

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 983 632**

51 Int. Cl.:

C01G 33/00 (2006.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.09.2013** **PCT/FR2013/052099**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.04.2014** **WO14060662**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2013** **E 13776840 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2024** **EP 2909146**

54 Título: **Procedimiento de preparación de un óxido mixto de titanio y de niobio por tratamiento solvotérmico; electrodo y acumulador de litio que comprenden dicho óxido mixto**

30 Prioridad:

17.10.2012 FR 1259881

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

24.10.2024

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ENERGIE ATOMIQUE ET
AUX ENERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
25 Rue Leblanc, Bat Le Ponant
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**BUANNIC, LUCIENNE;
COLIN, JEAN-FRANÇOIS y
DANIEL, LISE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 983 632 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 un óxido mixto de titanio y de niobio por tratamiento solvotérmico; electrodo y acumulador de litio que comprenden dicho óxido mixto

Campo de la invención

La invención se refiere a un procedimiento de preparación de un óxido mixto de litio y de niobio. Se refiere, igualmente, a un electrodo a base de este óxido mixto, así como a un acumulador de litio que incluye dicho electrodo.

El campo de utilización de la invención está relacionado, particularmente, con el almacenamiento de la energía eléctrica, ya sea, en concreto, para aparatos electrónicos portátiles, para los automóviles híbridos o todo eléctrico, pero también para el almacenamiento de la energía procedente de células fotovoltaicas.

Estado anterior de la técnica

La capacidad de almacenamiento de la energía eléctrica por los acumuladores, ya sean de tipo níquel-cadmio (Ni-Cd) y níquel-hidruro metálico (Ni-MH) o litio, permite asegurar una autonomía energética consecuente para el usuario de equipos electrónicos.

La optimización de estos acumuladores pasa, en concreto, por la mejora de su densidad de energía, en otras palabras, de la capacidad de almacenar energía por unidad de volumen y de masa. A este respecto, los acumuladores de litio se utilizan cada vez más, en concreto, en el campo de los equipos portátiles, dado que sus densidades de energía másica y volumétrica son, generalmente, superiores claramente a las de los acumuladores de Ni-Cd y Ni-MH.

Por ejemplo, se han desarrollado acumuladores de iones de litio que presentan una densidad de energía del orden de 200 Wh/kg. A título de comparación, los acumuladores de Ni-Cd y Ni-MH no superan 50 y 100 Wh/kg respectivamente.

La optimización de estos acumuladores ha conllevado, igualmente, el desarrollo y la utilización de nuevos materiales de electrodos.

En el caso del material activo de un electrodo positivo de un acumulador de litio del mercado, puede tratarse de un compuesto laminar, tal como LiCoO_2 , LiNiO_2 y los compuestos mixtos $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al})\text{O}_2$ o un compuesto de estructura de espinela de composición cercana a LiMn_2O_4 .

En cambio, el material activo del electrodo negativo es, generalmente, carbono (grafito, coque...), la espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ o un metal que forma una aleación con el litio (Sn, Si, ...). Las capacidades específicas teóricas y prácticas de los compuestos de electrodo negativo de grafito y óxido de titanio son de aproximadamente 370 mAh/g y 170 mAh/g respectivamente.

Aunque presenta una capacidad inferior a la del grafito, el compuesto $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ presenta ciertas ventajas, en concreto, teniendo en cuenta (i) su elevado potencial de trabajo, aproximadamente 1,6 V, que lo hace muy seguro y (ii) un muy buen sistema de ciclos a alto rendimiento.

Se han desarrollado otros materiales, en concreto, óxidos de niobio y óxidos mixtos de titanio y de niobio. En efecto, el niobio presenta un potencial de trabajo cercano al del titanio. Además, permite intercambiar 2 electrones por metal ($\text{Nb}^{5+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Nb}^{3+}$).

De entre los óxidos mixtos de titanio y de niobio, se pueden citar, en concreto, los óxidos laminares de tipos ATiNbO_5 ($A = \text{H}, \text{Li}$), pero, igualmente, el $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, el TiNb_2O_7 y el $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$. Algunos de estos compuestos presentan capacidades del orden de 250 mAh/g. No obstante, algunos de estos óxidos pueden presentar el inconveniente de no proporcionar la reversibilidad necesaria para los intercambios inherentes a los acumuladores de litio.

Además, la capacidad de algunos de estos óxidos mixtos disminuye drásticamente a elevado rendimiento. Un dopaje de niobio y un revestimiento ("*coating*") con carbono pueden atenuar, incluso anular esta pérdida de capacidad. Aun así, estas técnicas requieren condiciones experimentales particulares difícilmente contemplables a escala industrial (puesta al vacío, atmósfera inerte).

Para mitigar estos inconvenientes, se ha desarrollado la síntesis de TiNb_2O_7 por vía sol-gel. Ahora bien, este método implica como previo la utilización de ácido fluorhídrico. Además, aunque las prestaciones a bajo rendimiento del compuesto TiNb_2O_7 alcanzan 280 mAh/g, las capacidades disminuyen durante su utilización a alto rendimiento.

