

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 779 406**

51 Int. Cl.:

C01B 25/45 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0562 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.08.2015 PCT/DE2015/000414**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.03.2016 WO16034158**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.08.2015 E 15774497 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019 EP 3189008**

54 Título: **Electrolito de cuerpo sólido para baterías de Li, así como procedimiento para la producción del mismo**

30 Prioridad:

05.09.2014 DE 102014012926

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

17.08.2020

73 Titular/es:

**FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH (FJZ)
(100.0%)
52425 Jülich, DE**

72 Inventor/es:

**MA, QIANLI;
TIETZ, FRANK y
GUILLON, OLIVIER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 779 406 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

Electrolito de cuerpo sólido para baterías de Li, así como procedimiento para la producción del mismo

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de fosfatos de litio-titanio puros (inglés: Lithium Titanium Phosphates ($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, abreviado: LTP), así como de fosfatos de litio-titanio sustituidos para el empleo como electrolitos sólidos para baterías de litio.

Estado de la técnica

10 Acumuladores de energía grandes, potentes y seguros, basados en litio, son un componente esencial para el desarrollo de conceptos de propulsión alternativos, por ejemplo para vehículos híbridos, o técnicas de energía regenerativas, por ejemplo para la acumulación de la corriente generada a partir de fuerza eólica. Actualmente, las baterías de iones de litio (inglés: Lithium Ion Battery, LIB) son las fuentes de corriente más ampliamente extendidas para aplicaciones móviles. El electrolito situado entre los electrodos comprende sal de litio disuelta. Según el electrolito sea líquido o sólido, se habla de acumuladores de iones de litio o acumuladores de polímero de litio, o acumuladores de cuerpo sólido de litio.

15 El desarrollo de electrolitos de cuerpo sólido puede representar en este caso la clave de la siguiente generación de baterías de litio. En el caso de empleo de litio metálico como ánodo, éstos presentan una densidad energética claramente más elevada, y de modo ventajoso son más difícilmente inflamables, ya que se puede prescindir de componentes orgánicos en los componentes de la batería. Debido a sus electrolitos, generalmente gelatinosos o cerámicos, éstos presentan además mejores propiedades de derrame, y son aplicables también a temperaturas más elevadas debido a su amplio intervalo de estabilidad.

20 Entre los potenciales candidatos para un electrolito sólido conductor de iones de litio, los fosfatos de litio-titanio sustituidos se analizaron ya en gran volumen, y se consideraron muy prometedores debido a su alta conductividad iónica y a su estabilidad mecánica.

25 El potencial de fosfatos de litio-titanio como electrolito es ya conocido desde hace más tiempo. El fosfato de litio-titanio cristaliza en la denominada estructura NASICON. En este caso, NASICON es un acrónimo de "Natrium Super Ionic CONductor", y designa un grupo de productos sólidos con la fórmula química $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ con $0 < x < 3$.

En un sentido amplio, el concepto NASICON se emplea también para compuestos similares, en los que se puede sustituir Na, Zr y/o Si por elementos isovalentes, y cristalizan en la misma estructura.

30 Por regla general, los compuestos NASICON se distinguen por una alta conductividad iónica en el orden de magnitud $10^{-5} - 10^{-3}$ S/cm a temperatura ambiente. A temperaturas elevadas de 100 - 300°C, la conductividad iónica aumenta a $10^{-2} - 10^{-1}$ S/cm, y de este modo es comparable a electrolitos líquidos. Esta alta conductividad es ocasionada por la movilidad de los iones de Na o Li dentro del retículo cristalino NASICON.

35 La estructura cristalina de compuestos NASICON está constituida por un retículo covalente de octaedros de ZrO_6 y tetraedros de PO_4/SiO_4 , que están unidos a través de ángulos comunes. Los iones de Na o Li se encuentran en este caso en dos espacios del retículo intermedio diferentes, entre los cuales se mueven. En este caso, éstos deben pasar por los denominados puntos de estrangulamiento. Debido a la interacción estérica de los iones de Na con el entorno local del retículo de $[\text{Zr}_2(\text{P,Si})_3\text{O}_{12}]^-$, el tamaño de los puntos de estrangulamiento influye sobre la conductividad iónica y depende de la composición del compuesto NASICON concreta en cada caso, así como del contenido en oxígeno de la atmósfera circundante. La conductividad iónica se puede aumentar añadiéndose un elemento de tierras raras, como por ejemplo itrio, al compuesto NASICON.

40 En la estructura cristalina de fosfatos de litio-titanio, la sustitución parcial de cationes Ti^{4+} por un catión trivalente M^{3+} , como por ejemplo Al^{3+} , Y^{3+} o Sc^{3+} , puede ocasionar un defecto en la carga positiva, que se puede compensar mediante iones Li^+ adicionales, y conduce en suma a una conductividad eléctrica más elevada, ya que de este modo se aumenta el número de portadores de carga.

45 Las conductividades iónicas para materiales LTP sustituidos dadas a conocer en la literatura hasta la fecha se sitúan típicamente en el intervalo de 1×10^{-4} a 1×10^{-3} S/cm a temperatura ambiente, y con ello son los valores máximos que son conocidos en la literatura para electrolitos sólidos oxidicos – además de los granates conductores de iones de Li de tipo $\text{Li}_7\text{La}_2\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ –. Se sospecha que una sustitución adicional de grupos fosfato por grupos silicato según la fórmula general $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_{3-y}(\text{SiO}_4)_y$ mejoraría de nuevo la conductividad iónica y la estabilidad mecánica (US 6,475,677 B1).

Actualmente son ya conocidos diferentes procedimientos para la producción de polvos basados en LTP. Entre éstos cuentan la reacción en fase sólida, el método sol-gel, así como la técnica de fusión con subsiguiente enfriamiento (enfriamiento brusco).

5 No obstante, uno de los mayores desafíos en la producción de materiales basados en LTP es asegurar la pureza de fase de los polvos producidos. En el procedimiento convencional a través de una reacción en fase sólida, los polvos producidos presentan generalmente impurezas en el interior. Éstas conducen desfavorablemente a una reducción de la conductividad iónica de estos polvos.

10 Otra dificultad en la producción de materiales basados en LTP es la compresión, necesaria para algunas aplicaciones, ya que la temperatura para la compresión es generalmente muy próxima a la temperatura de descomposición de estos materiales. Hasta la fecha, solo métodos muy costosos y complejos pueden solucionar estos problemas planteados.

15 En el documento US 6,475,677 B1 se describe, a modo de ejemplo, el método de enfriamiento brusco. En este caso, el material de partida (cantidades estequiométricas de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, LiCO_3 , SiO_2 y TiO_2) para la producción de $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_{3-y}(\text{SiO}_4)_y$ con $0 \leq x \leq 0,4$ y $0 \leq y \leq 0,6$ se funde en primer lugar a aproximadamente 1500°C , y a continuación se enfría en baño de agua, para cristalizar entonces de nuevo a 950°C . La cerámica vítrea obtenida de este modo se molturó en un molino de bolas, de modo que se obtuvieron tamaños de partícula medios de $7 \mu\text{m}$.

