

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 415 110**

51 Int. Cl.:

**C07C 51/41** (2006.01)

**H01M 4/58** (2010.01)

**C07C 69/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2010 E 10380053 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2013 EP 2375479**

54 Título: **Un material compuesto para un electrodo negativo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.07.2013**

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA (100.0%)**  
**Avda. Medina Azahara 5**  
**14071 Córdoba, ES**

72 Inventor/es:

**TIRADO COELLO, JOSÉ;**  
**LAVELA CABELLO, PEDRO;**  
**PÉREZ VICENTE, CARLOS;**  
**ALCÁNTARA ROMÁN, RICARDO;**  
**LEÓN MOHEDANO, BERNARDO y**  
**ARAGÓN ALGARRA, MARÍA JOSÉ**

74 Agente/Representante:

**MORGADES MANONELLES, Juan Antonio**

**ES 2 415 110 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

Un material compuesto para un electrodo negativo.

5 La invención se refiere a pilas recargables de litio. Más concretamente, la invención se refiere a un material de bajo voltaje para el electrodo negativo de las pilas recargables secundarias, en las que el material activo se basa en un malonato de un metal de transición.

10 Los materiales del electrodo negativo para pilas recargables de litio generalmente se seleccionan de materiales de carbono y materiales compuestos basados en estaño. En la bibliografía se encuentran estudios recientes sobre electrodos basados en silicio y electrodos de óxidos de conversión, en los que se han indicado elevadas capacidades. Algunos de los principales inconvenientes de estos materiales para electrodos potencialmente aplicables son elevadas capacidades irreversibles y rendimientos de velocidad moderados.

15 En cuanto a los supercondensadores, el rendimiento de velocidad se puede mejorar usando materiales tipo materiales mixtos faradáicos y pseudocapacitivos. La síntesis y las características pseudocapacitivas de películas finas de dióxido de titanio con una estructura de anatasa se han descrito recientemente en J. Am. Chem. Soc., 2009, **131**, 1802. En este estudio se sugirió que tanto una morfología mesoporosa como el uso de nanocristales como los bloques de construcción básicos contribuyen al desarrollo de las propiedades pseudo/super-capacitivas del óxido de metal. Sin embargo, las densidades de energía se ven perjudicadas por el uso de películas finas.

20 En el documento Nature 407 (2000) 476 aparece información sobre electrodos hechos de nanopartículas de óxidos de metales de transición (MO, en la que M es Co, Ni, Cu o Fe) que muestran capacidades electroquímicas de  $700 \text{ mAh.g}^{-1}$  a C/5 mediante una reacción redox de desplazamiento. Sin embargo, la retención de capacidad es limitada y la capacidad adicional resultante de la formación reversible de una capa de polímero dificulta un rendimiento de alta velocidad adecuado.

25 Posteriormente, la solicitud internacional WO0171833A1 desvela que una celda de pila de litio recargable de bajo voltaje que comprende al menos un miembro de electrodo que comprende un calcogenuro de partículas finas de un metal de transición (típicamente un óxido de Co, Cu, Fe, Ni, Mn o Zn), puede proporcionar una celda de pila estable que tiene capacidades de más del doble en comparación con las de las celdas de pilas recargables anteriores. Sin embargo, la retención de capacidad es pobre y la capacidad adicional resultante de la formación reversible de una capa de polímero dificulta un rendimiento de alta velocidad adecuado.

30 La solicitud de patente US2009225498A1 describe un capacitor híbrido asimétrico con electrodos basado en óxidos metálicos. El óxido de litio se usa como un material activo del cátodo, y se usa un óxido metálico capaz de aceptar los iones de Li suministrados a través del electrolito como material activo del ánodo, de forma que los iones de Li del mismo participan en las reacciones electroquímicas en ambos electrodos. Como resultado, es posible minimizar la disminución de la conductividad iónica durante la carga/descarga. Puesto que se usa un óxido metálico que tiene una elevada capacitancia específica para formar ambos electrodos, es posible maximizar la densidad de energía y la densidad de potencia.

35 Por último, la solicitud de patente US2002102205A1 describe celdas electroquímicas recargables, tales como pilas de litio y sistemas pila/supercondensador híbridos asimétricos, que exhiben niveles de capacidad específica y estabilidad excepcionales durante muchos ciclos de recarga a alta velocidad, que comprenden un material de electrodo de intercalación que es una nanoestructura de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  con cero deformación sintetizada en un proceso de corta duración de recocido de una mezcla de los compuestos  $\text{TiO}_2$ , y el precursor de la fuente de Li a aproximadamente  $800^\circ\text{C}$  durante un periodo de aproximadamente 15-30 minutos, que no es básicamente mayor que el requerido para que se produzca la máxima reacción disponible entre los precursores, básicamente eliminando así el crecimiento de partículas de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  sintetizado de mayor tamaño que el de la nanoestructura. El proceso disminuye el orden de magnitud y el tiempo y energía necesarios para la síntesis del material activo de los electrodos y para la fabricación de dispositivos que usan celdas y proporciona tal material tipo nanoestructura, que permite ciclos de recarga repetidos de alta velocidad sin pérdida de la capacidad o eficiencia de la celda.

