



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 923**

51 Int. Cl.:
C01G 23/00 (2006.01)
H01M 4/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05795978 .5**
96 Fecha de presentación : **08.08.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1784358**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.05.2007**

54 Título: **Compuesto pulverulento de óxido mixto de titanio y litio denso, procedimiento de fabricación de dicho compuesto y electrodo que consta de dicho compuesto.**

30 Prioridad: **31.08.2004 FR 04 09207**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.04.2011

73 Titular/es: **Commissariat à l'Énergie Atomique et
aux Énergies Alternatives
Batiment "Le Ponant D"
25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es: **Bourbon, Carole;
Jouanneau-Si Larbi, Séverine;
Le Cras, Frédéric y
Lignier, Hélène**

74 Agente: **Polo Flores, Carlos**

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

Compuesto pulverulento de óxido mixto de titanio y litio denso, procedimiento de fabricación de dicho compuesto y electrodo que consta de dicho compuesto.

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a un compuesto pulverulento de óxido mixto de titanio y litio, a un procedimiento de fabricación de dicho compuesto y a un electrodo para un sistema electroquímico de almacenamiento de energía que consta de dicho compuesto.

Estado de la técnica

10 Los sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía comprenden, entre otros, los sistemas de almacenamiento de energía que funcionan con litio. Dichos sistemas constan pues, de al menos un electrodo que implica litio. Más en particular, los sistemas denominados acumuladores de litio constan de dos electrodos que utilizan litio. Existen igualmente sistemas híbridos que constan de un solo electrodo que utiliza litio.

15 Hay una tendencia creciente a sustituir los acumuladores recargables basados en níquel-cadmio (Ni-Cd) o níquel-hidruro (Ni-MH) por acumuladores de litio o baterías de litio como fuente de energía autónoma, en particular en dispositivos portátiles. Los acumuladores de litio presentan de hecho características, y en concreto una densidad de energía por unidad de masa, superiores a las de los acumuladores de Ni-Cd y Ni-MH.

20 Los acumuladores de litio se basan en el principio de inserción y desinserción de un ión Li^+ en el electrodo positivo. En efecto, el electrodo positivo consta de al menos un material capaz de insertar en su estructura un determinado número de cationes Li^+ . Por lo tanto, los materiales usados como material activo del electrodo positivo se eligen, en general, entre TiS_2 , NbSe_3 , V_2O_5 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiV_3O_8 y más recientemente, LiFePO_4 . El electrodo negativo de dichos acumuladores de litio puede ser generador de iones Li^+ o constar también de un material activo de intercalación de litio. Por lo tanto, el material activo del electrodo negativo se elige, en general, entre litio metálico, una aleación de litio, una mezcla nanométrica de una aleación de litio en un óxido de litio, un nitrato de litio y metal de transición, un material de intercalación o de inserción de litio, tal como carbono en forma de grafito o un material de estructura de tipo espinela que comprende litio y titanio $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{(2-y)/4}\text{O}_4$, con x e y comprendidos respectivamente entre 0 y 1 para producir el material activo del electrodo negativo.

25 En la solicitud de patente JP2003137547, se ha propuesto usar un óxido mixto de titanio y litio $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ como material activo de un electrodo positivo o negativo de un acumulador secundario de litio. El óxido $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ se obtiene mezclando precursores en agua, después secando la mezcla antes de tratarla térmicamente a una temperatura comprendida entre 700°C y 1000°C. Después la mezcla se tritura de forma que se obtenga un compuesto en forma de polvo, con una distribución granulométrica homogénea, un diámetro medio de los granos comprendido entre 0,5 y 1,5 μm y un diámetro máximo de 25 μm . Aunque el óxido $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ preparado de esta forma permite obtener un acumulador de litio que presenta buenas características de potencia, sin embargo su densidad no supera 0,85 g/ml. Ahora bien, esta baja densidad tiene el inconveniente de dar lugar a electrodos voluminosos y por lo tanto acumuladores de litio abultados.