20 Wen et al., "Preparation, Microstructure and Electrical Properties of $\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ Nanoceramics," J. Electroceram, Volume 22, 2009, páginas 342 - 345, informan de que se obtuvo una compresión de polvo de $\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ producido a través de un método de sol-gel a aproximadamente 100 % de la densidad teórica mediante una sinterización por láser con chispas. Se obtuvo una conductividad de iones de Li a temperatura ambiente de $1,39 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$. No obstante, el dispositivo láser empleado a tal efecto parece inapropiado para una producción industrial.

25 M. Holzapfel et al. (US 2012/0295168 A1) presentaron un procedimiento de secado por pulverización, con el que se produjo por primera vez $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ con $x \leq 0,4$ como polvo de "fase pura". En este caso se disolvieron cantidades correspondientes de sales de litio, aluminio y titanio, o correspondientemente los óxidos, en primer lugar en ácido fosfórico. Los polvos primarios se obtuvieron a continuación mediante secado por pulverización de la disolución. El polvo de $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ de "fase pura" se pudo generar entonces mediante sinterización de los polvos primarios a aproximadamente 900°C . Se entiende por "fase pura" que las fases ajenas, como por ejemplo AlPO_4 o TiP_2O_7 , se presentan en una proporción de menos de 1 %. En el documento no se dan a conocer investigaciones de la densidad de los cuerpos verdes de $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. Además se plantea la cuestión de la peligrosidad del secado por pulverización de disoluciones basadas en ácido fosfórico.

30

Otro procedimiento para la producción de polvos de $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$ con $x \leq 0,4$ se describe en el documento DE 10 2012 103 409 B3. En éste se da a conocer un método de sol-gel para la producción. Las disoluciones acuosas de sales de litio y aluminio se mezclan con un alcóxido de titanio, y en caso dado un ortosilicato, en proporciones cuantitativas correspondientes, mediante lo cual se produce un sol. Las disoluciones acuosas presentan un valor de pH en el intervalo neutro a básico de pH 7 a pH 12. A continuación se alimenta al sol una disolución acuosa de dihidrogenofosfato amónico, mediante lo cual se produce un gel. La gelificación se efectúa mediante una reacción de condensación y polimerización, que se desencadena mediante la reunión de disolución de alcóxido con disolución de fosfato, sin que fueran necesarias otras sustancias auxiliares, como glicol o ácido cítrico.

35

40 El polvo puro definitivo se obtiene a continuación mediante secado y calcinación. Los tamaños de partícula promedio obtenidos en este caso se sitúan en el intervalo de $0,5 \mu\text{m}$ a $5 \mu\text{m}$. Todos los pasos de proceso excepto la calcinación tienen lugar a temperatura ambiente. El tratamiento térmico debe descomponer proporciones evaporables interferentes por vía pirolítica.

45 Sin embargo, en el documento DE 10 2012 103 409 B3 se da a conocer que, a través de la vía de síntesis descrita de este modo, no se pueden evitar completamente impurezas del polvo de $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$. No obstante, se informa de que, a pesar de las fases ajenas presentes, se obtuvo una conductividad de iones de Li a temperatura ambiente en el orden de magnitud de $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$. Además, mediante la sinterización a una presión entre 5 MPa y 50 MPa se obtendría un cuerpo sinterizado denso.

50 Además, Kotobuki et al., en "Preparation of $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte via a sol-gel route using various Al sources", ceramics international, Elsevier Amsterdam, NL, tomo 39, nº 4, 22 de octubre de 2012 (2012-10-22), páginas 4645 - 4649, informan ya de un electrolito de cuerpo sólido con la fórmula $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$.

Tarea y solución

5 La tarea de la invención es poner a disposición un material de fase pura, basado en fosfatos de litio-titanio (LTP) en estructura NASICON, que presenta una alta conductividad de iones de Li de más de 10^{-4} S/cm a temperatura ambiente y se puede empelar como electrolito de cuerpo sólido para baterías de Li. En el caso de este material se puede tratar tanto de fosfato de litio-titanio puro como también de un fosfato de litio-titanio sustituido, en especial aquel de la fórmula general $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_{3-y}(\text{SiO}_4)_y$, con $\text{M} = \text{Al, Ga, In, Sc, V, Cr, Mn, Co, Fe, Y, La - Lu}$, y $0 \leq x \leq 0,5$ así como $0 \leq y \leq 0,5$.

Simultáneamente, es tarea de la invención poner a disposición tal material basado en fosfatos de litio-titanio, que se puede comprimir además a más de 95 % de la densidad teórica en un paso de compresión simple y poco costoso.

10 Además, es otra tarea de la invención poner a disposición un procedimiento económico y efectivo para la producción de un fosfato de litio-titanio puro o sustituido.

15 Las tareas de la invención se solucionan mediante un procedimiento de producción con las características de la reivindicación principal, así como mediante los productos de este procedimiento de producción según reivindicaciones adicionales. En las reivindicaciones relacionadas se encuentran configuraciones ventajosas del procedimiento y de los productos elaborados con el mismo.

Objeto de la invención

20 Es objeto de la invención un procedimiento de producción para la producción de un material basado en fosfatos de litio-titanio, que se puede obtener de manera fácil y económica a escala industrial, presenta una alta pureza de fase y es fácil de sinterizar, o bien comprimir a más de 95 % de la densidad teórica. Debido a su alta conductividad de iones de litio, el material producido de este modo, basado en fosfato de litio-titanio, es apropiado en especial para el empleo como electrolito sólido en una batería de litio o una batería de Li/aire, o bien un acumulador de iones de litio.

En este caso, el material producido según la invención tiene la siguiente composición: $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_{3-y}(\text{SiO}_4)_y$, con $\text{M} = \text{Al, Ga, In, Sc, V, Cr, Mn, Co, Fe, Y, La - Lu}$, y $0 \leq x \leq 0,5$ así como $0 \leq y \leq 0,5$.

25 La presente invención da a conocer un método sencillo, económico y fácil de controlar (síntesis) para producir material de fase pura y fácilmente sinterizable, que se basa en fosfatos de litio-titanio. Además de fosfato de litio-titanio ($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$) puro, no sustituido, también están incluidos aquellos compuestos en los que el titanio está sustituido al menos parcialmente por metales de transición, como Al, Ga, In, Sc, V, Cr, Mn, Co, Fe, Y, La – Lu. En este caso, bajo la denominación La – Lu se entienden los elementos con el número ordinal 57 a 71. Además, también están incluidos aquellos compuestos en los que el fosfato está sustituido parcialmente por silicato. Las sustituciones citadas
30 anteriormente se pueden presentar de manera alternativa, o también acumulativa.

El material según la invención presenta la propiedad ventajosa de poderse comprimir de manera sencilla y sin una sinterización apoyada por presión para dar un componente de alta densidad.

35 El procedimiento según la invención se basa en un procedimiento de sol-gel conocido en sí, en el que, en primer lugar a partir de iones de litio, titanio, y en caso dado otros, en una disolución acuosa se pone a disposición un sol que se transforma en un gel mediante adición de iones fosfato.

