, T. Matsushima, H. Majima. *J. Power Sources* 117, (2003), 131].

Por su parte, la ramsdellita $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, que constituye otra referencia dentro del estado del arte de óxidos derivados de titanio como materiales anódicos, muestra un comportamiento similar, con una capacidad específica reversible de alrededor de 175 mAh/g a 1,4 V como puede verificarse en [M. E. Arroyo y de Dompablo, E. Morán, A. Várez, F. García-Alvarado. *Materials Research Bulletin* 32 (8), (1997), 993-1001; S. Ma, H. Noguchi. *Journal of Power Sources* 161 (2), (2006), 1297-1301].

En cuanto a las pilas experimentales, éstas han sido ensambladas de acuerdo con la siguiente configuración:



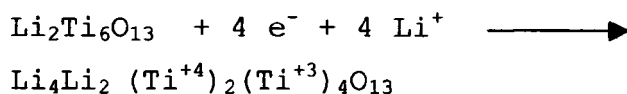
Los procesos de carga y descarga de las pilas así obtenidas se han realizado en condiciones galvanostáticas a diferentes intensidades de corriente. La preparación del electrodo positivo se ha llevado a cabo mediante la mezcla del material electroactivo $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ con carbón de alta superficie tipo Vulcan (Cabot Corp.) y aglomerante Kynarfex (Elf Atochem) en la proporción de 60:35:5 respectivamente, expresado como porcentaje en peso. Con la mezcla 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 la pila se realiza en atmósfera protectora de Ar (caja seca con contenido inferior a 1 ppm de H_2O). Las diferentes pilas botón así obtenidas se colocan, fuera de la caja seca, en un potencióstato/galvanostato multicanal de tipo Macpile II (Bio-Logic).

Ejemplo 1

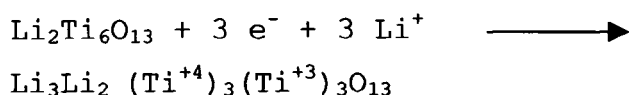
Se realiza un proceso de ciclado continuo a partir de una pila botón de acuerdo con la configuración arriba indicada. El proceso de carga/descarga se realiza a $\pm 50 \mu\text{A}$, de acuerdo con un experimento C/72, limitando el voltaje de reducción a 1,25 V y el de oxidación a 3,0 V. El proceso se repite durante 25 ciclos. En la Figura 3 se muestra el primer ciclo reducción/oxidación. En la Figura 4 se muestran las diferencias de capacidades entre el proceso de descarga y el de carga, para los diferentes ciclos llevados a cabo. De acuerdo con el resultado obtenido, el material muestra en el primer ciclo de descarga una brusca pérdida de voltaje por polarización desde el valor de circuito abierto,

ES 2 334 754 B1

alrededor de 3 V hasta un valor próximo a 1,45 V en el que aparece un *pseudo-plateau* donde tiene lugar la reacción de unos 4 átomos de Li por fórmula del compuesto, que a su vez corresponde con un valor de 210,54 mAh/g de capacidad específica. El valor al que se observa esta reacción bifásica se corresponde con el proceso de reducción de Ti^{+4} a Ti^{+3} , por lo que el proceso inicial que tiene lugar se puede asumir como debido al mismo, de acuerdo con la reacción:

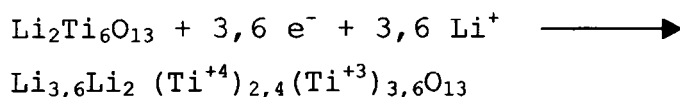


Tal y como se muestra en la Figura 4, aunque se observa una pérdida inicial de la capacidad específica del orden del 25%, los sucesivos ciclos de carga y descarga mantienen el valor de la capacidad específica en torno a 158 mAh/g sin apenas variaciones. Este valor de capacidad se corresponde con la intercalación, y por tanto con un proceso reversible, de hasta 3 Li/fórmula, lo que puede expresarse como:



Ejemplo 2

Se realiza un proceso de ciclado continuo a partir de una pila botón de acuerdo con la configuración inicialmente indicada. El proceso de carga/descarga se realiza a $\pm 50 \mu A$, definiendo un experimento C/72, limitando el voltaje de reducción a 0,7 V y el de oxidación a 2,8 V. El proceso se repite durante 20 ciclos. En la Figura 5 se muestra el primer ciclo reducción/oxidación. En la Figura 6 se muestran las diferencias de capacidades entre el proceso de descarga y el de carga, para los diferentes ciclos llevados a cabo. De acuerdo con el resultado obtenido, se puede observar un comportamiento totalmente equivalente al del Ejemplo 1 hasta que finaliza el proceso bifásico de reacción con 4 átomos de Li por fórmula. Después, el material reacciona con Li mediante un proceso monofásico que continúa hasta 0,7 V con la entrada de hasta 6,4 átomos de Li. El proceso total se puede asimilar al la reducción completa de Ti^{+4} a Ti^{+3} , excluyendo la capacidad específica propia del carbón utilizado como conductor del electrodo. Resulta así una capacidad específica total durante la primera descarga de hasta 354 mAh/g, de los que se mantienen como reversibles alrededor de 190 mAh/g que se corresponden con cerca de 3,6 átomos de Li reversibles en todo el proceso, tal y como se observa en la Figura 6 durante los sucesivos procesos de reducción/oxidación llevados a cabo. Resulta así:



Ejemplo 3

Se realiza un proceso de ciclado continuo a partir de una pila botón de acuerdo con la configuración inicialmente indicada. El proceso de carga/descarga se realiza a $\pm 150 \mu A$, de acuerdo con un experimento C/24, limitando el voltaje de reducción a 1,0 V y el de oxidación a 2,5 V. El proceso se repite durante 50 ciclos. En la Figura 7 se muestra el primer ciclo reducción/oxidación. En la Figura 8 se muestran las diferencias de capacidades entre el proceso de descarga y el de carga, para los diferentes ciclos llevados a cabo. De acuerdo con el resultado obtenido, se puede observar un comportamiento análogo al de los Ejemplos 1 y 2, con una región bifásica de reacción aproximada con 4 átomos de Li por fórmula en torno a 1,45 V. Después, el material reacciona con Li mediante un proceso monofásico que continúa hasta 1 V con la entrada de hasta 4,4 átomos de Li. El aumento de la corriente aplicada provoca un incremento de la polarización del sistema, con la consiguiente pérdida de capacidad. Como en los casos anteriores, podemos asimilar el proceso a la reducción de hasta cuatro átomos de Ti^{+4} a Ti^{+3} en la región bifásica. Resulta así una capacidad específica total durante la primera descarga de hasta 238 mAh/g, de los que como se observa en la Figura 8 se mantienen como reversibles alrededor de 140 mAh/g que se corresponden con aproximadamente 3 átomos de Li reversibles en todo el proceso.