40 El objetivo de esta invención es proporcionar un material activo para el electrodo negativo para una pila de litio que produce una capacidad reversible total  $> 372 \text{ mAh.g}^{-1}$  en el intervalo de potencial de 0,0-3,0 V.

45 Otro objetivo de la invención es proporcionar un elevada capacidad de retención para muchos ciclos, y un rendimiento de alta velocidad mediante el uso combinado de propiedades de almacenamiento faradáicas y capacitivas. Esto se ha logrado mediante el uso directo de malonatos de metales de transición como material activo del electrodo.

50 Un primer objeto de la presente invención es, por tanto, un material compuesto para el electrodo negativo, que comprende un malonato de un metal de transición de fórmula general (I)  $\text{MC}_3\text{H}_2\text{O}_4$ , en la que M representa uno o más metales de transición, un ligante polimérico y un agente que proporciona conducción electrónica.

65

- La presencia de un metal(es) de transición se elige para permitir una reacción de conversión reversible que forma productos reducidos al estado metálico en una matriz de oxisal de litio. Las propiedades conductoras de las nanopartículas resultantes de los metales de transición y las propiedades aislantes de la matriz de oxisal de litio proporcionan una capacidad de almacenamiento de doble capa a los correspondientes electrodos.
- 5 Según la invención, M es preferiblemente uno o más metales de transición seleccionados del grupo constituido por Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn.
- Entre estos elementos dados para M, son especialmente preferibles Co y Fe.
- 10 Preferiblemente, la cantidad de malonato de fórmula (I) varía del 30 al 90 % en peso, respecto al peso total del material compuesto del electrodo negativo y, más preferiblemente, del 60 al 70 % en peso.
- 15 El agente ligante es preferiblemente un ligante polimérico que se puede seleccionar del grupo constituido por carboximetilcelulosa (CMC), fluoruro de polivinilideno (PVDF), politetrafluoroetileno (PTFE), monómero de etilenpropilendieno (EPDM) y mezclas de los mismos.
- 20 Preferiblemente, la cantidad de agente ligante varía del 1 al 30 % en peso respecto al peso total del material compuesto del electrodo negativo y, más preferiblemente, del 5 al 15 % en peso.
- El agente que proporciona conducción electrónica se puede seleccionar del grupo constituido por negro de carbón, grafito natural o sintético, coques y mezclas de los mismos.
- 25 Preferiblemente, la cantidad de agente que proporciona conducción electrónica varía del 10 al 50 % en peso respecto al peso total del material compuesto del electrodo negativo y, más preferiblemente, del 20 al 40 % en peso.
- Otro objeto de la presente invención es un electrodo negativo que comprende el material compuesto del electrodo negativo anteriormente descrito, siendo dicho material soportado por un colector de corriente.
- 30 El colector de corriente generalmente está en forma de una lámina tal como, por ejemplo, en forma de una lámina de cobre, níquel o acero. El uso de una lámina de cobre es especialmente preferible.
- Un objeto adicional de la invención es una pila de litio que comprende un electrodo positivo, un electrolito y un electrodo negativo, y en la que el ánodo es un electrodo negativo según la invención y tal como se ha definido anteriormente.
- 35 La batería de litio de la invención tiene una capacidad total de al menos 80 mAh.g<sup>-1</sup> en el primer ciclo en el intervalo de 2,5-5,2 V y una capacidad del electrodo negativo superior a 372 mAh.g<sup>-1</sup> en la región de bajo voltaje, con una retención de capacidad superior al 85% después de 40 ciclos.
- 40 El electrodo positivo está compuesto por un colector de corriente que soporta un material activo positivo, siendo capaz dicho material de introducir de forma reversible iones litio a un potencial mayor que el del material del electrodo negativo. El material del electrodo positivo generalmente está en forma de un material compuesto que comprende un material activo para un electrodo positivo, un ligante y un agente que proporciona conducción electrónica.
- 45 El ligante y el agente que proporciona conducción electrónica se pueden elegir entre los mencionados anteriormente para el electrodo negativo.
- Según una realización preferida de la presente invención, el material activo positivo se selecciona del grupo constituido por:
- 50 - óxidos de metales de transición - litio, en concreto óxidos en capas de metales de transición - litio de fórmula  $\text{LiM}^1\text{O}_2$ , en la que  $\text{M}^1$  es al menos un metal seleccionado de entre los metales de transición.  
 - fosfatos de metales de transición - litio;  
 - silicatos de metales de transición - litio.
- 55 Entre los óxidos en capas de metales de transición - litio de fórmula  $\text{LiM}^1\text{O}_2$  son especialmente preferibles aquellos en los que  $\text{M}^1$  se selecciona del grupo constituido por Mn, Fe, Co y Ni.
- El electrolito es bien un electrolito sólido (polimérico o vítreo) o bien un separador impregnado con un electrolito líquido.
- 60 El electrolito es una sal de litio en disolución en un disolvente.
- Según una realización preferida de la presente invención, se elige preferiblemente la sal de litio  $\text{LiPF}_6$ .
- 65 El disolvente para el electrolito puede ser un disolvente líquido que comprenda uno o varios compuestos polares apróticos, seleccionados del grupo constituido por carbonatos lineales o cíclicos, éteres lineales o cíclicos, ésteres lineales o cíclicos, sulfamidas y nitrilos.