Se han desarrollado otras síntesis, en concreto, la de $\text{Ti}_{0,9}\text{Nb}_{2,1}\text{O}_7$ por vía sólida. Este material, cuando se recubre de carbono, presenta una capacidad de 190 mAh/g a 9C, esto es, 67 % de la capacidad a bajo rendimiento. Aun así, esta síntesis necesita, igualmente, condiciones experimentales restrictivas (atmósfera al vacío e inerte) para las etapas de dopaje al niobio y de revestimiento.

El documento JP2010-287496 describe tal procedimiento de preparación de un óxido mixto de titanio y de niobio por vía sólida.

- 5 El documento WO2012016185 describe un procedimiento de síntesis de un óxido mixto de titanio y de niobio que implementa una etapa de formación de un gel.

El documento EP 2327663 describe un método de preparación de un polvo de óxido mixto de titanio y de niobio.

- 10 El Solicitante ha desarrollado una vía de síntesis de óxidos mixtos de titanio y de niobio, que no necesita condiciones experimentales, tales como la puesta al vacío o una atmósfera inerte.

La invención permite, de este modo, preparar rápidamente un material de óxido mixto de titanio y de niobio que presenta una consistencia a alto rendimiento mejorada con respecto a los óxidos de la técnica anterior.

- 15 Exposición de la invención

- 20 El Solicitante ha elaborado un procedimiento que permite preparar un óxido mixto de titanio y de niobio, necesitando al mismo tiempo poca energía con respecto a los procedimientos de la técnica anterior. Además, este procedimiento permite optimizar las propiedades del óxido mixto, de este modo, obtenido, pero también la prestación electroquímica de los acumuladores que contienen dicho óxido mixto.

- 25 Este procedimiento comprende, en concreto, una síntesis solvotérmica que implementa precursores a base de titanio y de niobio. Este tratamiento solvotérmico permite conservar una temperatura de calcinación baja que favorece la conductividad iónica. El procedimiento de la invención no requiere ninguna atmósfera particular.

Más precisamente, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un óxido mixto de titanio y de niobio que comprende las siguientes etapas:

- 30 - preparación de un óxido mixto de titanio y de niobio en forma amorfa por tratamiento solvotérmico de al menos un precursor de titanio y de al menos un precursor de niobio;
- trituración mecánica del óxido mixto de titanio y de niobio obtenido al final del tratamiento solvotérmico;
- calcinación del óxido mixto obtenido después de trituración mecánica.

- 35 El óxido mixto de titanio y de niobio, de este modo, obtenido corresponde preferentemente a la fórmula $Ti_xNb_{2y}O_{(2x+5y)}$ (o $x TiO_2 + y Nb_2O_5$), estando x comprendido entre 1 y 2 y estando y comprendido entre 1 y 12, no siendo x e y necesariamente números enteros, incluso si preferentemente, son enteros.

Tratamiento solvotérmico:

- 40 Generalmente, el tratamiento solvotérmico comprende las siguientes etapas:

- poner en solución los precursores de titanio y de niobio;
- precipitar los precursores;
- tratar térmicamente y a presión los precursores precipitados, de este modo, obtenidos.

- 45 La puesta en solución de los precursores se realiza ventajosamente en un alcohol, como etanol. Como alternativa, se pueden utilizar otros alcoholes, como el isopropanol, el butanol, incluso glicoles.

Los precursores se solubilizan ventajosamente en la misma solución, con el fin de formar una mezcla homogénea.

- 50 La precipitación de la mezcla, de este modo, obtenida puede realizarse, en concreto, por ajuste del pH, ventajosamente a aproximadamente 10. Esta etapa se puede implementar ventajosamente por adición de amoníaco.

La precipitación de la mezcla de precursores puede dar una pasta.

- 55 De manera general, el tratamiento solvotérmico al que se somete la mezcla de precursores precipitados puede realizarse a una temperatura comprendida entre 200 y 250 °C, ventajosamente del orden de 220 °C.

- 60 El aumento de la temperatura puede corresponder a un gradiente comprendido entre 1 y 5 °C/min, ventajosamente 2 °C/min.

Por otra parte, la rampa de enfriamiento puede estar ventajosamente comprendida entre 1 y 10 °C/min, ventajosamente 5 °C/min.

- 65 La duración de este tratamiento solvotérmico puede estar comprendida entre 2 y 10 horas, ventajosamente del orden de 5 horas. De manera general, la duración de tratamiento no comprende el tiempo necesario para calentar y para

enfriar la mezcla.

No obstante, las condiciones pueden depender de la cantidad de material a tratar.

- 5 Según un modo de realización preferido, el tratamiento solvotérmico se implementa en una bomba hidrotérmica (reactor, autoclave), con el fin de proceder a un tratamiento térmico a presión. El volumen "muerto" en el recipiente (en general, de politetrafluoroetileno (Teflon®)) puede representar ventajosamente los dos tercios del volumen total.

Lavado:

- 10 El procedimiento objeto de la invención puede comprender, igualmente, al menos una etapa de lavado antes de la etapa de calcinación.

Una vez terminado el tratamiento solvotérmico, la mezcla resultante (óxido mixto en forma amorfa) que se presenta ventajosamente en forma de una pasta, se puede lavar eventualmente, con el fin de separar el óxido mixto de los subproductos no deseados.