Ejemplo 4

Se realiza un proceso de ciclado continuo a partir de un pila botón de acuerdo con la configuración inicialmente indicada. El proceso de carga/descarga se realiza a $\pm 600 \mu A$, de acuerdo con un experimento C/6, limitando el voltaje de reducción a 0,2 V y el de oxidación a 3,0 V. El proceso se repite durante 100 ciclos. En la Figura 9 se muestra el primer ciclo reducción/oxidación. En la Figura 10 se muestran las diferencias de capacidades entre el proceso de descarga y el de carga, para los diferentes ciclos llevados a cabo. De acuerdo con el resultado obtenido, se puede observar un comportamiento análogo al de los Ejemplos 1, 2 y 3, con una región bifásica de reacción aproximada con 4 átomos de Li por fórmula en torno a 1,45 V. Después, el material reacciona con Li mediante un proceso monofásico que continúa hasta 0,2 V con la entrada de otros 3 átomos de Li en un proceso monofásico similar al observado para el ejemplo 2 aunque extendido como consecuencia de la disminución del potencial de reducción. El aumento de la

corriente aplicada provoca, como en el Ejemplo 3, un incremento de la polarización del sistema, con la consiguiente y progresiva pérdida de capacidad. Como en los casos anteriores, podemos asimilar el proceso a la reducción de hasta cuatro átomos de Ti^{+4} a Ti^{+3} en la región bifásica inicial. Resulta así una capacidad específica total durante la primera descarga de hasta 390 mAh/g, de los que como se observa en la Figura 10 se mantienen como reversibles alrededor de 160 mAh/g que se corresponden con aproximadamente 3 átomos de Li reversibles en todo el proceso, como sucedía en el Ejemplo 3. El brusco descenso de capacidad que se observa a partir del ciclo número 85 debe ser interpretado como una consecuencia de la pérdida de estabilidad del electrolito a las elevadas intensidades de operación así como una pérdida de homogeneidad del electrodo debido a defectos en el procesamiento y fabricación del mismo, características estas últimas susceptibles de apreciables mejoras aunque fuera de los objetivos de la presente solicitud.

Ejemplo 5

Se realiza un proceso de ciclado continuo a partir de una pila botón de acuerdo con la configuración inicialmente indicada. El proceso de carga/descarga se realiza a $\pm 1800 \mu A$, de acuerdo con un experimento C/2, limitando el voltaje de reducción a 0,2 V y el de oxidación a 3,2 V. El proceso se repite durante 100 ciclos. En la Figura 11 se muestra el primer ciclo reducción/oxidación. En la Figura 12 se muestran las diferencias de capacidades entre el proceso de descarga y el de carga, para los diferentes ciclos llevados a cabo. De acuerdo con el resultado obtenido, se puede observar un comportamiento análogo al de los casos ya vistos, con una región bifásica de reacción aproximada con 3-4 átomos de Li por fórmula en torno a 1,45 V. Después, el material reacciona con Li mediante un proceso monofásico que continúa hasta 0,2 V con la entrada de otros 3 átomos de Li de forma similar al ejemplo 2 aunque extendido como consecuencia de la disminución del potencial de reducción. El aumento de la corriente aplicada también provoca, como se ha visto en los ejemplos 3 y 4, un incremento de la polarización del sistema, con la consiguiente y progresiva pérdida de capacidad. Como en los casos anteriores, podemos asimilar el proceso a la reducción de hasta cuatro átomos de Ti^{+4} a Ti^{+3} en la región bifásica inicial. Resulta así una capacidad específica total durante la primera descarga de hasta 325 mAh/g, de los que como se observa en la Figura 11 se mantienen como reversibles alrededor de 120 mAh/g que se corresponden con aproximadamente 2,5 átomos de Li reversibles en todo el proceso, quedando por tanto reducida la capacidad reversible del sistema como consecuencia del incremento de la intensidad de carga/descarga aplicada. El brusco descenso de capacidad que se observa a partir del ciclo número 75 debe ser interpretado como una consecuencia de la pérdida de estabilidad del electrolito a las elevadas intensidades de operación así como una pérdida de homogeneidad del electrodo de estudio debido a los posibles defectos en el procesamiento y fabricación del mismo. Como ya se ha indicado anteriormente, estas características son susceptibles de apreciables mejoras, pero sobrepasan los objetivos de la presente solicitud.

Ejemplo 6

Se realiza un proceso de ciclado continuo a partir de una pila botón de acuerdo con la configuración inicialmente indicada, siendo las proporciones utilizadas en la fabricación del electrodo 40:55:5. El proceso de carga/descarga se realiza a $\pm 1800 \mu A$, de acuerdo con un experimento C/2, limitando el voltaje de reducción a 0,2 V y el de oxidación a 3,2 V. El proceso se repite durante 50 ciclos. En la Figura 13 se muestra el primer ciclo reducción/oxidación. En la Figura 14 se muestran las diferencias de capacidades entre el proceso de descarga y el de carga, para los diferentes ciclos llevados a cabo. Como sucedía en los ejemplos anteriores, se puede apreciar una región bifásica de reacción aproximada con 1 átomo de Li por fórmula en torno a 1,45 V. Después, el material reacciona con Li mediante un proceso monofásico que continúa hasta 0,2 V con una entrada total de hasta 2 átomos de Li en un proceso monofásico similar al observado para los ejemplos anteriores. El aumento de la corriente aplicada da lugar a un importante incremento de la polarización del sistema, con la consiguiente y progresiva pérdida de capacidad, aunque se puede observar como estas variaciones tienen lugar sin cambios demasiado bruscos. De la primera descarga resulta una capacidad específica total de unos 120 mAh/g, de los que como se observa en la Figura 14, se mantienen como reversibles una media de alrededor de 90 mAh/g que se corresponden con aproximadamente 2 átomos de Li reversibles en todo el proceso. En este caso, la pérdida de capacidad observada respecto a los anteriores ejemplos puede ser fácilmente entendida como debida a la falta de homogeneidad del electrodo, al haber reducido el contenido de material activo hasta el 40% en peso, de tal manera que se pierde en gran medida la conectividad entre las partículas activas, necesaria para que el proceso de entrada y salida reversible de Li^+ pueda llevarse a cabo convenientemente. Se hacen aquí por tanto evidentes los problemas asimilables a defectos en el procesamiento y fabricación del electrodo.