Según una realización preferida de la presente invención, el disolvente es una mezcla de dos carbonatos seleccionados del grupo constituido por carbonato de etileno, carbonato de propileno, dimetilcarbonato, dietilcarbonato y metiletilcarbonato. Es especialmente preferible una mezcla de carbonato de etileno y dietilcarbonato.

5 El disolvente para el electrolito también puede ser un polímero solvatante. Como ejemplos de polímeros solvatante, se pueden mencionar polímeros poliéter basados en poli(óxido de etileno) que tengan una estructura lineal, en bloques o ramificada tipo peine, opcionalmente reticulados; copolímeros que contienen óxido de etileno, óxido de propileno o un resto alilglicidiléter; polifosfacenos, redes de polietilenglicol reticuladas con isocianatos; y copolímeros de óxido de etileno y epiclorhidrina tales como los descritos en el documento FR-9712952.

10

Además del polímero solvatante, el disolvente para el electrolito puede comprender además un polímero polar no solvatante, que comprenda unidades que contiene al menos un heteroátomo seleccionado del grupo constituido por azufre, oxígeno, nitrógeno y flúor. El polímero polar no solvatante se puede elegir entre homo- y co-polímeros de acrilonitrilo, homo- y co-polímeros de fluorovinilideno y homo- y co-polímeros de N-vinilpirrolidona. El polímero polar no solvatante también se puede elegir entre polímeros que contienen restos iónicos tales como, por ejemplo, sulfonato de poliperfluoroéter (tal como Nafion®) o una sal de sulfonato de poliestireno.

15

El malonato del metal de transición de fórmula general (I) se puede preparar bien mediante un procedimiento de precipitación simple o bien mediante un procedimiento de micelas inversas.

20

Según el procedimiento de precipitación simple, se preparan independientemente disoluciones acuosas que contienen sales inorgánicas u orgánicas de M y disoluciones acuosas de un compuesto de fórmula general (II)  $Y_nC_3H_2O_4 \cdot yH_2O$  (Y es H,  $NH_4$  o un metal alcalino,  $0 \leq y$ ) y, a continuación, se mezclan.

25

El producto precipitado tiene una estequiometría  $MC_3H_2O_4 \cdot xH_2O$ , con  $x > 0$ , y se tiene que deshidratar, por ejemplo, mediante tratamiento térmico, antes de su uso en la fabricación del electrodo negativo.

La deshidratación es importante debido a que el producto obtenido en la forma hidratada no es electroatractor respecto al litio.

30

El procedimiento de micelas inversas para la preparación de un malonato de un metal de transición de fórmula general  $MC_3H_2O_4$  (I), en la que M es tal como se definió anteriormente, comprende las etapas constituidas por:

35

1a) preparación de una primera disolución acuosa AS1 mediante disolución total en agua de al menos un compuesto de fórmula general (II):



en la que Y es N,  $NH_4$  o un metal alcalino, y  $0 \leq y$ ;

40

1b) preparación por separado de una segunda disolución acuosa AS2 mediante disolución total en agua de al menos una sal orgánica o inorgánica de M, siendo M un metal de transición;

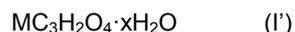
45

2a) adición a la disolución AS1 de al menos un tensioactivo, al menos un co-tensioactivo y al menos una fase de hidrocarburos, para obtener un sistema bifásico BS1 que comprende micelas inversas;

2b) adición a la disolución AS2 de al menos un tensioactivo, al menos un co-tensioactivo y al menos una fase de hidrocarburos, para obtener un sistema bifásico BS2 que comprende micelas inversas;

50

3) mezcla del sistema bifásico BS1 y el sistema bifásico BS2 y calentamiento de la mezcla resultante para formar un precipitado que tiene la fórmula general (I'):



en la que M tiene el mismo significado que en la fórmula (I) anterior y  $x > 0$ ;

55

4) recuperación de dicho precipitado;

5) secado de dicho precipitado;

6) deshidratación de dicho precipitado, mediante tratamiento térmico, para obtener el correspondiente malonato del metal de transición de fórmula (I).