40 Un sol es un caso especial de un coloide. Se entiende por un coloide partículas o gotitas que se presentan finamente distribuidas en un medio de dispersión sólido, líquido o gaseoso. En este caso, el tamaño de las partículas, o bien gotitas individuales, se sitúa típicamente en el intervalo de nanómetros o micrómetros. Se entiende por un sol un sistema monofásico en el que un primer componente forma un retículo esponjoso tridimensional, cuyos poros están rellenos de otro componente, en especial de un disolvente. Un sol se puede transformar en un gel mediante condensación, y de nuevo en un sol por su parte mediante hidrólisis.

45 En el ámbito de esta invención, se entiende por un sol una disolución polimérica que se puede transformar en un cuerpo sólido viscoelástico (gel) en el ámbito de una transformación de fases continua. En un gel se presenta un retículo tridimensional a partir de un primer componente, que forma un retículo tridimensional en un disolvente, bajo absorción del mismo, en la síntesis, o en el que un retículo ya presente se hincha mediante absorción de un disolvente. Un gel está caracterizado por que el retículo mantiene su configuración externa y posee propiedades elásticas.

El polvo producido según la invención presenta una composición con la siguiente fórmula general $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_{3-y}(\text{SiO}_4)_y$ con $\text{M} = \text{Al, Ga, In, Sc, V, Cr, Mn, Co, Fe, Y, La-Lu}$, $0 \leq x \leq 0,5$, así como $0 \leq y \leq 0,5$.

Un compuesto basado en fosfato de litio-titanio (LTP), en el que el litio se presenta parcialmente sustituido por M, se abrevia también con LMTP a continuación.

Un compuesto basado en fosfato de litio-titanio (LTP), en el que el fosfato se presenta parcialmente sustituido por silicato, se abrevia también con LTPS a continuación.

- 5 Un compuesto basado en LTP, en el que tanto el litio está parcialmente sustituido por M como también el fosfato está parcialmente sustituido por silicato, se abrevia también con LMTPS a continuación.

10 Según la invención, en el procedimiento para la producción de polvo de LTP, LMTP, LTPS, o bien LMTPS, se pueden emplear materiales de partida económicos, y el propio procedimiento se puede realizar con aparatos de laboratorio sencillos. El procedimiento también se puede aumentar en escala fácilmente de la escala de laboratorio con un rendimiento, a modo de ejemplo, de 10 g a 1000 g, para aplicaciones industriales con un rendimiento de varias toneladas.

Como material de partida se dispone una disolución ácida acuosa. Según la invención, como primer paso de procedimiento se pone a disposición una disolución estable de TiO^{2+} .

- 15 Ya que, como es sabido, TiO^{2+} forma preferentemente cadenas largas de $(TiO)_n^{2n+}$, y los propios hidróxidos-óxidos de titanio complejos precipitan bajo condiciones extremadamente ácidas, la producción de una disolución relativamente estable no es sencilla.

La presente invención soluciona este problema poniéndose a disposición una disolución estable de TiO^{2+} en un primer paso de procedimiento esencial. A tal efecto, en primer lugar se añade isopropóxido de titanio (IV) a una cantidad suficiente de agua. Inmediatamente se forman precipitados de hidróxido-óxido de titanio ($TiO_2 \cdot nH_2O$) en isopropanol.

- 20 Los precipitados frescos se pueden disolver de nuevo muy fácilmente con ácido nítrico. Se denominan frescos aquellos precipitados que están expuestos al aire solo durante un tiempo breve, es decir, solo durante pocas horas.

25 En el ámbito de la invención se ha mostrado que la nueva disolución de precipitados de hidróxido-óxido de titanio a temperatura ambiente se consigue solo durante un tiempo breve. Se ha mostrado que al poco tiempo se forman de nuevo precipitados de hidróxido-óxido de titanio, que ya no se pueden disolver mediante el ácido nítrico presente. Esto significa que los sedimentos, tanto ya disueltos nuevamente como también precipitados de nuevo, ya no se pueden disolver, y que un primer sedimento (fresco) ya no se puede disolver de nuevo regularmente, como se explica en el párrafo anterior.

En este caso, el proceso de precipitación se desarrolla continuamente, de modo que también para un especialista es difícil determinar un momento exacto en el que se produce un sol a partir de la disolución.

- 30 En la presente invención, la disolución de los precipitados frescos de hidróxido-óxido de titanio en ácido nítrico se realiza a bajas temperaturas entre 0 y 10°C, ventajosamente entre 0 y 8°C, según la invención. El valor de pH se sitúa aquí en el intervalo de 0 a 1. En este caso, el proceso de transformación de la precipitación de hidróxido-óxido de titanio se puede prolongar a un intervalo de tiempo regularmente de 10 a 20 días.

35 Durante este tiempo, es decir, mientras se presente la disolución de nitrato de TiO^{2+} , se añade un ácido policarboxílico, a modo de ejemplo ácido cítrico. En este estado se forma entonces un sistema acuoso estable, que se puede conservar también a temperatura ambiente sin modificaciones adicionales durante un tiempo más largo, es decir, más de 20 días. Entre otras cosas, se ha demostrado que una adición del doble de moles de ácido cítrico respecto a moles de TiO^{2+} es completamente suficiente para obtener el efecto citado anteriormente. A modo de ejemplo, además de ácido cítrico también son apropiados otros ácidos policarboxílicos con al menos dos ácidos carboxílicos, como ácido oxálico, 40 ácido fumárico, o también ácido tartárico.

A base de esta disolución de nitrato de TiO^{2+} estable según la invención, según se deba obtener fosfato de litio-titanio puro o sustituido, se pueden efectuar las adiciones de cantidades de sales correspondientes para una estequiometría en litio y M deseada.

- 45 El litio y los metales de transición M se pueden añadir al sistema acuoso como nitratos, acetatos o carbonatos. Además, también se pueden disolver previamente óxidos de Li o M apropiados en ácido nítrico. En principio se puede emplear cualquier sal soluble o cualquier ácido de los elementos deseados (Li, Al, Ga, In, Sc, V, Cr, Mn, Co, Fe, Y, La-Lu), siempre que éstos se puedan sustituir mediante un proceso de calcinación posterior y no dejen impurezas en el sistema acuoso.

Para la formación de grupos fosfato se añaden generalmente ácido fosfórico y/o dihidrogenofosfato amónico.

Se ha demostrado que, en el caso de adición de ácido fosfórico y/o de dihidrogenofosfato amónico, la adición previa de ácido cítrico también es adecuada si la disolución de nitrato de TiO^{2+} recién formada se elabora adicionalmente de inmediato. En caso contrario, sin la adición de ácido cítrico se producirían precipitados espontáneos en la disolución de nitrato de TiO^{2+} . Además, en el sol se formarían partículas mayores, que ya no presentan posteriormente las propiedades deseadas.

Para una sustitución parcial de los grupos fosfatos, a modo de ejemplo entra en consideración la adición de silicatos u orto-silicatos solubles, o alquiléster de ácido orto-silícico en cantidad correspondiente. No obstante, esta adición se efectúa siempre antes de la adición de ácido fosfórico y/o dihidrogenofosfato amónico.

Una ventaja especial de este procedimiento según la invención es el empleo múltiple en materiales de partida apropiados. A modo de ejemplo, en el documento US 6,475,677 B1 se dan a conocer explícitamente $NH_4H_2PO_4$, $Al(PO_3)_3$, $LiCO_3$, SiO_2 y TiO_2 como materiales de partida. En el documento US 20120295168 A1 se debe emplear obligatoriamente TiO_2 en la modificación de anatasa, $LiOH$, $Al(OH)_3$, así como ácido orto-fosfórico.