Esta etapa de lavado se efectúa preferentemente con agua destilada. El lavado se puede realizar por sucesivas etapas de centrifugación hasta que el pH de la solución sobrenadante esté comprendido entre 6 y 7. Este lavado permite, en concreto, eliminar los sulfatos, cloruros e hidróxidos residuales eventualmente presentes.

20 Al final del lavado, la mezcla se seca, ventajosamente con aire, en concreto, en una estufa, cuya temperatura es ventajosamente de al menos 60 °C e inferior a 150 °C.

Trituración:

25 El procedimiento objeto de la invención comprende una etapa de trituración mecánica del óxido mixto amorfo obtenido por tratamiento solvotérmico de los precursores de titanio y de niobio.

30 Ventajosamente, la trituración se efectúa después del eventual lavado. No obstante, la trituración se realiza previamente a la etapa de calcinación.

La trituración se realiza, generalmente, en un triturador a una velocidad comprendida entre 300 y 500 revoluciones por minuto, ventajosamente del orden de 500 revoluciones por minuto.

35 El triturador utilizado puede ser, por ejemplo, un triturador centrífugo de bola de tipo Retsch S 100.

La duración de la etapa de trituración está comprendida ventajosamente entre 15 y 120 minutos, más ventajosamente todavía del orden de 30 minutos.

40 La trituración permite, en concreto, homogeneizar el tamaño de las partículas antes de la etapa de calcinación.

Además, sin emitir una teoría cualquiera, el Solicitante ha observado que la etapa de trituración antes de calcinación permite asegurar una buena estabilidad electroquímica del óxido mixto de titanio y de niobio, en ciclos del óxido mixto con respecto a un óxido sintetizado por una vía solvotérmica sin trituración intermedia.

Calcinación:

La calcinación del óxido mixto de titanio y de niobio amorfo se realiza ventajosamente a una temperatura comprendida entre 700 y 1.200 °C y preferentemente entre 700 y 1.000 °C.

50 La duración de esta etapa está comprendida ventajosamente entre 30 min y 2 horas, más ventajosamente del orden de una hora.

Además, la velocidad de calentamiento puede estar comprendida entre 1 y 5 °C/min, ventajosamente del orden de 3 °C/min.

La velocidad de enfriamiento puede estar comprendida entre 5 y 20 °C/min, ventajosamente del orden de 10 °C/min.

60 Esta etapa favorece la cristalización de la estructura del óxido mixto de titanio y de niobio. Se puede realizar al aire, al igual que el conjunto de las etapas del procedimiento objeto de la invención.

Cabe señalar que la temperatura óptima de calcinación de los compuestos depende de la estequiometría del óxido mixto a sintetizar. No se puede generalizar.

Precusores:

El precursor de titanio puede elegirse ventajosamente del grupo que comprende el oxisulfato de titanio (TiOSO_4); el isopropóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$); el cloruro de titanio (TiCl_4); y el butóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$).

5 Para el niobio, se trata ventajosamente de un compuesto de niobio V y, en concreto, del cloruro de niobio (NbCl_5) o el etóxido de niobio, $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$.

Óxido mixto - utilización:

10 La presente invención se refiere, igualmente, al óxido mixto de titanio y de niobio cristalizado obtenido según el procedimiento descrito anteriormente. Puede tratarse, en concreto, de un óxido mixto de fórmula $\text{Ti}_x\text{Nb}_{2y}\text{O}_{(2x+5y)}$ (o $x \text{ TiO}_2 + y \text{ Nb}_2\text{O}_5$), estando x comprendido entre 1 y 2 y estando y comprendido entre 1 y 12, no siendo x e y necesariamente números enteros, incluso si preferentemente, son enteros.

15 Según un modo de realización particular, el óxido mixto es el TiNb_2O_7 , $x = 1$ e $y = 1$.

Según otro modo de realización particular, el óxido mixto es el $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$, $x = 2$ e $y = 5$.

20 El procedimiento de la invención permite aumentar la superficie específica del óxido mixto con respecto a los procedimientos de la técnica anterior. De este modo, esto puede generar una modificación de la capacidad específica del material.

De este modo, la superficie específica del óxido mixto de la presente invención está ventajosamente comprendida entre $1 \text{ m}^2/\text{g}$ y $50 \text{ m}^2/\text{g}$, más ventajosamente también entre 5 y $45 \text{ m}^2/\text{g}$.

25 Puede presentarse en forma de partículas, cuyo tamaño es ventajosamente inferior a un micrómetro. Aun así, estas partículas pueden formar agregados de una decena de micrómetros.

30 En particular, la trituration antes de calcinación permite revelar una granulometría particular del óxido mixto de la invención, con una doble población: por una parte, una primera población constituida por partículas denominadas primarias de diámetro medio comprendido entre 0,2 y 1 micrómetro, centrado en 0,4 micrómetro y, por otra parte, de una segunda población constituida por los agregados de partículas primarias, teniendo dichos agregados un diámetro medio comprendido entre 4 y 14 micrómetros, centrado en 10 micrómetros.

35 Por el contrario, sin etapa de trituration, se constata que la granulometría es dispersa.

Este óxido mixto se puede utilizar en la fabricación de electrodos, en concreto, los electrodos destinados a los acumuladores de litio.