Ejemplo 7

Se realiza un proceso de descarga en condiciones galvanostáticas de *pseudo-equilibrio*. Así, a una pila de la configuración inicialmente indicada, se le aplica una descarga de $-50 \mu A$ durante 30 minutos, limitando el voltaje de reducción a 0,70 V y dejando cuatro horas de relajación entre cada pulso aplicado. En la Figura 15 se muestran los contenidos de Li^+ por fórmula unidad y los correspondientes valores de capacidad específica para cada valor de voltaje en el proceso de reducción. Se puede observar ahora un ligero incremento de la capacidad, como consecuencia de operar en condiciones cercanas al equilibrio, alcanzándose valores de hasta 260 mAh/g a un voltaje medio de 1,45 V, correspondiente a la región de reacción bifásica que se ha interpretado mediante el proceso de reducción de Ti^{+4} a Ti^{+3} inicial.

ES 2 334 754 B1

De esta manera, los resultados presentados para el compuesto $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ y por extensión para la serie $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, nos permiten proponerlo como electrodo en baterías de litio e ión litio, superando los resultados de los materiales derivados de óxidos de titanio que actualmente constituyen el estado del arte en este campo, al rendir una capacidad específica de hasta 190 mAh/g en un rango de potencial de 1,3 V y por tanto, con una energía específica asociada cerca de 250 Wh/kg. Por otro lado, los resultados mostrados para los ciclados de carga-descarga a altas densidades de corriente, sugieren que el material puede tener un amplio margen de mejora bajo unas adecuadas condiciones de procesabilidad y fabricación, que permitan eliminar las carencias que los sistemas de trabajo a escala de laboratorio llevan asociados en cuanto a la homogeneidad del electrodo y de reproducibilidad del proceso de ensayo.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Electrodo anódico Li-Na-Ti-O para baterías recargables de litio y de ión litio, del tipo de ánodos que utilizan como material derivados de óxidos de titanio, **caracterizado** por presentar la fórmula química general $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, donde x puede variar entre los valores 2 a 0, y una estructura que responde al diagrama de difracción de rayos X mostrado en la Figura 1.

2. Electrodo anódico Li-Na-Ti-O para baterías recargables de litio y de ión litio, según reivindicación 1 para $x=0$, constituido por el compuesto $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

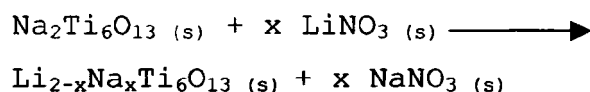
3. Electrodo anódico Li-Na-Ti-O para baterías recargables de litio y de ión litio según reivindicación 2, es decir, para la composición $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, **caracterizado** por desarrollar una capacidad específica máxima de 190 mAh/g, que se mantienen reversibles en un rango de potencial medio de 1,3 V, con una energía específica asociada de 247 Wh/kg.

4. Uso del material electroactivo $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, según reivindicación 3, como electrodo anódico de baterías recargables de litio.

5. Uso del material electroactivo $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, según reivindicación 3, como electrodo anódico de baterías recargables de ión litio.

6. Uso del material electroactivo $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, según reivindicación 3, como componente o aditivo en materiales compuestos o mezclas que actúen como electrodos anódicos en baterías recargables de litio y de ión litio, según cualquiera de las reivindicaciones 4 y 5.

7. Procedimiento de preparación del nuevo electrodo anódico Li-Na-Ti-O para baterías recargables de litio y de ión litio, de fórmula general $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $2 < x < 0$, según primera reivindicación, **caracterizado** por tener lugar mediante una reacción de intercambio iónico a baja temperatura del óxido titanato de sodio de fórmula $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ previamente obtenido con la sal fundida de LiNO_3 como fuente de catión litio, lo que permite la sustitución en la proporción deseada del catión sodio por litio, de acuerdo con la reacción química:



8. Procedimiento de preparación del nuevo electrodo anódico Li-Na-Ti-O para baterías recargables de litio y de ión litio, de fórmula general $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $2 < x < 0$, según reivindicación 7, **caracterizado** por tener lugar según estas dos etapas principales:

- obtención del óxido titanato $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ de partida mediante mezcla íntima en mortero y posterior paso por molino de bolas de los reactivos Na_2CO_3 y TiO_2 en su forma anatasa, en las proporciones que marquen la estequiometría requerida por la reacción, empastillado del producto heterogéneo resultante y tratamiento térmico a aproximadamente 925°C, durante unas 30 h, con rampa lenta de ascenso de temperatura, como por ejemplo de 2°C/min.

- obtención del material activo de ánodo $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ por mezcla íntima en mortero y posterior paso por molino de bolas de los reactivos óxido titanato $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ previamente obtenido y LiNO_3 , en las proporciones adecuadas de acuerdo con el contenido en Li deseado, $2 < x < 0$, empastillando de la mezcla resultante y tratamiento térmico a una temperatura máxima de 350°C, durante unas 48 h, con rampa lenta de ascenso de temperatura, como por ejemplo de 2°C/min.

9. Procedimiento de preparación del nuevo electrodo anódico Li-Na-Ti-O para baterías recargables de litio y de ión litio, de fórmula general $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $2 < x < 0$, según reivindicación 8, **caracterizado** porque la sal de sodio utilizada como reactivo en la obtención del óxido titanato de partida es NaNO_3 , NaOH o cualquier otra fuente de sodio en forma de sal iónica que no aporte elementos residuales en las reacciones subsiguientes y soluble en disolventes polares comunes.