En la presente invención – tan pronto como se ha producido la disolución de TiO_2^{2+} -, de modo análogo se pueden emplear ventajosamente todas las sales solubles o ácidos de los elementos Li, Al, Ga, In, Sc, V, Cr, Mn, Co, Fe, Y y La - Lu en forma de, a modo de ejemplo, nitratos, acetatos, carbonatos o también hidróxidos. Además se pueden emplear ácidos orto-silícicos, silicato de tetraetilo (TEOS) u otras fuentes de silicio orgánicas, así como $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, o también H_3PO_4 .

Los compuestos empleados debían ser solubles y presentar regularmente solo la composición correspondiente, es decir, no presentar impurezas a ser posible.

Se debe considerar la adición de ácido fosfórico, o bien de dihidrogenofosfato amónico, como última adición al sistema acuoso que comprende el TiO^{2+} , las sales (iones) de litio y de M, así como opcionalmente el silicato, o bien el ácido orto silícico y/o el alquiléster de ácido ortosilícico.

La adición de ácido fosfórico, o bien de dihidrogenofosfato amónico, tiene lugar a bajas temperaturas entre 0 y 10°C, ventajosamente entre 0 y 5°C. Incluso a 0°C, debido a las sales disueltas, no se produciría una formación de hielo. Ya que el fosfato de titanio, que se forma posiblemente, tiene en principio una tendencia muy fuerte a la precipitación, mediante el cumplimiento de las bajas temperaturas citadas anteriormente se puede evitar de modo ventajoso, o al menos limitar en gran medida esta tendencia a la precipitación.

Tan pronto como el ácido fosfórico o el dihidrogenofosfato amónico se añaden al sistema acuoso y se mezclan con éste, se forma inmediatamente un sol homogéneo. Este proceso transcurre regularmente en el intervalo de pocos segundos, a modo de ejemplo en el intervalo de 2 segundos.

El mezclado de los componentes de LTP puros o sustituidos se efectúa en la disolución en la escala nanométrica, lo que tiene un efecto positivo sobre la pureza de fase del polvo a producir. Además, la baja temperatura impide regularmente el crecimiento de partículas dentro del sol. Por el contrario, tamaños de partícula reducidos conducen también a tamaños de partícula reducidos durante la producción de polvo, lo que es a su vez ventajoso para un proceso de sinterización subsiguiente.

El sol formado del modo citado anteriormente no es estable a largo plazo por regla general. Tras un cierto tiempo, el sol se transforma continuamente en un gel homogéneo. En este caso, la transformación se efectúa según temperatura en el intervalo de minutos, a modo de ejemplo en un intervalo de 30 minutos hasta una hora. A temperatura ambiente, la transformación en gel se efectúa más rápidamente en el intervalo de minutos, a bajas temperaturas de alrededor de 0°C de modo correspondientemente más lento, es decir, hasta una hora. En el documento DE 102012103409 B3 se describe asimismo un gel que se forma espontáneamente, que se obtiene tan pronto como se añade una disolución de dihidrogenofosfato amónico ($NH_4H_2PO_4$) a la mezcla acuosa de nitrato de aluminio ($Al(NO_3)_3$), acetato de litio ($LiCH_3OO$) e isopropóxido de titanio (IV) ($Ti(OCH_2)CH_3)_4$. Sin embargo, se sospecha que, en el caso de la mezcla acuosa de nitrato de aluminio ($Al(NO_3)_3$), acetato de litio ($LiCH_3OO$) e isopropóxido de titanio (IV) ($Ti(OCH_2)(CH_3)_2)_4$, no se trata de un sol en el sentido de esta invención, ya que este paso de procedimiento de gelificación subsiguiente no se pudo reproducir hasta el momento.

La pureza de fase no presente, descrita en el documento DE 102012103409 B3, sugiere que la mezcla acuosa de materiales de partida no se presenta como disolución pura ni como sol, sino que contiene ya probablemente precipitados mayores. Esto explicaría también por qué para una compresión del polvo obtenido se requiere un proceso

de sinterización apoyado por presión, que se requiere habitualmente solo en el caso de presencia de partículas mayores.

5 Mientras que, según la invención, el polvo de fosfato de litio-titanio puro o sustituido se prensa ventajosamente a temperatura ambiente (por ejemplo con 100 MPa) y a continuación se sinteriza sin presión, en el documento DE 102012103409 B3, el polvo se prensa a temperaturas de alrededor de 900°C y se sinteriza a continuación. No obstante, para la compresión a temperaturas elevadas, a tal efecto se deben poner a disposición dispositivos desfavorablemente costosos.

10 Según la invención, el gel homogéneo obtenido se seca a continuación durante algunas horas, antes de sinterizarse previamente. A modo de ejemplo, el gel homogéneo se puede secar previamente durante algunas horas, en primer lugar a menores temperaturas por debajo de 100°C, y secar por completo a continuación durante horas adicionales a temperaturas por encima de 100°C.

A esto sigue un paso de presinterización a temperaturas de alrededor de 600°C, en el que se obtiene el polvo de fosfato de litio-titanio puro o sustituido deseado.

15 A temperaturas de aproximadamente 600°C se puede partir de que la proporción principal de componentes orgánicos se evapora a partir del gel previamente desecado. En el ámbito de la invención, se entiende por el gel desecado el polvo con proporciones de componentes orgánicos y componentes amorfos, inorgánicos. Sin embargo, el polvo obtenido de este modo no es aún de fase pura regularmente. Además, se pueden observar en parte aglomeraciones mayores. Por este motivo, antes del verdadero proceso de sinterización, para la compresión del material se propone un proceso de molturación, a modo de ejemplo con un molino de bolas y bolas cerámicas, para romper las
20 aglomeraciones presentes, evaporar restos adheridos de componentes orgánicos y también hacer sinterizable el polvo presinterizado de manera garantizada.

El polvo presinterizado muestra una coloración gris blanquecina, y tras el paso de molturación presenta un tamaño de partícula entre 50 y 100 nm. El tamaño de partícula se refiere en este caso a polvo no aglomerado.

25 En el ámbito de la invención, a continuación se propone un paso de compresión simple para el polvo presinterizado, y en caso dado molturado. A tal efecto, en primer lugar el polvo se prensa ventajosamente a temperatura ambiente, y a continuación se sinteriza a temperaturas elevadas durante algunas horas. Para el prensado del polvo es apropiada en especial una prensa uniaxial. Como presión de contacto han demostrado ser adecuadas presiones entre 50 y 200 MPa, en especial presiones alrededor de 100 MPa.

30 A continuación, el paso de sinterización siguiente se puede efectuar a temperaturas entre 820 y 1050°C, ventajosamente entre 870 y 920°C. La sinterización se debía efectuar algunas horas, ventajosamente durante un intervalo de tiempo de al menos 5 horas. En este caso, los tiempos citados anteriormente se refieren al tiempo de permanencia a la máxima temperatura ajustada, y en ese sentido no consideran las fases de calefacción y enfriamiento requeridas. Como tasa de calefacción y enfriamiento se pueden indicar valores típicamente de 3 a 15 K/min. Durante la sinterización no está prevista regularmente una alimentación de presión.