40 Teniendo en cuenta sus propiedades y en comparación con los compuestos de la técnica anterior, el óxido mixto de titanio y niobio de la invención se puede utilizar en aplicaciones que requieren más energía.

45 Por ejemplo, los compuestos de TiNb_2O_7 y $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ presentan capacidades teóricas de 388 mAh/g y 396 mAh/g respectivamente, mientras que el compuesto $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ comúnmente utilizado en los acumuladores de litio de la técnica anterior presenta una capacidad teórica de 175 mAh/g .

Además, el potencial de trabajo de los compuestos TiNb_2O_7 y $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ es cercano al de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, lo que les permite conservar las ventajas de seguridad de este último.

Electrodo - Acumulador de litio:

50 Forman parte, igualmente, de la invención, un electrodo que comprende el óxido mixto de titanio y de niobio de la invención y el acumulador de litio que contiene al menos un electrodo de este género.

55 El óxido mixto de titanio y de niobio de la invención puede, de este modo, utilizarse en este tipo de estructura en calidad de material de inserción de los iones de Li^+ .

Por acumulador de litio, se entiende, en concreto:

- un acumulador de litio metal que comprende un electrodo negativo cuyo material activo es el litio metálico y un electrodo positivo que contiene un material de inserción; o
- un acumulador de iones de litio en el que el litio permanece en el estado de iones de Li^+ . De manera general, los electrodos positivo y negativo de este tipo de acumulador contienen cada uno un material de inserción.

65 Generalmente, un acumulador de litio comprende al menos un electrodo positivo y al menos un electrodo negativo. Los electrodos de signos opuestos se separan por un separador de electrodos que está empapado de electrolito (conductor iónico).

Los electrodos cuyo material activo no es el litio metálico, pueden prepararse según las técnicas de la técnica anterior que forma parte de los conocimientos generales del experto en la materia y, en concreto, a partir de una tinta que comprende al menos un material activo de electrodo y eventualmente un conductor electrónico y un aglutinante.

Los electrodos pueden, de este modo, depositarse sobre láminas metálicas (aluminio, por ejemplo) que sirven como colectores de corriente.

El aglutinante permite aportar una buena conducción iónica y una consistencia mecánica satisfactoria. Puede ser, en concreto, al menos un compuesto elegido del grupo que comprende los poliéteres; los poliésteres; la carboximetilcelulosa; los polímeros a base de al menos un monómero, tal como el metacrilato de metilo, el acrilonitrilo o el fluoruro de vinilideno.

El conductor electrónico permite facilitar la transferencia de la corriente desde el electrodo hasta el colector de corriente. Puede tratarse de carbono de tamaño nanométrico, tal como el Super P® o el VGCF (del inglés "Vapor grown carbon fiber", es decir, fibras de carbono depositadas en fase vapor), por ejemplo.

Como ya se ha mencionado, el acumulador de litio comprende un separador de electrodos empapado de electrolito (conductor iónico). El electrolito es conductor de iones de Li^+ , permite que los cationes de Li^+ migren de un electrodo al otro. Ventajosamente, contiene una sal cuyo catión es al menos en parte litio y un disolvente polar aprótico. Puede, por ejemplo, estar constituido por una sal de litio que incluye cationes de Li^+ , tal como LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiRFSO_3 , LiCH_3SO_3 , $\text{LiN(RFSO}_2)_2$, $\text{LiC(RFSO}_2)_3$, LiTFSI (trifluorometanosulfonilimida de litio), LiBOB (bis(oxalato)borato), LiBETI (bis (perfluoroetilsulfonil)imida de litio).

En estas fórmulas, el grupo RF es ventajosamente un átomo de flúor o un grupo perfluoroalquilo que puede incluir entre uno y ocho átomos de carbono.

La sal de litio se disuelve preferentemente en un disolvente polar aprótico (por ejemplo, el carbonato de etileno, el carbonato de propileno, el carbonato de dimetilo, el carbonato de dietilo o el carbonato de etilmetilo...) y soportado por el separador dispuesto entre dos electrodos de signos opuestos del acumulador de litio.

El electrolito puede ser, igualmente, a base de un polímero. En este caso, la sal de litio no se disuelve en un disolvente orgánico, sino en un compuesto de polímero sólido, tal como, en concreto, el POE (óxido de polietileno), el PAN (poliacrilonitrilo), el PMMA (polimetacrilato de metilo), el PVdF (fluoruro de polivinilideno) o uno de sus derivados.

Como ya se ha indicado, el acumulador de litio de la invención puede ser un acumulador de litio metal o un acumulador de iones de litio.

Según un modo de realización particular, se trata de un acumulador de iones de litio cuyo material activo del electrodo negativo es el óxido mixto de titanio y de niobio descrito anteriormente. El electrodo negativo puede estar constituido mayoritariamente por el óxido mixto de titanio niobio.

En este caso, el electrodo positivo puede estar constituido por cualquier tipo de material conocido que pueda ser una fuente de litio para el electrodo negativo. De este modo, este material de electrodo puede proporcionar inicialmente los iones de Li^+ y reinsertarlos a continuación. Por ejemplo, el electrodo positivo puede estar constituido por material laminar de tipo $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_v\text{O}_2$ con $x + y + z + v = 1$; por material de tipo espinela $\text{LiNi}_u\text{Mn}_{2-u}\text{O}_4$ con $0 < u < 1$; o también por un material de tipo fosfato LiMPO_4 con $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$.