30 En la solicitud de patente US2003/0017104, el óxido $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ se sintetiza de modo que se obtiene un diámetro de partículas controlado y homogéneo comprendido entre 5 nm y 2000 nm, con una superficie específica comprendida entre 1 y 400 m^2/g . La síntesis del óxido consiste en triturar una fuente de óxido mixto de titanio y litio puesta en disolución en agua, de forma que se obtiene un diámetro de grano predeterminado, inferior al deseado para el óxido final. Después, la disolución se seca por atomización y se vuelve a tratar térmicamente, por ejemplo a una temperatura comprendida entre 250°C y 900°C. Las etapas de secado y de tratamiento térmico permiten aumentar el diámetro de las partículas y obtener una distribución granulométrica estrecha y una superficie específica controlada. Después de la etapa de tratamiento térmico, el producto se puede volver a dispersar en agua para separar los aglomerados formados durante el tratamiento térmico.

Objeto de la invención

45 La invención tiene por objeto obtener un compuesto pulverulento de óxido mixto de titanio y litio, que tenga a la vez una densidad alta y características electroquímicas buenas y que presente, preferiblemente tasas bajas de impurezas y de defectos estructurales.

Según la invención, este objeto se consigue mediante las reivindicaciones adjuntas.

50 Más en particular, este objeto se logra por el hecho de que el compuesto pulverulento está constituido por

partículas que tienen un diámetro inferior o igual a $1\text{ }\mu\text{m}$ y menos de 10% en volumen de los granos tiene un diámetro inferior o igual a $100\text{ }\mu\text{m}$ y están formados por aglomeración de dichas partículas.

Según un primer desarrollo de la invención, la proporción de granos formados por aglomeración está comprendida entre 30% y 50% en volumen con respecto al volumen total del compuesto.

5 Según un segundo desarrollo de la invención, el diámetro de las partículas está comprendido entre $0,1\text{ }\mu\text{m}$ y $0,5\text{ }\mu\text{m}$.

La invención tiene también por objeto un procedimiento de fabricación de un compuesto pulverulento de óxido mixto de titanio y litio, fácil de realizar y que contribuye a obtener un compuesto denso sin deteriorar las características electroquímicas del compuesto.

10 Según la invención, este objetivo se alcanza por el hecho de que el procedimiento consta de al menos las siguientes etapas sucesivas.

- síntesis de un óxido mixto de titanio y litio en polvo,

15 - trituración del óxido durante un periodo comprendido entre 24 horas y 48 horas, en un molino planetario de bolas, de manera que se formen partículas que tengan un diámetro inferior o igual a $1\text{ }\mu\text{m}$ y menos de 10% en volumen de los granos tenga un diámetro inferior o igual a $100\text{ }\mu\text{m}$, estando formados los granos por aglomeración de dichas partículas,

- tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 450°C y 600°C .

Según un desarrollo de la invención, la etapa de trituración del óxido se realiza con menos de 5% en volumen de un disolvente orgánico con respecto al volumen total de óxido mixto de titanio y litio.

20 Según otra característica de la invención, la etapa de síntesis del óxido mixto de titanio y litio comprende al menos:

- una etapa de trituración de precursores del óxido mixto de titanio y litio durante un periodo comprendido entre 1 y 2 horas,

- una etapa de tratamiento térmico con una temperatura que alcance 900°C .

25 La invención tiene también como objetivo obtener un electrodo que conste de al menos un compuesto pulverulento de óxido mixto de titanio y litio y que permita obtener un sistema electroquímico de almacenamiento de energía competitivo en potencia y de volumen limitado.

30 Según la invención, este objetivo se alcanza por el hecho de que el electrodo consta de al menos un compuesto pulverulento de óxido mixto de titanio y litio constituido por partículas que tienen un diámetro inferior o igual a $1\text{ }\mu\text{m}$ y menos del 10% en volumen de los granos tiene un diámetro inferior o igual a $100\text{ }\mu\text{m}$ y están formados por aglomeración de dichas partículas.