35 Una comprobación del polvo sinterizado, o también del aglomerado compactado por medio de difracción de rayos X (XRD), ha dado por resultado que en las muestras de material de fosfato de litio-titanio puro o sustituido producido según la invención no se pueda detectar una fase ajena. El difractograma de polvo no mostraba ningún tipo de reflejos para fases ajenas, como por ejemplo AlPO_4 o TiP_2O_7 , como se mencionan en el documento DE 10 2012 103 409 B3.

40 La densidad de las muestras producidas según la invención no alcanzaba más de 99 % de la densidad teórica. Tal procedimiento, con el que se pueden producir materiales de LTP, LMTP, LTPS o LMTPS con una densidad tan elevada a través de un paso de compresión y sinterización simple, no es conocido hasta la fecha.

Estas altas densidades de los materiales producidos según la invención provocan una muy buena conductividad de iones de litio en el intervalo de 1×10^{-4} a 1×10^{-3} S/cm. De modo ventajoso, el material de fosfato de litio-titanio sinterizado puro o sustituido se puede emplear directamente como electrolito sólido en una batería de litio.

45 La conductividad iónica se determinó mediante espectroscopía de impedancia electroquímica del correspondiente aglomerado. Los resultados se representan en la Figura 4.

No obstante, además del paso de compresión citado anteriormente, también se pueden producir componentes densos basados en LTP a partir del polvo presinterizado directamente por medio de colado de láminas, o aplicar capas densas basadas en LTP sobre otros sustratos por medio de serigrafía.

En resumen se puede señalar que la presente invención pone a disposición un material de fase pura y fácil de sinterizar a base de fosfatos de litio-titanio, que presenta la composición $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_{3-y}(\text{SiO}_4)_y$ con $\text{M} = \text{Al, Ga, In, Sc, V, Cr, Mn, Co, Fe, Y, La-Lu}$ con $0 < x \leq 0,5$ y $0 \leq y \leq 0,5$, y muestra en forma comprimida una muy buena conductividad de iones de litio en el intervalo de 1×10^{-4} bis 1×10^{-3} S/cm a temperatura ambiente. La invención da a conocer además un procedimiento de producción sencillo y económico para estos materiales de fosfato de litio-titanio puros, o también sustituidos, que se pueden emplear preferentemente como electrolitos sólidos.

Parte de descripción especial

A continuación se explica la invención más detalladamente por medio de algunas figuras y ejemplos de realización seleccionados.

10 Composiciones preferentes para el material producido según la invención que comprenden $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_{3-y}(\text{SiO}_4)_y$ con $\text{M} = \text{Al, Ga, In, Sc, V, Cr, Mn, Co, Fe, Y, La - Lu}$ con $0 \leq x \leq 0,5$ y $0 \leq y \leq 0,5$ incluyen, pero no están limitadas a: $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1,4}\text{Y}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1,3}\text{La}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_2\text{Sc}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_{2,5}(\text{SiO}_4)_{0,5}$ o también $\text{Li}_{1,8}\text{Al}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_{2,6}(\text{SiO}_4)_{0,4}$.

15 Se supone que un especialista en la materia considera incluidos también otros compuestos con la fórmula general $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ y una estructura NASICON ordenada dentro del alcance de la invención.

Muestran:

- La Figura 1: esquema del procedimiento de producción según la invención para polvo de LMTPS, que se puede emplear análogamente también para los polvos de LTP puros.
- 20 La Figura 2: distribución de tamaños de partícula del polvo de $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ presinterizado según un paso de molturación en un molino de bolas, como se describe en el texto.
- La Figura 3: difractograma de rayos X del polvo de $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ producido según la invención tras el paso de compresión.
- La Figura 4: espectro de impedancia para la medición a 20°C del comprimido de $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ sinterizado producido según la invención.
- 25 La Figura 5: dependencia de la temperatura de la conductividad iónica del comprimido de $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ sinterizado producido según la invención (aglomerado).

La escala de producción indicada a continuación depende en gran medida de la maquinaria empleada para el paso de secado y sinterización. A escala de laboratorio, en la que se ponen a disposición habitualmente hornos de laboratorio y hornos de sinterización, en general son posibles cantidades de producción de algunos kg. No obstante, a gran escala, de este modo también se pueden generar fácilmente polvos de LMTPS en toneladas.

Ejemplo de realización 1: producción de 1 kg de polvo de $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$

Los productos químicos empleados tenían un grado de pureza de al menos 99 %. Para la producción de polvo de $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$, en primer lugar se añadieron 1120 g de isopropóxido de titanio $[\text{Ti}(\text{IV})(\text{OCH}_2(\text{CH}_3)_2)_4]$ lentamente y bajo agitación a un vaso de precipitados con 7 litros de agua desionizada. Inmediatamente se formaron precipitados de hidróxido-óxido de titanio. Los precipitados se filtraron minuciosamente y se lavaron. El precipitado lavado se trasladó a un vaso de precipitados vacío y se completó con 3 litros de agua desionizada. El vaso de precipitados con la disolución acuosa de precipitación se enfrió en un baño de hielo, que comprendía una mezcla de hielo-agua, y en caso dado sal común, bajo agitación constante a temperaturas por debajo de 5°C.

40 En otro vaso de precipitados se enfriaron 670 ml de ácido nítrico (al 65 % en peso) igualmente a temperaturas por debajo de 5°C. El enfriamiento se efectuó con ayuda de una nevera. El ácido nítrico enfriado se añadió lentamente a la disolución aún enfriada con los precipitados de hidróxido-óxido de titanio. El calor producido regularmente en esta reacción se disipó a través del baño de hielo. La velocidad con la que se añadió el ácido nítrico se midió de modo que la temperatura de la disolución con los precipitados de hidróxido-óxido de titanio no sobrepasara 10°C. El sistema acuoso obtenido de este modo se conservó en una nevera a 0°C durante 3 días. En este caso se formó la disolución acuosa de nitrato de TiO^{2+} . Mediante adición de 1720 g de ácido cítrico monohidrato se pudo estabilizar la disolución.

5 Se pesaron 271,7 g de nitrato de litio (LiNO_3) y 492,7 g de nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) y se trasladaron bajo agitación a la disolución que contenía titanio. La disolución resultante se enfrió de nuevo a temperaturas por debajo de 5°C en un baño de hielo. A tal efecto se añadieron entonces bajo agitación 906,6 g de dihidrogenofosfato amónico ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), formándose espontáneamente un sol. Se continuó la agitación durante 30 minutos más. A continuación se calentó el sol lentamente a temperatura ambiente. Después de aproximadamente 1 hora había concluido la transformación continua en un gel.

El gel obtenido de este modo se secó previamente en primer lugar durante 12 horas a 60°C , y a continuación de nuevo durante 24 horas a 120°C . El gel desecado se sinterizó previamente durante 3 horas a 600°C . En este caso se obtuvo un polvo gris-blanco. El polvo se molturó en un molino de bolas con bolas cerámicas durante 48 horas.