De este modo, en un acumulador de iones de litio, el litio nunca se encuentra en forma metálica, sino en forma de cationes de Li^+ que hacen idas y vueltas entre los dos materiales de inserción del litio de los electrodos negativo y positivo, en cada carga y descarga del acumulador.

En el caso de un acumulador de litio metálico, el electrodo negativo es de litio metálico, mientras que el material activo del electrodo positivo puede comprender el óxido metálico de titanio y de niobio de la invención.

La invención y las ventajas que se deducen de ella se desprenderán mejor de las figuras y ejemplos siguientes, dados con el fin de ilustrar la invención y no de manera limitativa.

Descripción de las figuras

La figura 1a representa una fotografía obtenida por microscopía electrónica por barrido del material TiNb_2O_7 (calcinación a 750 °C).

La figura 1b representa una fotografía obtenida por microscopía electrónica por barrido del material TiNb_2O_7 obtenido según el procedimiento de la invención (trituration mecánica y calcinación a 750 °C).

La figura 1c representa el gráfico correspondiente al porcentaje volumétrico en función del diámetro de las partículas del material TiNb_2O_7 (con o sin trituration mecánica; calcinación a 750 °C).

La figura 2a representa una fotografía obtenida por microscopía electrónica por barrido de $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ obtenido según el procedimiento de la invención (calcinación a 950 °C).

La figura 2b representa una fotografía obtenida por microscopía electrónica por barrido de $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ obtenido según el procedimiento de la invención (trititación mecánica y calcinación a 950 °C).

5 La figura 3a representa un gráfico correspondiente a la capacidad específica a C/10 de un material de TiNb_2O_7 obtenido según el procedimiento de la invención (calcinación a 750 °C), en función del voltaje.

La figura 3b representa un gráfico correspondiente a la capacidad específica a C/10 de un material de $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ obtenido según el procedimiento de la invención (calcinación a 950 °C), en función del voltaje.

10 La figura 4a ilustra un gráfico correspondiente a la evolución de la capacidad específica en función del número de ciclos a rendimiento variable (C/10, C y 10C) entre 3,0 y 1,0 V para el material TiNb_2O_7 obtenido según el procedimiento de la invención (calcinación a 750 °C) con o sin trititación.

La figura 4b ilustra un gráfico correspondiente a la evolución de la capacidad específica en función del número de ciclos a rendimiento variable (C/10, C y 10C) entre 3,0 y 1,0 V para el material $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ obtenido según el procedimiento de la invención (calcinación a 950 °C) con o sin trititación.

15 La figura 5a ilustra un gráfico correspondiente a la evolución de la capacidad específica en función del número de ciclos a rendimiento variable (C/10, C y 10C) entre 3,0 y 1,0 V para el material TiNb_2O_7 obtenido según el procedimiento de la invención (con o sin trititación, calcinación a 950 °C).

20 La figura 5b ilustra un gráfico correspondiente a la evolución de la capacidad específica en función del número de ciclos a rendimiento variable (C/10, C y 10C) entre 3,0 y 1,0 V para el material $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ obtenido según el procedimiento de la invención (con o sin trititación, calcinación a 750 °C).

La figura 6a representa una fotografía obtenida por microscopía electrónica por barrido de un material TiNb_2O_7 obtenido por vía sólida según la técnica anterior.

La figura 6b representa una fotografía obtenida por microscopía electrónica por barrido de un material $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ obtenido por vía sólida según la técnica anterior.

25 Ejemplos de realización de la invención

Ejemplo 1: Síntesis de TiNb_2O_7 según el procedimiento de la invención (figuras 1a y 1b)

30 Se disuelve NbCl_5 (3,13 g) en 10 ml de etanol anhidro bajo atmósfera de argón y bajo agitación magnética. La solución se transfiere al aire.

Se añade a esta solución oxisulfato de titanio (TiOSO_4) (6,17 g) al 15 % en masa en el ácido sulfúrico.

35 A continuación, se añaden 10 ml de etanol, con el fin de disolver los precursores, todo bajo agitación magnética.

El pH de la solución se ajusta a 10 por adición lenta de amoníaco al 28 % en masa en el agua.

40 La pasta, de este modo, obtenida se transfiere a un recipiente de Teflon® de 90 ml de capacidad de contenido, colocado en el autoclave correspondiente que, a continuación, se calienta a 220 °C durante 5 horas con una rampa de calentamiento y de enfriamiento de 2 y 5 °C/min respectivamente.

A continuación, se lava la pasta con agua destilada por centrifugación hasta obtención de un pH entre 6 y 7.

45 El compuesto se seca a 60 °C durante 12 horas, luego, se tritura mecánicamente durante 30 min a 500 rpm en hexano.

Después de evaporación del disolvente, el polvo se calcina a 750 °C durante 1 hora con una temperatura de calentamiento/enfriamiento de 3 °C/min, con el fin de cristalizar TiNb_2O_7 .