Breve descripción de los dibujos

35 Otras ventajas y características destacarán de forma más clara de la siguiente descripción de las realizaciones particulares de la invención dados a modo de ejemplos no limitantes y representados en los dibujos adjuntos, en los que:

la fig. 1 representa la distribución granulométrica de un compuesto pulverulento según la invención, obtenida por granulométrica láser;

la fig. 2 representa un negativo obtenido por microscopía electrónica de barrido de un compuesto pulverulento según la invención;

40 la fig. 3 representa la evolución de la capacidad de un acumulador de litio que comprende un electrodo positivo a base de un compuesto pulverulento según la invención, en función del número de ciclos, con distintos regímenes de corriente;

Descripción de las realizaciones particulares

45 Según la invención, un compuesto pulverulento de óxido mixto de titanio y litio, más en particular un compuesto de fórmula empírica $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ o un derivado de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, está constituido por:

- un primer grupo granulométrico formado por partículas unitarias de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ o un derivado de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,
- y un segundo grupo granulométrico constituido por granos formados por aglomeración de un determinado número de dichas partículas unitarias.

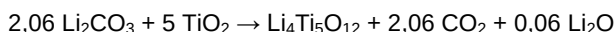
Entre los derivados de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, el compuesto pulverulento se puede elegir, por ejemplo, entre $\text{Li}_{(4-x)}\text{M}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y $\text{Li}_4\text{Ti}_{(5-y)}\text{N}_y\text{O}_{12}$, en las que x e y están comprendidos respectivamente entre 0 y 0,2 y M y N son respectivamente elementos químicos elegidos entre Na, K, Mg, Nb, Al, Ni, Co, Zr, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Si y Mo.

Por partículas unitarias se entienden partículas no unidas entre sí, que tienen un diámetro inferior o igual a $1\text{ }\mu\text{m}$, y preferiblemente, comprendido entre $0,1\text{ }\mu\text{m}$ y $0,5\text{ }\mu\text{m}$. Los granos constituidos por aglomeración de partículas unitarias, se llaman también partículas aglomeradas y tienen un diámetro inferior a $100\text{ }\mu\text{m}$.

Además, la proporción de granos formados por aglomeración es de al menos un 10% en volumen con respecto al volumen total del compuesto pulverulento. Preferiblemente, la proporción de granos está comprendida entre 30% y 50% en volumen con respecto al volumen total del compuesto. Así pues, el compuesto pulverulento de fórmula empírica $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ puede comprender, por ejemplo, un 60% en volumen de partículas unitarias y un 40% en volumen de granos constituidos por aglomeración de dichas partículas, de manera que cada grano tiene un diámetro muy superior al diámetro de cada partícula.

Dicha distribución granulométrica permite obtener un compuesto de óxido mixto de titanio y litio con una densidad aparente (o compactada) elevada, preferiblemente superior o igual a 1 g/cm^3 . Por otra parte, la superficie específica medida según la técnica BET (Brunauer-Emmet-Teller) está comprendida preferiblemente entre 5 y $30\text{ m}^2/\text{g}$ y más en particular, del orden de $10\text{ m}^2/\text{g}$.

Dicho compuesto pulverulento se obtiene, preferiblemente, realizando previamente la síntesis del óxido mixto de titanio y litio $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ o uno de sus derivados, por cualquier medio conocido, a partir de precursores o reactivos. A modo de ejemplo, el $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ se forma, por vía seca, haciendo reaccionar carbonato de litio (Li_2CO_3) con óxido mixto de titanio o rutilo (TiO_2) según la siguiente reacción:



El Li_2CO_3 se pone en ligero exceso, de forma que contrarreste la evaporación de este reactivo en el transcurso de la reacción.

La síntesis se realiza mezclando íntimamente los reactivos en un molino planetario de bolas con un disolvente tal como heptano, durante 1 a 2 horas. Después, la mezcla se seca y se dispone en un crisol de aluminio para someterla a un tratamiento térmico hasta una temperatura que alcance 900°C . El tratamiento térmico preferiblemente es lento, por ejemplo, con una velocidad de aumento de la temperatura del orden de 1°C a 3°C por minuto y 2 mesetas de temperatura comprendidas entre 450°C y 550°C y entre 650°C y 700°C durante 10 a 20 horas. Después se puede someter a la mezcla a un tratamiento térmico complementario con una velocidad de enfriamiento de $0,5^\circ\text{C}$ a 2°C por minuto, después de una trituration intermedia opcional. Por lo tanto, la etapa de síntesis permite obtener un óxido mixto de titanio y litio $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ puro y en polvo, con un diámetro medio en general superior a $1\text{ }\mu\text{m}$ y una distribución granulométrica estrecha.