10 En la Figura 2 se representa la distribución de tamaños de partícula de este polvo molturado. El polvo presenta una distribución de tamaños de partícula casi perfecta, con $d_{90} < 0,15 \mu\text{m}$, $d_{50} < 0,097 \mu\text{m}$ y $d_{10} < 0,066 \mu\text{m}$.

Ejemplo de realización 2: producción de aglomerados densos de $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$

15 Se añadió 1 g de polvo presinterizado del Ejemplo de realización 1 a un casquillo de presión cilíndrico con un diámetro de 13 mm, y se prensó bajo una fuerza de prensado uniaxial de 100 MPa a temperatura ambiente. Los aglomerados producidos de este modo se sinterizaron durante 5 horas a 880°C . La presión se refiere solo al prensado del polvo para la conformación, durante la sinterización no se aplica presión.

20 Tras la sinterización se obtuvieron aglomerados blancos puros, que presentaban una densidad de más de 99 % de la densidad teórica. El difractograma de estos aglomerados, que se registró con un difractorómetro de rayos X Siemens D4, bajo empleo de la longitud de onda de $\text{Cu K}\alpha$, no muestra fases ajenas dentro de las muestras sinterizadas, como se desprende de la Figura 3.

Ejemplo de realización 3: mediciones de conductividad en los aglomerados de $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$

25 Los aglomerados densos de $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ según el Ejemplo de realización 2 se vaporizaron con oro en ambos lados. Las propiedades dieléctricas de los aglomerados se registraron a temperaturas entre -30°C y $+40^\circ\text{C}$ con un analizador de respuesta de frecuencia comercial (Biologic VMP-300) con un intervalo de frecuencia AC de 1 MHz a 1 Hz. En la Figura 4 se representa el correspondiente espectro de impedancia para la medición a 20°C .

Para estos aglomerados densos de $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$, que se generaron según el Ejemplo de realización 2, resultó una conductividad total de $4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ a 20°C . A tal efecto, véase también la Figura 5.

Ejemplo de realización 4: producción de 20 g de polvo de $\text{Li}_2\text{Sc}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_{2,5}(\text{SiO}_4)_{0,5}$

30 Para la producción de polvo de $\text{Li}_2\text{Sc}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_{2,5}(\text{SiO}_4)_{0,5}$ se añadieron 21,77 g de isopropóxido de titanio lentamente y bajo agitación a un vaso de precipitados con 100 ml de agua desionizada. Inmediatamente se formaron precipitados de hidróxido-óxido de titanio. Los precipitados se filtraron minuciosamente y se lavaron. Los precipitados lavados se trasladaron a un vaso de precipitados vacío y se completaron con 60 ml de agua desionizada. El vaso de precipitados con la disolución acuosa de precipitados se enfrió en un baño de hielo, que comprendía una mezcla de hielo-agua, y en caso dado sal común, bajo agitación constante a temperaturas por debajo de 5°C .

35 En otro vaso de precipitados se enfriaron 14 ml de ácido nítrico (al 65 % en peso) en una nevera, igualmente a temperaturas por debajo de 5°C . El ácido nítrico enfriado se añadió lentamente a la disolución aún enfriada con los precipitados de hidróxido-óxido de titanio. El calor producido regularmente en esta reacción se disipó a través del baño de hielo. La velocidad con la que se añadió el ácido nítrico se midió de modo que la temperatura de la disolución con los precipitados de hidróxido-óxido de titanio no sobrepasara 10°C . El sistema acuoso obtenido de este modo se conservó en una nevera a 0°C durante 3 días. En este caso se formó la disolución acuosa de nitrato de TiO^{2+} . Mediante adición de 35 g de ácido cítrico monohidrato se estabilizó la disolución.

Se pesaron 1,685 g de Sc_2O_3 y se disolvieron en 20 ml de ácido nítrico 5M. Esta disolución se trasladó bajo agitación a la disolución que contenía titanio junto con 7,043 g de LiNO_3 .

45 Se mezclaron 5,320 g de ortosilicato de tetraetilo con 25 ml de ácido nítrico 5M, y el sol resultante se mezcló con la disolución que contenía titanio con los iones de Sc y Li citada anteriormente. El sol se enfrió a temperaturas por debajo de 5°C en baño de hielo.

A tal efecto se añadieron entonces bajo agitación 14,69 g de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Se continuó la agitación durante 30 minutos más. A continuación se calentó el sol lentamente a temperatura ambiente. Después de aproximadamente 30 minutos había concluido la transformación continua en un gel.

- 5 El gel obtenido de este modo se secó previamente en primer lugar durante 12 horas a 60°C , y a continuación de nuevo durante 24 horas a 120°C . El polvo desecado se sinterizó previamente durante 3 horas a 600°C . En este caso se obtuvo un polvo gris-blanco. El polvo que comprendía $\text{Li}_2\text{Sc}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_{2,5}(\text{SiO}_4)_{0,5}$ se molturó en un molino de bolas con bolas cerámicas durante 48 horas, y se pudo comprimir análogamente al Ejemplo de realización 2 para dar aglomerados densos.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la producción de fosfatos de litio-titanio puros y/o sustituidos con la composición general $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3\text{-y}(\text{SiO}_4)_y$, con $\text{M} = \text{Al, Ga, In, Sc, V, Cr, Mn, Co, Fe, Y, La - Lu}$ y $0 \leq x \leq 0,5$ y $0 \leq y \leq 0,5$, efectuándose la producción a través de un procedimiento de sol-gel, en el que, a partir de las sustancias de partida, en primer lugar se genera un sol, se transforma éste en un gel, y se obtiene un polvo correspondiente, que comprende el fosfato de litio-titanio puro o sustituido, mediante presinterización, caracterizado por que en un paso parcial del procedimiento de producción
- 5
- se añade isopropóxido de titanio (IV) a agua, formándose precipitados de hidróxido-óxido de titanio,
 - se enfría el sistema a temperaturas por debajo de 10°C ,
- 10
- se disuelven de nuevo los precipitados mediante adición de ácido nítrico, formándose una disolución acuosa de nitrato de TiO^{2+} ,
 - a continuación se añade un ácido policarboxílico a la disolución acuosa de nitrato de TiO^{2+} , mediante lo cual se forma una disolución acuosa estable de nitrato de TiO^{2+} también a temperatura ambiente, y
- 15
- a continuación se añaden iones fosfato a la disolución acuosa estable de nitrato de TiO^{2+} para la formación del gel.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se añade ácido cítrico, ácido fumárico o ácido tartárico a la disolución acuosa de nitrato de TiO^{2+} .
- 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que
- 20
- se pone a disposición una disolución acuosa de sales de litio, y según sustitución sales de M con $\text{M} = \text{Al, Ga, In, Sc, V, Cr, Mn, Co, Fe, Y, La - Lu}$,
 - correspondientemente a la estequiometría deseada se mezcla una disolución acuosa de sales de Li y M con la disolución acuosa de nitrato de TiO^{2+} ,
 - se enfría esta mezcla acuosa a temperaturas por debajo de 10°C , antes de añadir a ésta una sal de fosfato, mediante lo cual se forma el sol.
- 25
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se emplea litio en forma de nitrato de litio, acetato de litio, carbonato de litio o hidróxido de litio.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que las sales de M se emplean en forma de nitratos, acetatos, carbonatos o hidróxidos.
- 30
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se añade ácido fosfórico y/o $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ como sal de fosfato.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que se añade al sistema acuoso un silicato soluble, un orto-silicato o un alquiléster de ácido-ortosilícico, antes de la adición de la sal de fosfato.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la transformación del sol en un gel se efectúa continuamente mediante calentamiento del sol a temperatura ambiente.
- 35
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el fosfato de litio-titanio puro y/o sustituido se comprime a temperatura ambiente a presiones entre 50 y 200 MPa, y a continuación se sinteriza sin presión a temperaturas entre 820 y 1050°C .