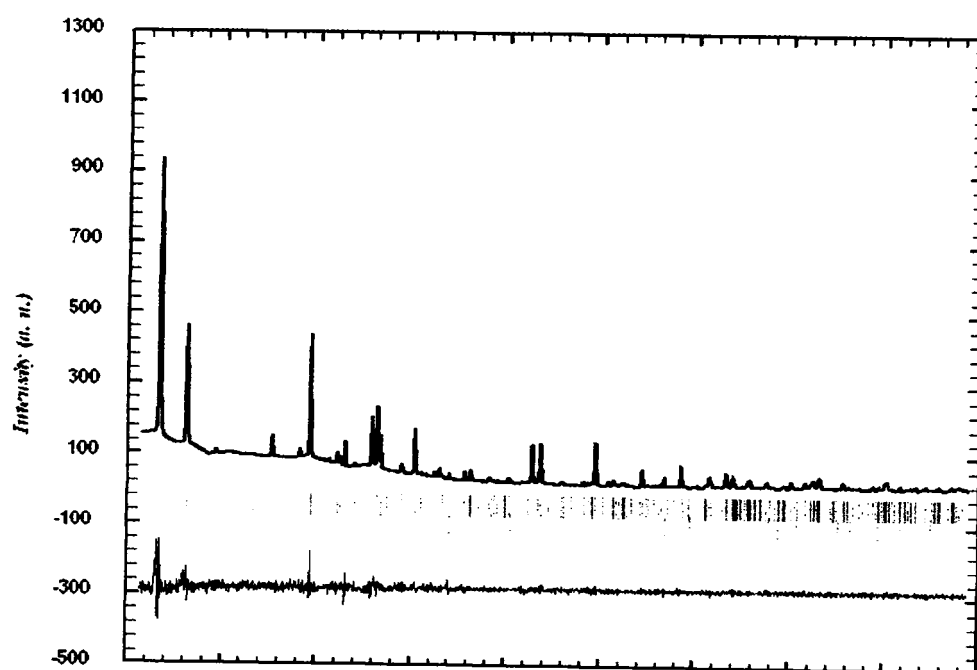


Figura 1

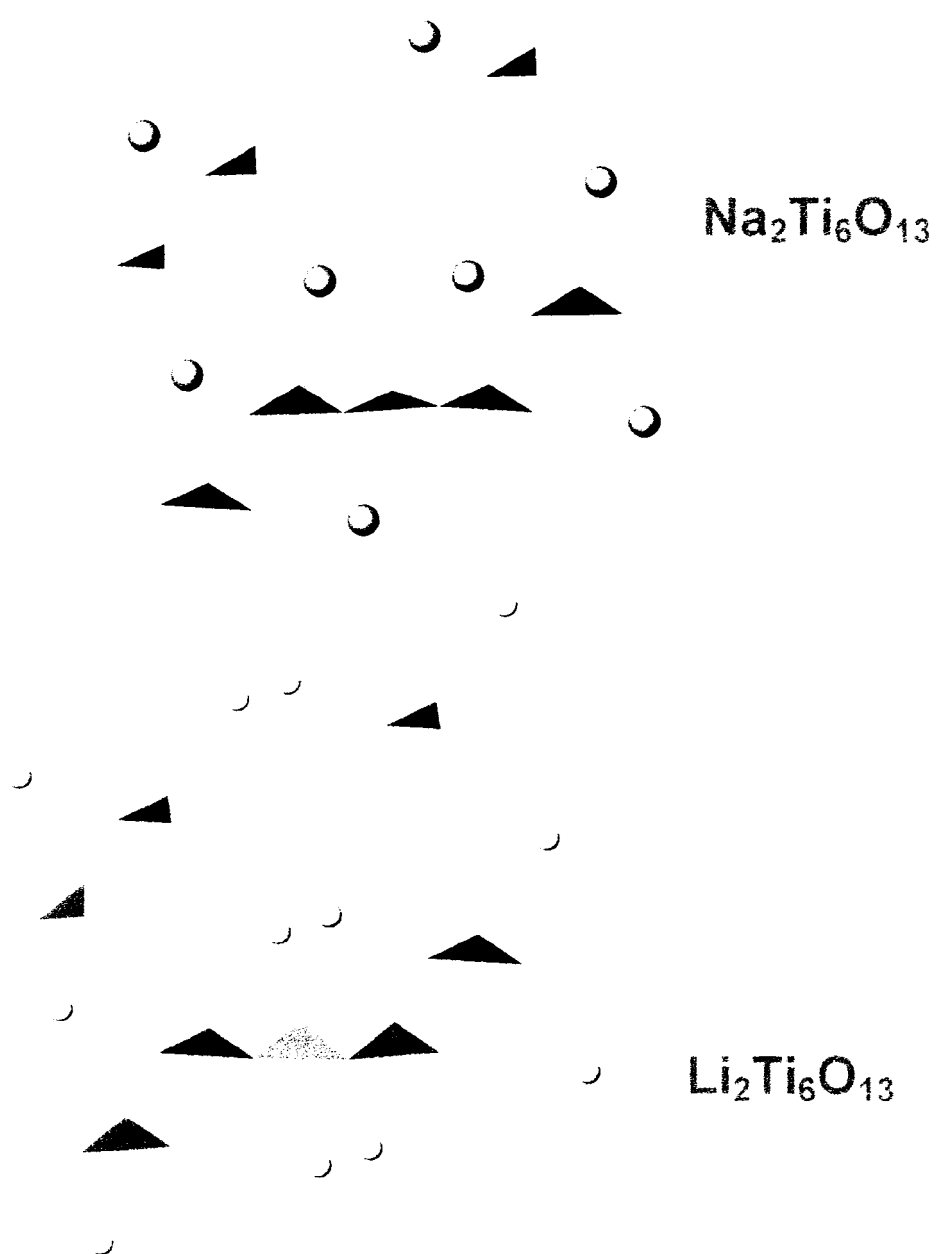


Figura 2

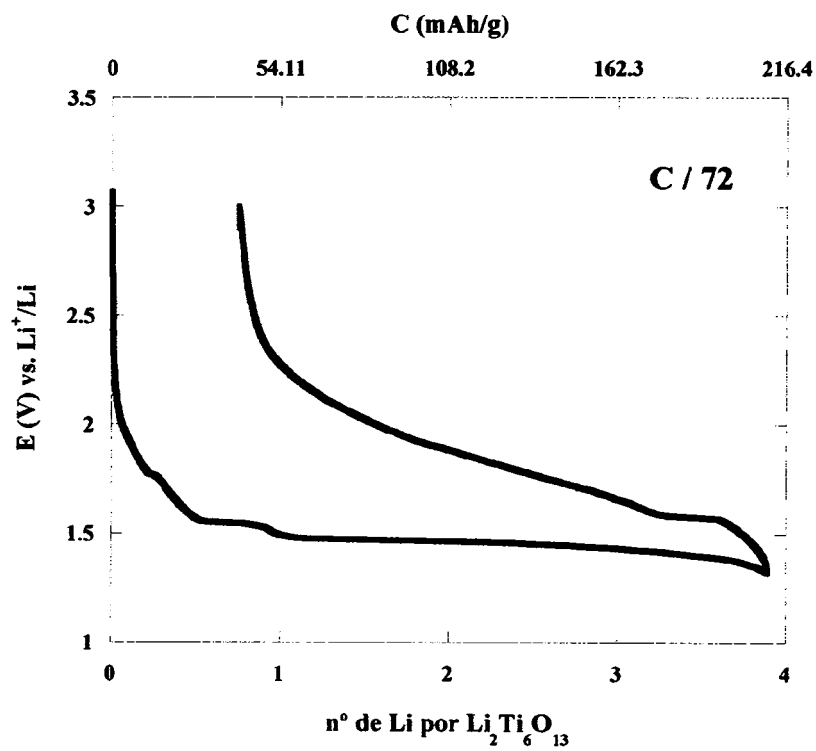


Figura 3

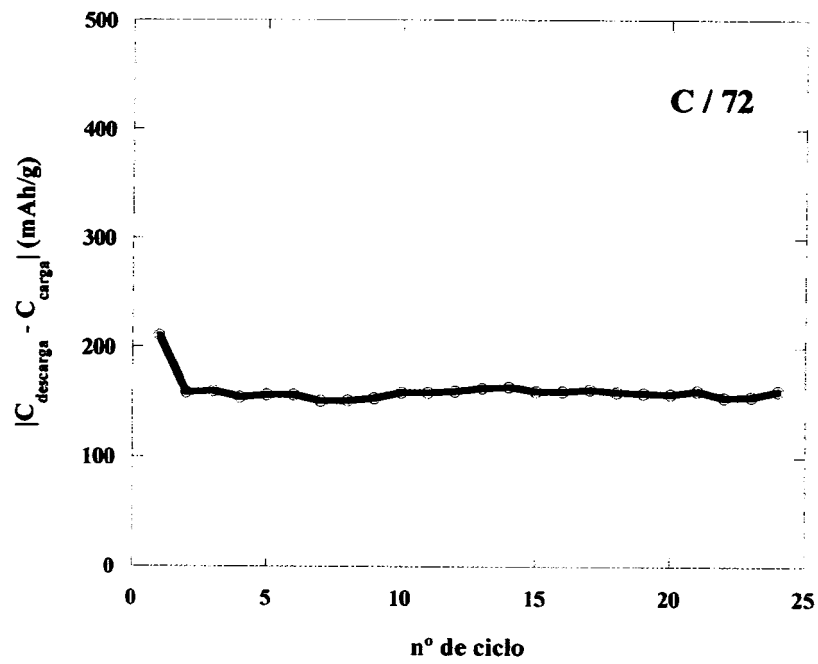


Figura 4

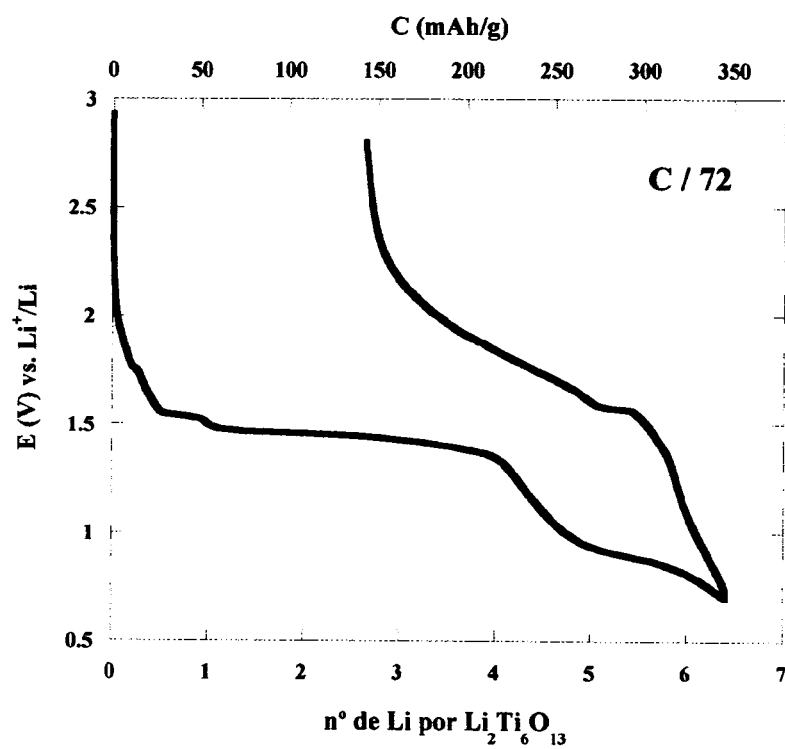


Figura 5

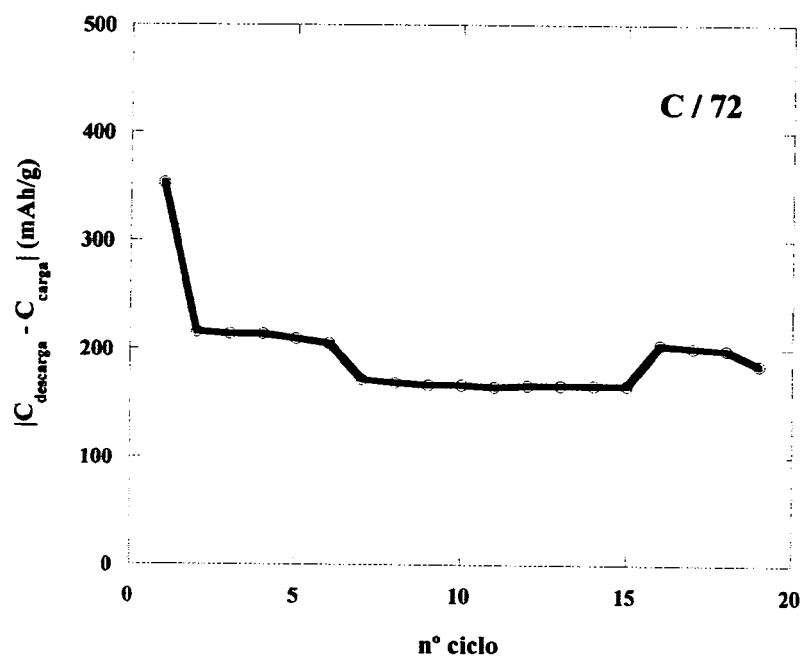


Figura 6

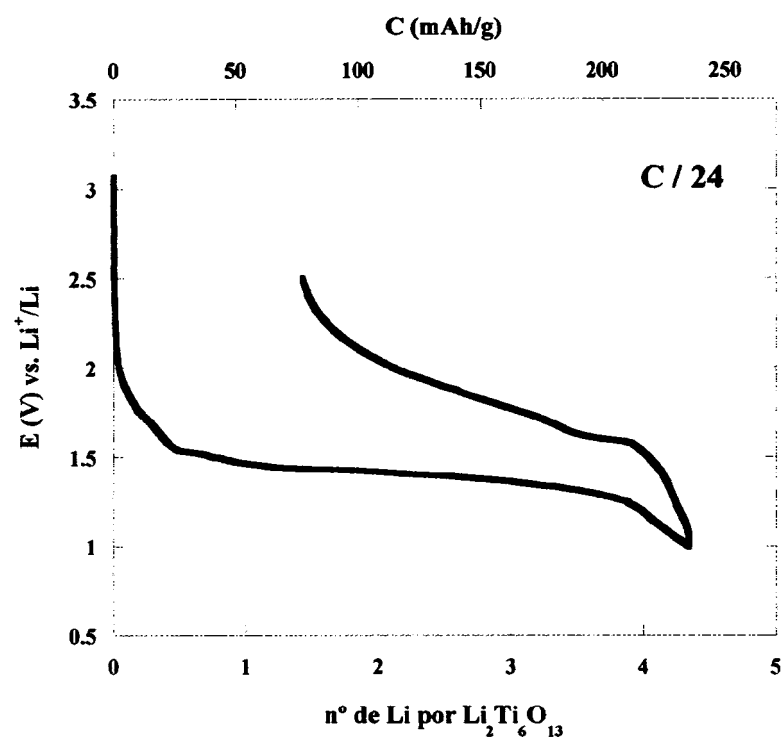


Figura 7

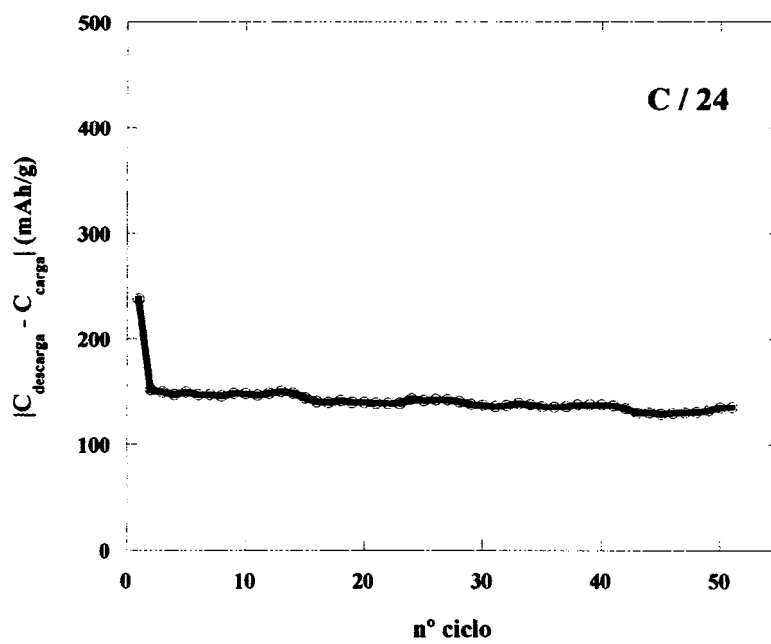


Figura 8

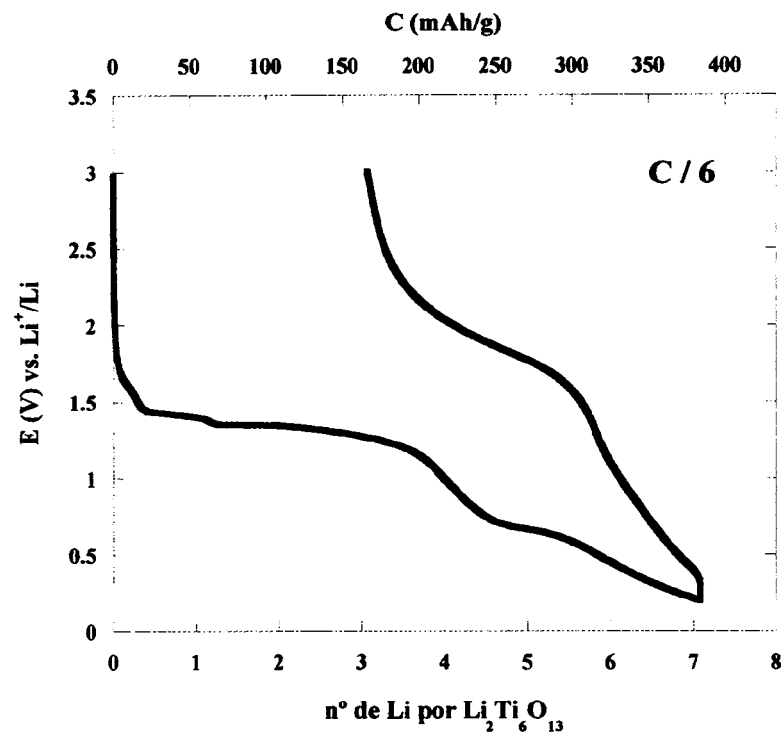


Figura 9

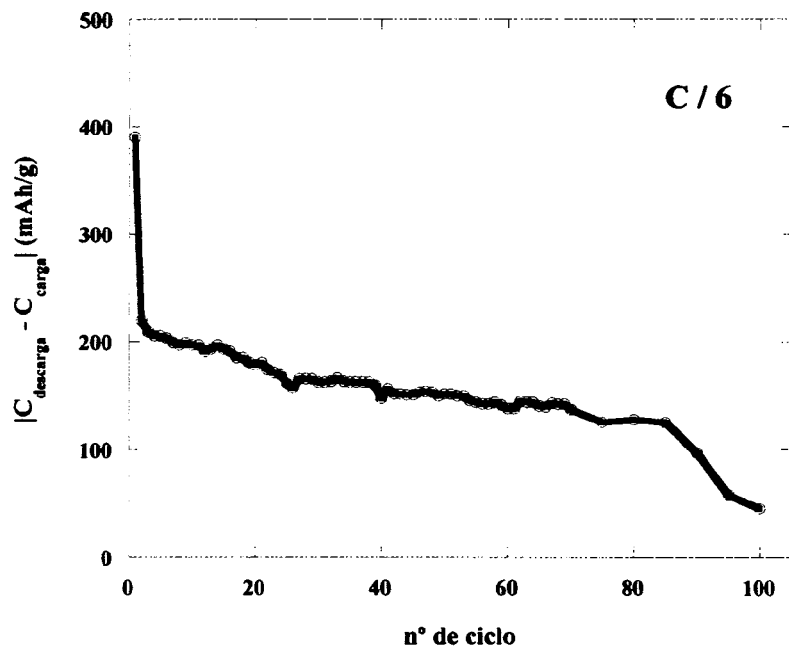


Figura 10

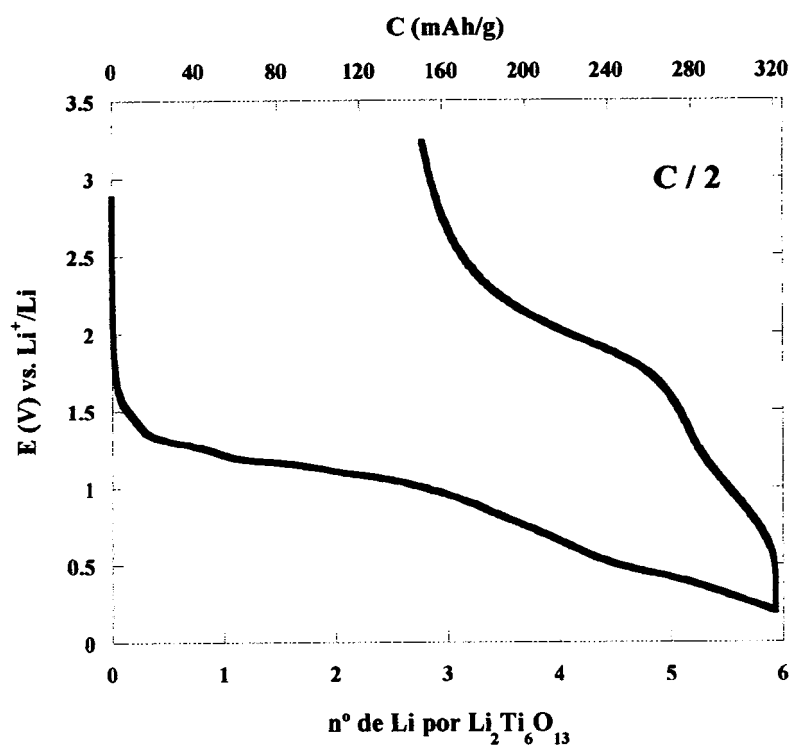


Figura 11

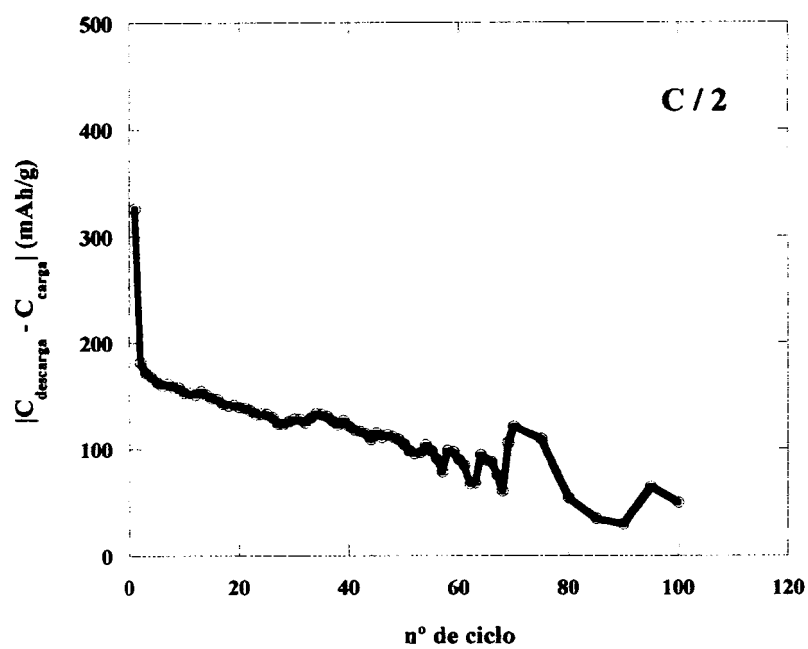


Figura 12