Para obtener un derivado de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ tal como $\text{Li}_{(4-x)}\text{M}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ o $\text{Li}_4\text{Ti}_{(5-y)}\text{N}_y\text{O}_{12}$, se añade un precursor del elemento M o el elemento N a los reactivos del óxido, antes del tratamiento térmico.

El óxido mixto de titanio y litio en polvo, después se dispone en un molino planetario de bolas, llamado también molino centrífugo, para someterlo a trituration intensa, durante un periodo comprendido entre 24 y 48 horas. A modo de ejemplo, se usa un bol de ágata de 250 ml, usado para poner en rotación a una velocidad de rotación de 400 revoluciones por minuto y que consta de 10 bolas de 20 mm de diámetro, para triturar 100 g de compuesto pulverulento. La trituration se lleva a cabo, preferiblemente, con menos de 5% en volumen de un disolvente orgánico elegido, por ejemplo, entre heptano y hexano. Más en particular, se lleva a cabo en seco, es decir sin usar disolvente, lo que favorece la formación de la aglomeración de las partículas unitarias.

Durante esta etapa de trituration intensa, el tamaño de las partículas de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ se reduce para obtener partículas que tienen un diámetro inferior o igual a $1\text{ }\mu\text{m}$. Además, algunas partículas son aplastadas por las bolas en los bordes del bol creando, de esta forma, al final de la trituration, montones de partículas unidas entre sí.

Estos montones forman entonces granos que tienen un diámetro máximo de $100\text{ }\mu\text{m}$, en una proporción de al menos 10% en volumen con respecto al volumen total de compuesto.

Por lo tanto, la etapa de trituration intensa permite obtener un compuesto pulverulento que consta de dos

grupos granulométricos distintos, pero conlleva en el compuesto pulverulento tensiones y defectos estructurales que pueden resultar nefastos en el campo de aplicación de los electrodos para acumulador de litio y más en particular para las características electroquímicas del compuesto.

Para paliar este inconveniente, el compuesto pulverulento se introduce en atmósfera inerte, de argón por ejemplo, en un tubo de cuarzo. El tubo de cuarzo después se sella y se introduce, durante 10 a 30 minutos, en un horno precalentado a una temperatura inferior a la temperatura del tratamiento térmico realizado durante la síntesis del óxido. Más en particular, la temperatura del horno está comprendida entre 450°C y 600°C y, preferiblemente, es 500°C. Por lo tanto, esta etapa de tratamiento térmico permite relajar las tensiones y los defectos generados en los cristales de óxido mixto de titanio y litio, durante la etapa de trituración intensa.

Dicho procedimiento de fabricación, siendo fácil de llevar a cabo, permite obtener un compuesto pulverulento denso, sin alterar sus características electroquímicas. En efecto, dicho procedimiento permite obtener un compuesto que presenta una distribución granulométrica particular, reduciendo por aglomeración una parte del volumen ocupado por los cristales de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, y aumentando así la densidad compactada del compuesto. Además, el compuesto presenta características electroquímicas equivalentes a las de un compuesto de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ cuya distribución granulométrica es homogénea y estrecha, ya que los granos formados por aglomeración siguen quedando accesibles para el intercalado de litio.

Por otro lado, el compuesto pulverulento presenta ventajosamente, una tasa de impurezas inferior o igual a 1% por mol de titanio y tasas bajas de defectos estructurales y de tensiones, lo cual mejora las características electroquímicas.

En una realización particular, el óxido $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ se sintetiza mezclando 201,05 gramos de TiO_2 con 76,11 gramos de Li_2CO_3 en un molino planetario de bolas, con heptano, durante 1 a 2 horas. La mezcla obtenida, después se seca a 60°C durante 12 horas, y después se dispone en un crisol de aluminio de 250 ml. Después, el crisol se introduce en un horno de mufla, para sintetizar el óxido por tratamiento térmico según las siguientes etapas:

- un primer aumento de la temperatura, a una velocidad de tratamiento de 2°C por minuto, de forma que se alcance una primera meseta a una temperatura de 500°C mantenida durante 15 horas,

- un segundo aumento de la temperatura, a una velocidad de tratamiento de 2°C por minuto, hasta una segunda meseta a una temperatura de 680°C mantenida durante 15 horas,

- un tercer aumento de la temperatura, a una velocidad de tratamiento de 2°C por minuto, hasta una meseta final a una temperatura de 900°C mantenida durante 5 horas.