50 La superficie específica del material después de tratamiento térmico, trititación y calcinación, así como la apariencia del material se presentan en la Tabla 1 y la figura 1 (muestras 2, 4, 6).

Este material se compara con el mismo material que no ha experimentado tratamiento de trititación (muestras 1, 3, 5).

Ejemplo 2: Síntesis de $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ según el procedimiento de la invención (figuras 2a y 2b)

Se disuelve NbCl_5 (3,63 g) en 10 ml de etanol anhidro bajo atmósfera de argón y bajo agitación magnética.

La solución se transfiere al aire.

60 Se añaden a esta solución 2,865 g de oxisulfato de titanio (TiOSO_4) al 15 % en masa en el ácido sulfúrico.

A continuación, se añaden 10 ml de etanol, con el fin de disolver los precursores, todo bajo agitación magnética.

65 El pH de la solución se ajusta a 10 por adición lenta de amoníaco al 28 % en masa en el agua.

La pasta se transfiere a un recipiente de teflón de 90 ml de capacidad de contenido colocado en el autoclave correspondiente que, a continuación, se calienta a 220 °C durante 5 horas con una rampa de calentamiento y de enfriamiento de 2 y 5 °C/min respectivamente.

5 Entonces, se lava la pasta con agua destilada por centrifugación hasta obtención de un pH entre 6 y 7.

El compuesto se seca a 60 °C durante 12 horas, luego, se tritura mecánicamente durante 30 min a 500 rpm en hexano.

10 Después de evaporación del disolvente, el polvo se calcina a 950 °C durante 1 hora con una temperatura de calentamiento/enfriamiento de 3 °C/min, con el fin de cristalizar $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$.

La superficie específica del material después de tratamiento térmico, trituración y calcinación, así como la apariencia del material se presentan en la Tabla 2 y la figura 2 (muestras 8, 10, 12).

15 Este material se compara con el mismo material que no ha experimentado tratamiento de trituración (muestras 7, 9, 11).

Ejemplo 3: Acumulador de litio metálico que comprende los materiales de los ejemplos 1 y 2 (figuras 3 a 5)

20 Se prepara un acumulador de litio metálico en formato "pila de botón" por ensamblaje de los siguientes elementos:

- un electrodo negativo de litio (16 mm de diámetro, 130 micrómetros de espesor) depositado sobre un disco de níquel que sirve como colector de corriente;
- un electrodo positivo constituido por un disco de 14 mm de diámetro tomado de una película compuesta de 25 micrómetros de espesor que comprende los materiales de la invención preparados según los ejemplos 1 y 2 (80 % en masa), carbono Super P (10 % en masa) en calidad de conductor electrónico y fluoruro de polivinilideno (10 % en masa) en calidad de aglutinante, depositándose todo sobre un colector de corriente de aluminio (lámina de 20 micrómetros de espesor);
- un separador empapado de un electrolito líquido a base de la sal LiPF_6 (1 mol/l) en solución en una mezcla de carbonato de etilo, carbonato de propileno y carbonato de dimetilo.

Las prestaciones electroquímicas de los acumuladores, de este modo, preparados con los materiales descritos en los ejemplos 1 y 2 se ilustran por las figuras 3 a 5.

35 Igualmente, se comparan con las de acumuladores preparados con los materiales de los ejemplos 1 y 2 que no se han calcinado.

Tabla 1: Efecto de las diferentes etapas de síntesis sobre la superficie específica del óxido mixto TiNb_2O_7 del ejemplo 1.

Muestra	1	2	3 (fig. 1c fig. 4a)	4 (fig. 1c fig. 4a)	5 (fig. 5a)	6 (fig. 5a)
Tratamiento solvotérmico	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
Trituración mecánica	No	Sí	No	Sí	No	Sí
Calcinación (°C)	No	No	750	750	950	950
Superficie específica (m^2/g)	238	170	44	31	11	9

Tabla 2: Efecto de las diferentes etapas de síntesis sobre la superficie específica del óxido mixto $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ del ejemplo 2.

Muestra	7	8	9 (fig. 5b)	10 (fig. 5b)	11 (fig. 4b)	12 (fig. 4b)
Tratamiento solvotérmico	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
Trituración mecánica	No	Sí	No	Sí	No	Sí
Calcinación (°C)	No	No	750	750	950	950
Superficie específica (m^2/g)	183	131	18	14	6,3	4,9

Contraejemplos CE1 y CE2 (figura 6)

Los óxidos TiNb_2O_7 (CE1) y $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ (CE2) se prepararon por vía sólida según la técnica anterior por trituración mecánica de los respectivos óxidos de titanio y niobio, luego, calcinación a 1.150 °C durante 24 horas.

Los valores de la superficie específica de cada uno de estos materiales se agrupan en la tabla 3.

Tabla 3: Superficie específica de los compuestos TiNb_2O_7 y $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ de la técnica anterior.