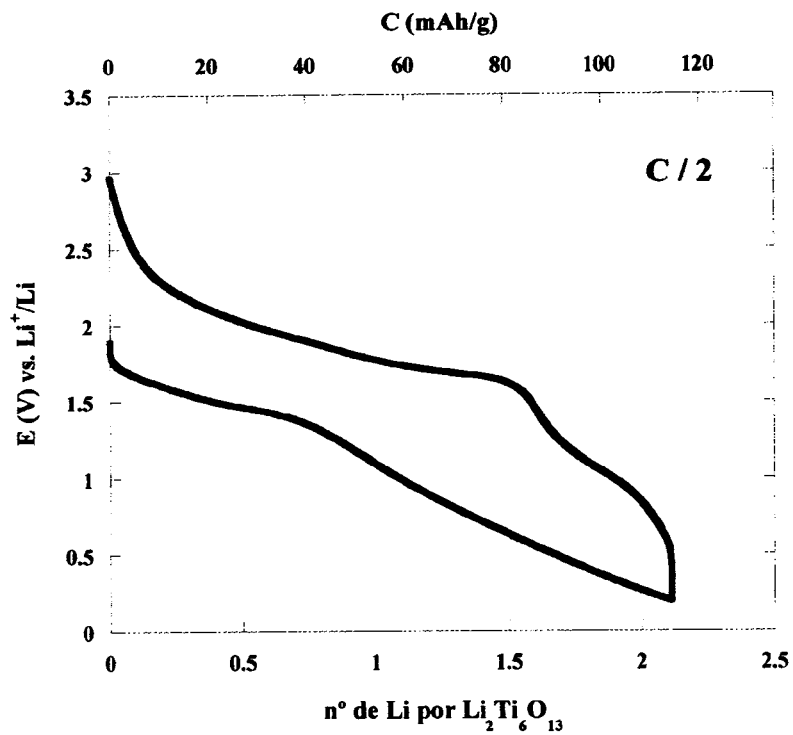


Figura 13

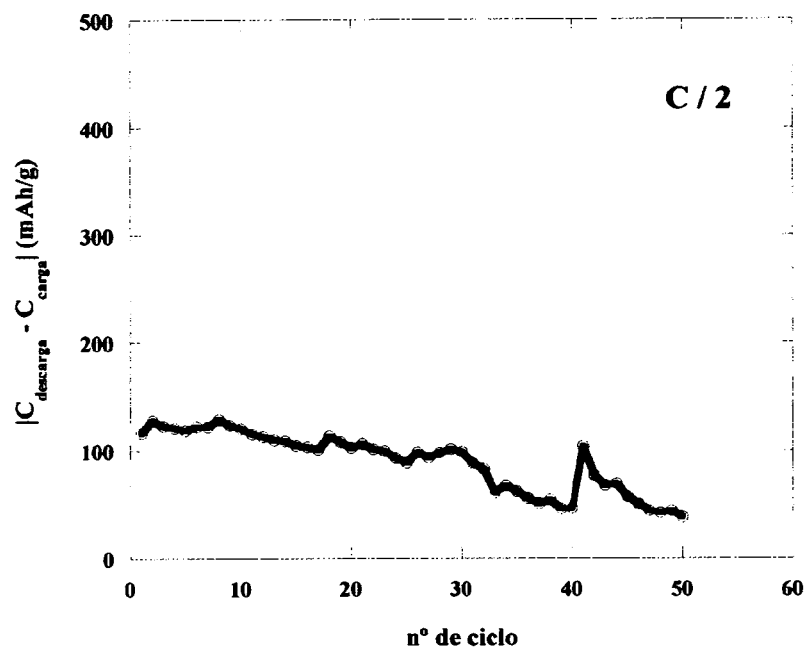


Figura 14

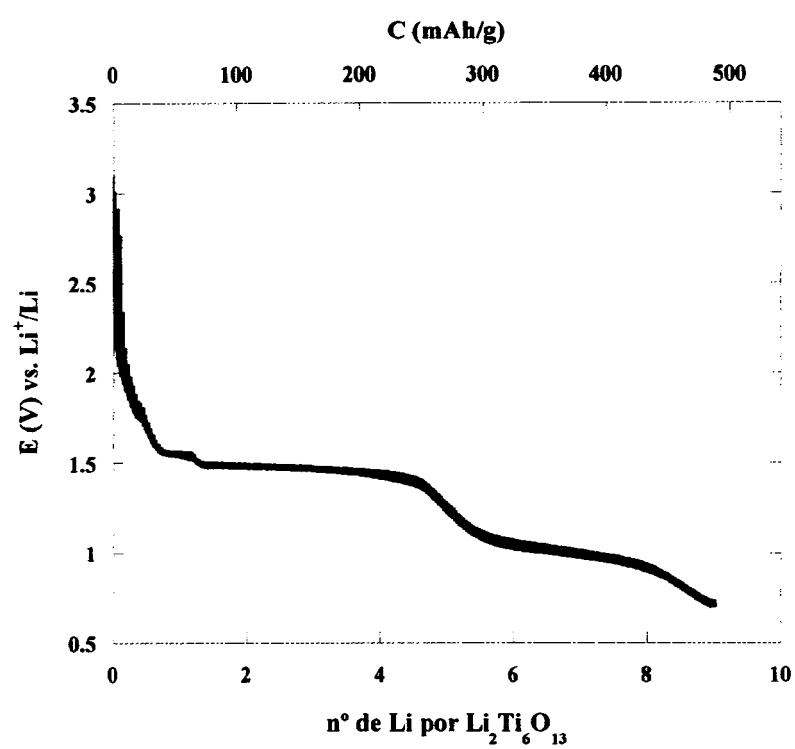


Figura 15



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 334 754

⑫ Nº de solicitud: 200901704

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 31.07.2009

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: **H01M 4/40** (2006.01)
C01G 23/04 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑯ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	DOMINKO, R., et al., Alkali hexatitanates - A ₂ Ti ₆ O ₁₃ (A=Na,K) as host structure for reversible lithium insertion, J. Power Sources, 2007, Vol. 174, pgs.1172-1176.	1-9