El polvo obtenido se homogeneiza después en el molino planetario de bolas en heptano, durante 1 hora, antes de someterlo a un tratamiento térmico complementario. El tratamiento térmico complementario consiste en un aumento de la temperatura hasta 900°C, a una velocidad de tratamiento de 5°C por minuto, manteniéndose después la temperatura a 900°C durante 5 horas, y después disminuyéndola a 25°C por minuto hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Después se mezclan 190 gramos de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ obtenidos de esta forma, en un molino planetario de bolas, durante un periodo de 24 h a 48 h, a la velocidad máxima suministrada por el molino, y más en particular a 400 revoluciones por minuto. Después, se introducen de 20 a 30 gramos de la mezcla, en atmósfera inerte, en un tubo de cuarzo para someterlo a un tratamiento térmico durante 15 minutos, en un horno calentado previamente a una temperatura de 500°C. El tubo se saca después rápidamente del horno para enfriarlo a temperatura ambiente.

El compuesto pulverulento así obtenido presenta una densidad compactada de 1,4 g/cm³. El análisis por granulometría láser, representado en la figura 1, muestra que el compuesto está constituido, principalmente, de dos grupos de partículas A y B. El grupo A presenta una distribución granulométrica estrecha, con un diámetro de partículas comprendido entre 0,1 µm y 1 µm y un diámetro medio del orden de 0,5 µm, mientras que el grupo B tiene una distribución granulométrica extendida, entre 1 µm y 100 µm. Por otro lado, las proporciones respectivas de los grupos A y B son del orden de 60% y 40% en volumen. La observación al microscopio electrónico de barrido (SEM), ilustrada por el negativo de la figura 2, confirma igualmente la morfología particular del compuesto pulverulento, con dos tipos de partículas 1 y 2 de tamaños distintos. Las partículas 1 representan las partículas del grupo A, con un diámetro inferior a 1 µm, mientras que las partículas 2 representan los granos más voluminosos del grupo B. Por otro lado, el negativo de la figura 2 muestra que los granos 2 están constituidos por montones de partículas 1, obtenidos por aglomeración.

La densidad del compuesto pulverulento obtenido de esta forma permite formar un electrodo para un

sistema electroquímico de almacenamiento de energía, tal como un acumulador de litio, competitivo con un volumen limitado. Por lo tanto, un electrodo puede estar constituido, por ejemplo, por una nanodispersión que comprende al menos el compuesto pulverulento de óxido mixto de titanio y litio, con al menos un aditivo conductor y/o un polímero aglutinante. Según una realización particular, un electrodo está constituido por un colector de corriente de aluminio sobre el que se deposita una mezcla que comprende 80% en masa de un óxido denso $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 8% en masa de un aditivo conductor, por ejemplo, negro de carbón, y 12% en masa de un polímero orgánico aglutinante. El polímero orgánico aglutinante se elige, por ejemplo, de un poliéter, un poliéster o un polímero basado en metacrilato, acrilonitrilo o fluoruro de vinilideno.

Dicho electrodo se puede usar, por ejemplo, como electrodo positivo en un acumulador de litio que consta, entre otros, de un electrodo negativo de litio metálico y un separador empapado en el electrolito líquido. El electrolito líquido puede estar constituido por cualquier tipo de electrolito líquido conocido en el campo de los acumuladores de litio. Está constituido, por ejemplo, por una sal de aluminio tal como LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 o LiCH_3SO_3 , disuelta en un disolvente aprótico tal como carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetil, carbonato de dietilo y/o carbonato de metiletilo.

Por lo tanto, se ha ensayado un acumulador de litio que consta de un electrodo positivo basado en el compuesto pulverulento $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, un electrodo de litio metálico y un separador empapado en un electrolito líquido que contiene LiPF_6 1 M en disolución en carbonato de propileno. El electrodo positivo consta de un colector de corriente de aluminio sobre el que se ha depositado una mezcla que comprende 80% en masa de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ denso, 8% en masa de negro de carbón, y 12% en masa de poli(hexafluoruro de vinilideno). En este caso, el $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ tiene la función de material de inserción y de desinserción del litio procedente del electrodo negativo y permite el intercambio de 3 iones litio, con una meseta a 1,55 V con respecto al litio.