Muestra	CE1 (TiNb_2O_7) (fig. 6a)	CE2 ($\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$) (fig. 6b)
Calcinación (°C)	1.150	1.150
Superficie específica (m^2/g)	0,49	0,98

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un óxido mixto de titanio y de niobio que comprende las siguientes etapas:
 - preparación de un óxido mixto de titanio y de niobio en forma amorfa por tratamiento solvotérmico de al menos un precursor de titanio y de al menos un precursor de niobio;
 - tritución mecánica del óxido mixto de titanio y de niobio obtenido al final del tratamiento solvotérmico;
 - calcinación del óxido mixto obtenido después de tritución.
2. Procedimiento de preparación de un óxido mixto de titanio y de niobio según la reivindicación 1, *caracterizado* por que el tratamiento solvotérmico de los precursores de titanio y de niobio se realiza a una temperatura comprendida entre 200 y 250 °C.
3. Procedimiento de preparación de un óxido mixto de titanio y de niobio según la reivindicación 1 o 2, *caracterizado* por que el óxido mixto en forma amorfa se lava previamente a la etapa de calcinación.
4. Procedimiento de preparación de un óxido mixto de titanio y de niobio según una de las reivindicaciones 1 a 3, *caracterizado* por que la etapa de calcinación se realiza a una temperatura comprendida entre 700 y 1.200 °C.
5. Procedimiento de preparación de un óxido mixto de titanio y de niobio según una de las reivindicaciones 1 a 4, *caracterizado* por que el precursor de titanio se elige del grupo que comprende el oxisulfato de titanio (TiOSO_4); el isopropóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$); el cloruro de titanio (TiCl_4); el butóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$).
6. Procedimiento de preparación de un óxido mixto de titanio y de niobio según una de las reivindicaciones 1 a 5, *caracterizado* por que el precursor de niobio se elige del grupo que comprende el cloruro de niobio (NbCl_5); el etóxido de niobio, $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$.
7. Óxido mixto de titanio y de niobio obtenido según el procedimiento objeto de una de las reivindicaciones 1 a 6, *caracterizado* por que presenta una superficie específica comprendida entre 5 m²/g y 45 m²/g.
8. Óxido mixto de titanio y de niobio según la reivindicación 7, *caracterizado* por que es de fórmula $\text{Ti}_x\text{Nb}_{2y}\text{O}_{(2x+5y)}$, estando x comprendido entre 1 y 2 y estando y comprendido entre 1 y 12.
9. Electrodo cuyo material activo comprende al menos un óxido mixto de titanio y de niobio según la reivindicación 7.
10. Electrodo negativo cuyo material activo comprende al menos un óxido mixto de titanio y de niobio según la reivindicación 7.
11. Acumulador de litio que contiene al menos un electrodo cuyo material activo comprende al menos un óxido mixto de titanio y de niobio según la reivindicación 7.

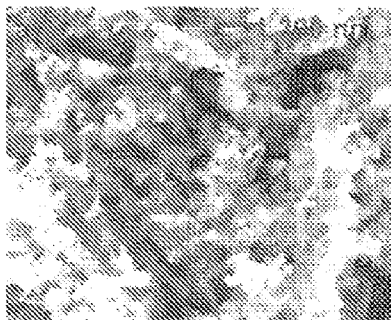


Fig. 1a)



Fig. 1b)

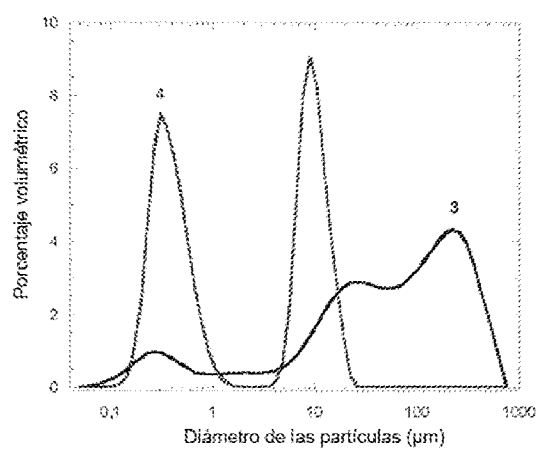


Fig. 1c)

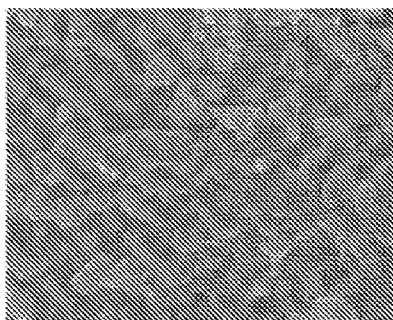


Fig. 2a)

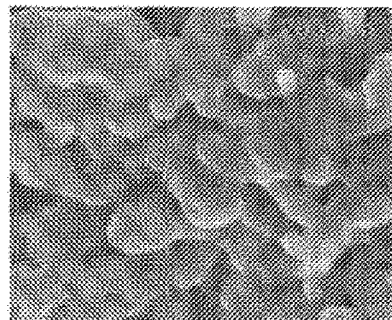


Fig. 2b)

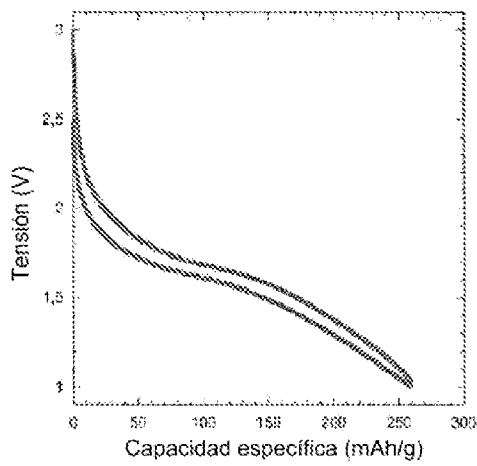


Fig. 3a)