A	DOMINKO, R., et al., Reversible lithium insertion into Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ structure, Electrochemistry Communications, 2006, Vol.8, pgs.673-677.	1-9
A	YIN, S.Y., et al., Reversible lithium storage in Na ₂ Li ₂ Ti ₆ O ₁₄ as anode for lithium ion batteries, Electrochemistry Communications, 03.05.2009, Vol. 11, pgs. 1251-1254.	1-9

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
27.01.2010

Examinador
M. García Poza

Página
1/4

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

H01M, C01G

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

INVENES, EPODOC, XPESP, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 27.01.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-9	SÍ
	Reivindicaciones		NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-9	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	DOMINKO, J. Power Sciences.	2007
D02	DOMINKO, Electrochemisty Communications.	2006
D03	YIN, Electrochemistry Communications.	2009

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 anódico Li-Na-Ti-O para baterías recargables de litio y de ion litio.

Los documentos D01 y D02 divulgan electrodos anódicos de tipo $\text{Li}_x\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($0 < x < 3,5$) para baterías recargables de litio y de ion litio.

El documento D03 divulga el electrodo anódico $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ para baterías de ion litio.

Ninguno de los documentos citados anteriormente revela un electrodo anódico Li-Na-Ti-O para baterías recargables de litio y de ion litio que presenta la fórmula química general $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($0 < x < 2$). Por lo tanto, los documentos D01-D03 son sólo documentos que reflejan el estado de la técnica. En consecuencia la invención es nueva y se considera que implica actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).