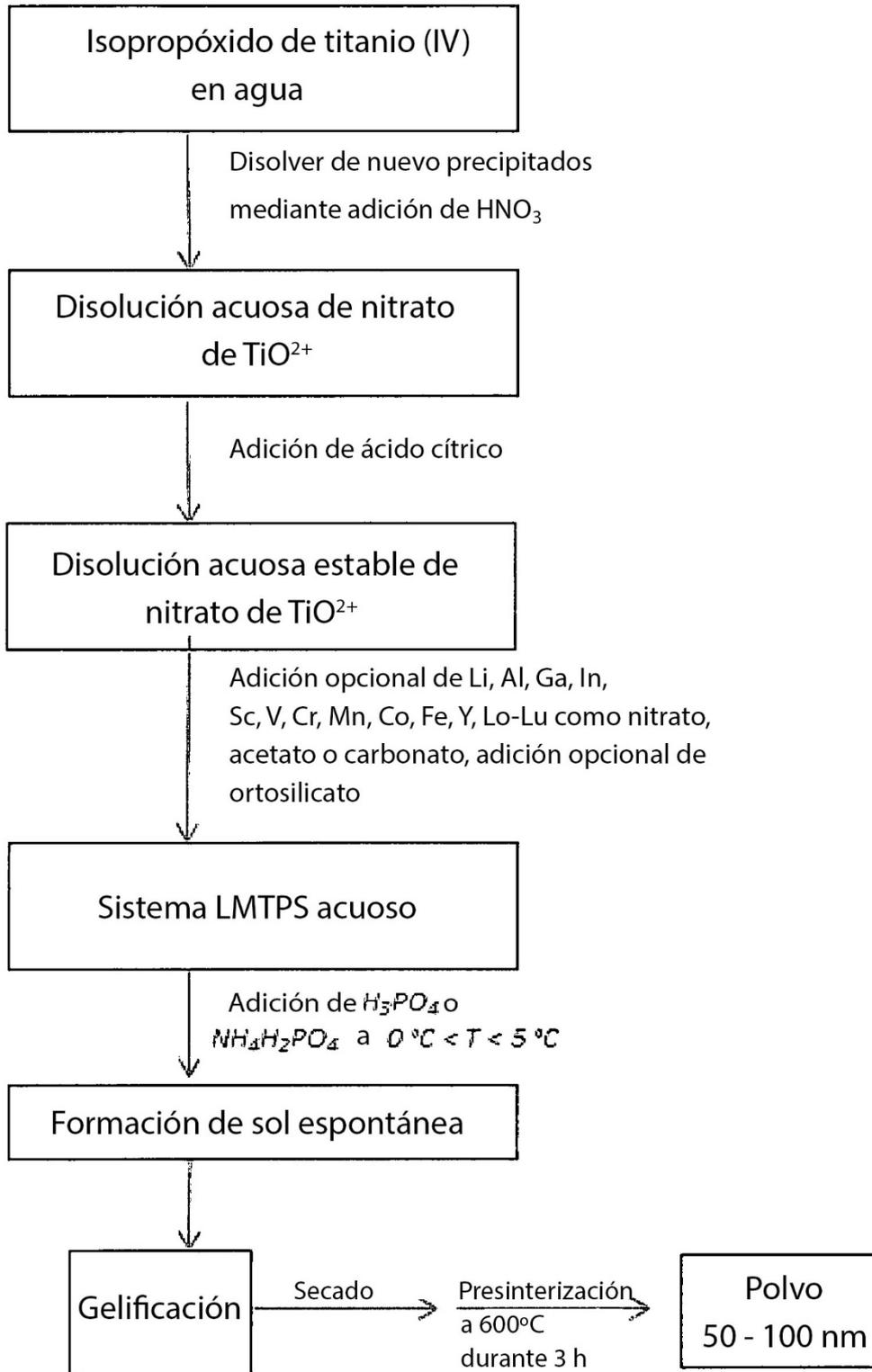


Figura 1

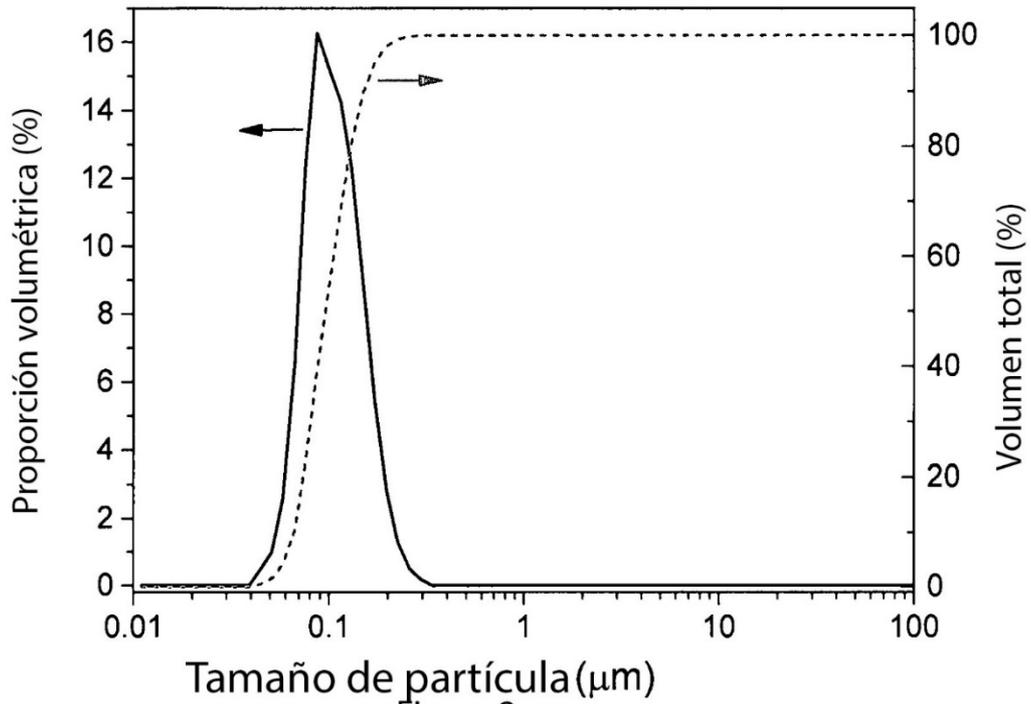


Figura 2

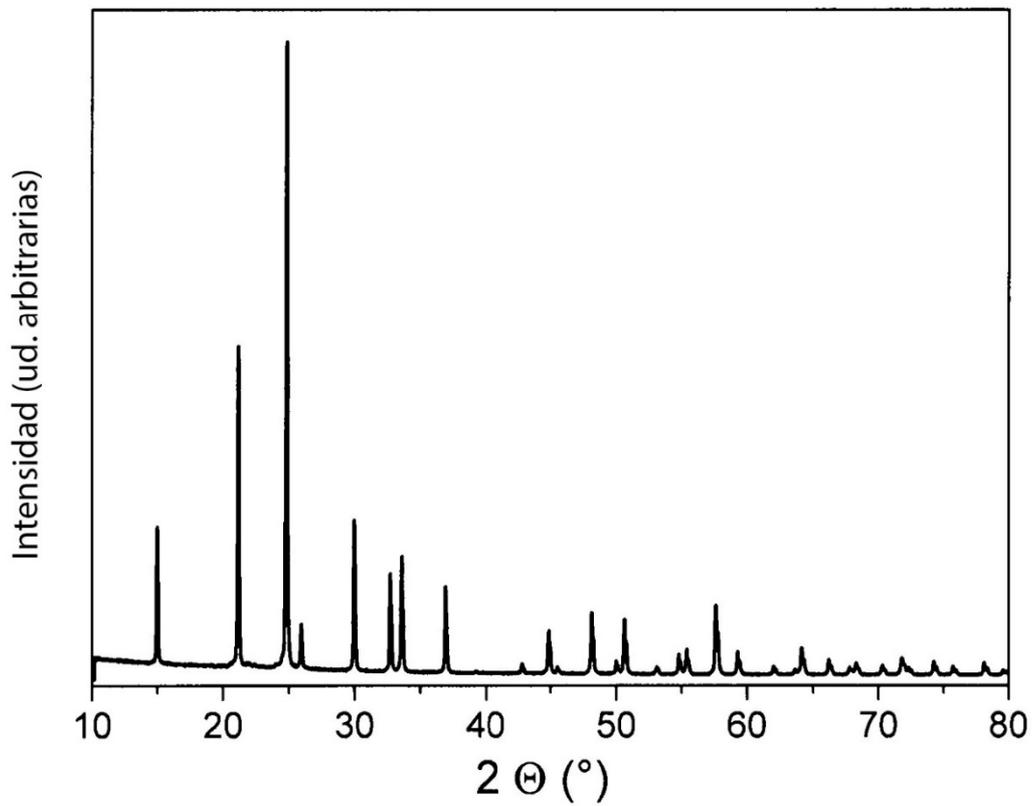