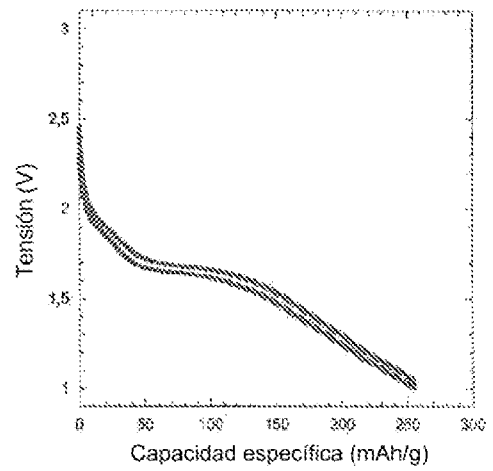


Fig. 3b)

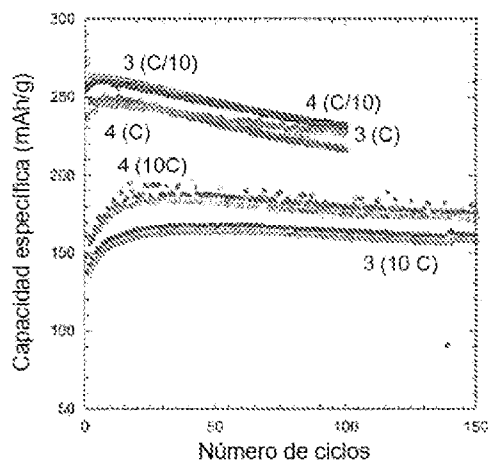


Fig. 4a)

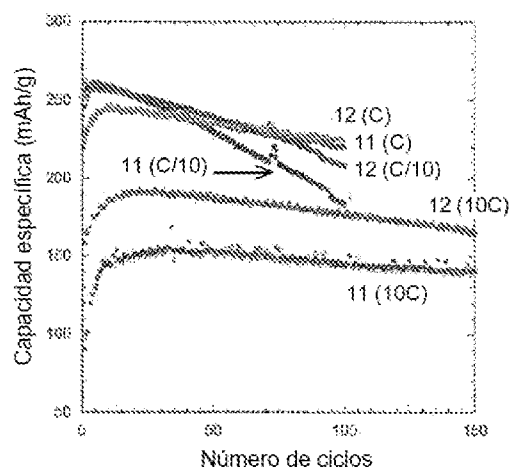


Fig. 4b)

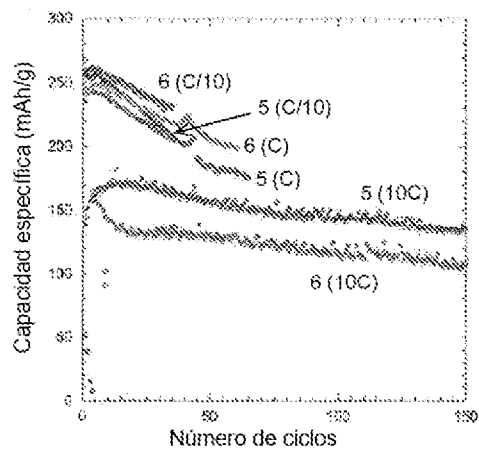


Fig. 5a)

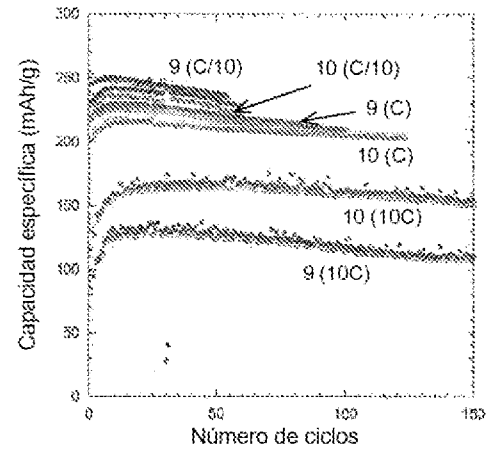


Fig. 5b)

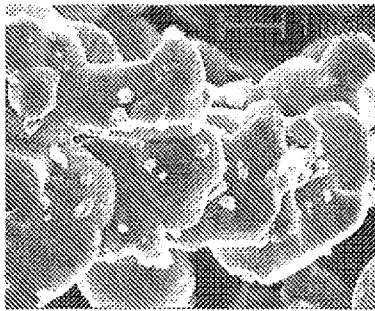


Fig. 6a)

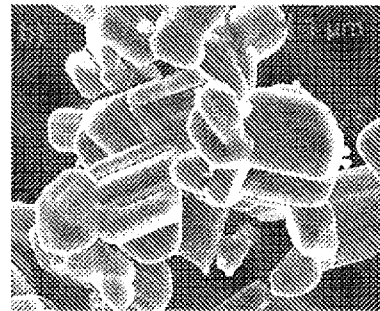


Fig. 6b)