La figura 3 ilustra la evolución de la capacidad del acumulador de litio en función del número de ciclos, con diferentes regímenes de corriente C/N, donde N es el número de horas por carga y por descarga del acumulador, es decir por inserción y desinserción del litio en el material de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Se observa, por lo tanto:

- que cuanto menor es N, más fuerte es la corriente y más rápidos son los ciclos de carga y descarga,
- que con un régimen bajo, por ejemplo C/10, el acumulador alcanza una capacidad nominal de 160 mAh/g,
- que para todos los regímenes (de C/10 a 20C), el comportamiento del acumulador de litio es estable,
- que con un régimen alto, por ejemplo 20C, la capacidad del acumulador de litio es todavía del orden de 60 mAh/g, es decir 40% de la capacidad nominal obtenida con un régimen bajo.

Por lo tanto, este acumulador presenta excelentes propiedades electroquímicas y, más en particular, una capacidad elevada tanto en régimen bajo (C/10) como en régimen alto (20C). Por otro lado, siendo elevada la capacidad nominal, es decir siendo elevada la capacidad por gramo de material activo y presentando el compuesto pulverulento una alta densidad, la capacidad en volumen es tanto más elevada.

La invención no está limitada a las realizaciones anteriormente descritas. A modo de ejemplo, el compuesto pulverulento también se puede usar como material activo en un electrodo negativo para un acumulador de litio. En este caso, el electrodo positivo consta de un material activo de cualquier tipo conocido en el campo de los acumuladores de litio. El electrodo positivo puede constar, por ejemplo, de LiFePO_4 , LiMn_2O_4 o $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. A modo de ejemplo, el acumulador de litio puede constar de un electrodo negativo que consta de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ según la invención, un electrodo positivo que consta de LiFePO_4 y un separador empapado en un electrolito líquido constituido por LiPF_6 1 M en disolución en carbonato de propileno. Los electrodos positivo y negativo se montan entonces de forma que haya 3 LiFePO_4 frente a 1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, para usar 100% de la capacidad de almacenamiento del material activo del electrodo negativo. Dicho acumulador funciona entonces con un potencial de 1,9 V con respecto al litio.

Para un sistema electroquímico de almacenamiento de energía híbrido, el segundo electrodo, el electrodo positivo está constituido, por ejemplo, por carbón con una alta superficie específica.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto pulverulento de óxido mixto de titanio y litio, **caracterizado porque** está constituido por partículas (1) que tienen un diámetro inferior o igual a $1\text{ }\mu\text{m}$ y al menos un 10% en volumen de los granos (2) tienen un diámetro inferior o igual a $100\text{ }\mu\text{m}$ y están formados por aglomeración de dichas partículas (1).
- 5 2. Compuesto según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la proporción de granos (2) formados por aglomeración está comprendida entre 30% y 50% en volumen con respecto al volumen total del compuesto.
3. Compuesto según una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** el diámetro de las partículas (1) está comprendido entre $0,1\text{ }\mu\text{m}$ y $0,5\text{ }\mu\text{m}$.
- 10 4. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el compuesto tiene una tasa de impurezas inferior o igual a 1% por mol de titanio.
5. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** su fórmula empírica se elige entre $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y sus derivados.
- 15 6. Compuesto según la reivindicación 5, **caracterizado porque** los derivados de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ se eligen entre $\text{Li}_{(4-x)}\text{M}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y $\text{Li}_4\text{Ti}_{(5-y)}\text{N}_y\text{O}_{12}$, en los que x e y están comprendidos respectivamente entre 0 y 0,2 y M y N son respectivamente elementos químicos elegidos entre Na, K, Mg, Nb, Al, Ni, Co, Zr, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Si y Mo.
7. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** presenta una densidad compactada superior o igual a 1 g/cm^3 .
8. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** presenta una superficie específica comprendida entre 5 y $30\text{ m}^2/\text{g}$.
- 20 9. Procedimiento de fabricación de un compuesto pulverulento de óxido mixto de titanio y litio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** consta de al menos las siguientes etapas sucesivas:
 - síntesis de un óxido mixto de titanio y litio en polvo,
 - trituración del óxido durante un periodo entre 24 horas y 48 horas en un molino planetario de bolas, con menos de 5% en volumen de un disolvente orgánico, con respecto al volumen total de óxido mixto de titanio y litio, y
 - 25 - tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 450°C y 600°C .
10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado porque** la etapa de síntesis del óxido mixto de titanio y litio comprende al menos:
 - una etapa de trituración de precursores del óxido mixto de titanio y litio durante un periodo comprendido entre 1 y 2 horas,
 - 30 - una etapa de tratamiento térmico con una temperatura que alcanza 900°C .
11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado porque** los precursores del óxido mixto de titanio y litio son TiO_2 y Li_2CO_3 .
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 y 11, **caracterizado porque** se añade un precursor de un elemento químico elegido entre Na, K, Mg, Nb, Al, Ni, Co, Zr, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Si y Mo a los precursores del óxido mixto de titanio y litio, durante la etapa de trituración.
- 35 13. Electrodo para un sistema electroquímico de almacenamiento de energía que consta de al menos un compuesto pulverulento de óxido mixto de titanio y litio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
14. Electrodo según la reivindicación 13, **caracterizado porque** está constituido por una nanodispersión del compuesto pulverulento con al menos un aditivo conductor y/o un polímero aglutinante.