Figura 3

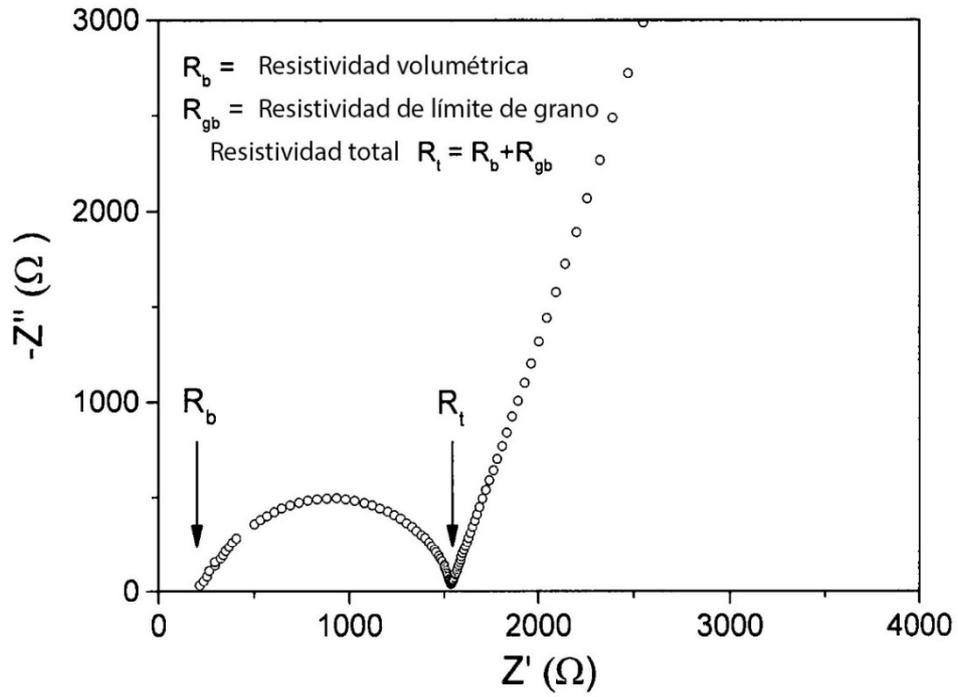


Figura 4

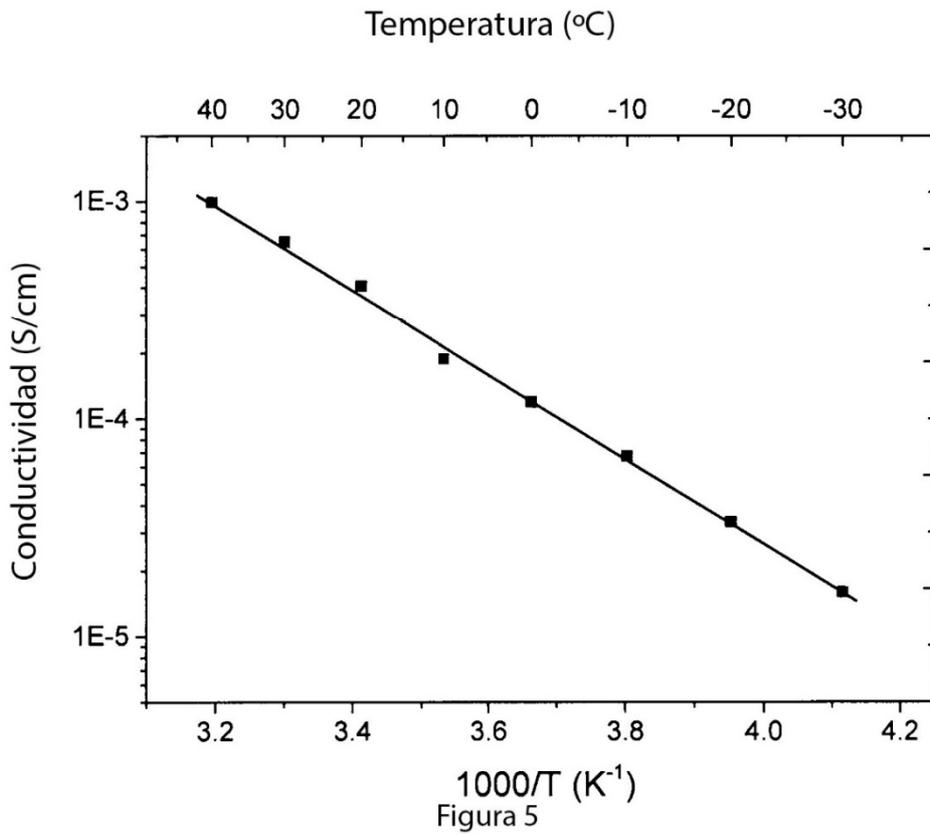


Figura 5