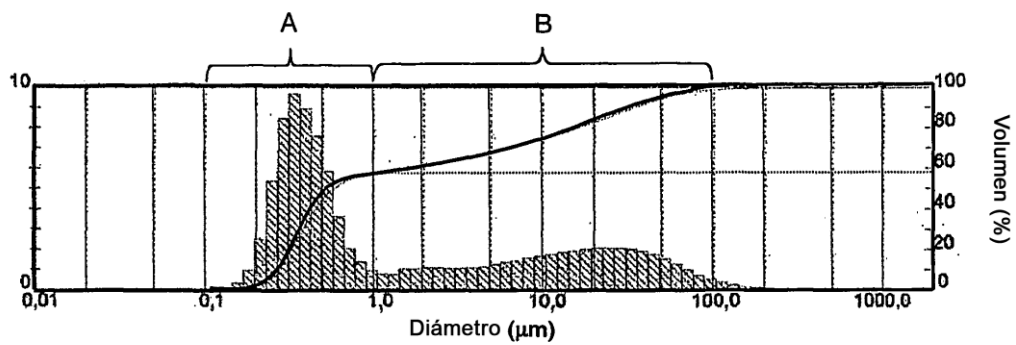


Fig. 1



Fig. 2

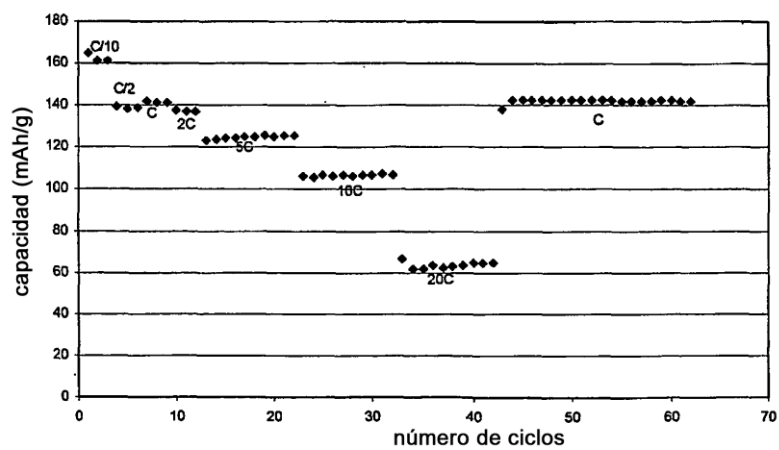


Fig. 3

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el autor de la solicitud es sólo para la comodidad del lector. No forma parte del documento de patente europea. Aunque se ha tenido mucho cuidado al recopilar las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO rechaza cualquier responsabilidad en este aspecto.

Documentos de patente citados en la descripción.

- JP 2003137547 B
- US 20030017104 A