60

Según realizaciones independientemente preferidas:

- M es Fe o Co;

- la cantidad de compuesto de fórmula (II) en la primera disolución acuosa AS1 varía del 1 al 30 % en peso respecto al peso total de la disolución AS1 y, más preferiblemente, del 5 al 15 % en peso;

- la cantidad de dicha al menos una sal orgánica o inorgánica de M en la segunda disolución acuosa AS2 varía del 1 al 30 % en peso respecto al peso total de la disolución AS2 y, más preferiblemente, del 5 al 15 % en peso;

65

- la relación en volumen AS1/AS2 varía de 0,8 a 1,2;

- el tensioactivo se elige entre tensioactivos iónicos con longitud variable de la cadena alquílica y, más preferiblemente, entre tensioactivos catiónicos en los que la cadena alquílica tiene de 4 a 24 átomos de carbono. Ejemplos de tales tensioactivos son bromuro de cetil-trimetilamonio (CTAB), óxido de laurildimetilamina (LDAO) y bromuro de didodecildimetil-amonio (DDAB). Entre esos tensioactivos, el CTAB es especialmente preferible;
- 5 - el co-tensioactivo se elige entre alcoholes que tienen al menos 3 átomos de carbono. Ejemplos de co-tensioactivos son butanol, pentanol, hexanol, heptanol, etc. Entre esos co-tensioactivos, el hexanol es especialmente preferible;
- la fase de hidrocarburos se selecciona del grupo constituido por hidrocarburos de cadena lineal o cíclicos insolubles en agua o ésteres o éteres. Como ejemplos de la fase de hidrocarburos, se pueden mencionar iso-octano, ciclohexano, n-hexano, etc. El iso-octano es especialmente preferible.

Como ejemplos de compuestos de fórmula (II), se pueden mencionar malonato de sodio  $\text{Na}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4$ , ácido malónico  $\text{H}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4$ , malonato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4$ , etc. Entre estos compuestos, el  $\text{Na}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4$  es especialmente preferible.

- 15 Las sales de M se pueden elegir, por ejemplo, entre sulfatos, nitratos, cloruros, etc. Entre estas sales, los sulfatos ( $\text{MSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) y nitratos ( $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) son especialmente preferibles.

Según una realización preferida, las etapas 1a), 1b), 2a) y 2b), es decir, la preparación de AS1 y AS2 y, adicionalmente, BS1 y BS2, se lleva a cabo en atmósfera de argón.

- 20 El calentamiento de la mezcla de BS1 y BS2 en la etapa 3) se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura que varía de aproximadamente 50 a 80°C, y, más preferiblemente, de aproximadamente 55 a 65°C.

- 25 Según una realización concreta del procedimiento de micelas inversas, el precipitado recuperado al final de la etapa 4) se lava preferiblemente con un disolvente orgánico, por ejemplo, un alcohol inferior tal como metanol, cloroformo o una mezcla de los mismos, antes de ser secado en la etapa 5).

El secado de la etapa 5) se realiza preferiblemente a vacío y a una temperatura que varía de aproximadamente 0° a aproximadamente 100°C y, más preferiblemente, de aproximadamente 70° a aproximadamente 80 °C.

- 30 El precipitado de fórmula (I') se obtiene al final de la etapa 5) en forma hidratada y puede no ser electroactivo respecto al litio. Por ello, tiene que ser deshidratado durante la etapa 6) para proporcionar un compuesto de fórmula (I) como se describió anteriormente. El tratamiento térmico de la etapa 6) se realiza preferiblemente a una temperatura que varía de aproximadamente 100 a 400°C. Preferiblemente, se lleva a cabo a vacío o con un gas inerte para evitar la oxidación de M. El compuesto activo de fórmula (I) se enfría entonces hasta temperatura ambiente.

- El malonato del metal de transición de fórmula (I) obtenido según el procedimiento anteriormente detallado está caracterizado porque exhibe un pequeño tamaño de partícula, que varía (partículas micrométricas y submicrométricas) de aproximadamente 10 a aproximadamente 2000 nm. Los malonatos del metal de transición de fórmula (I), en la que M se selecciona del grupo constituido por Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn, se obtienen en forma de nanolistones con una anchura de 10-1000 nm.

Características adicionales de la invención se desvelan en los siguientes ejemplos ilustrativos y figuras adjuntas:

- 45 - la figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X de  $\text{MC}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (M = Fe y Co; intensidad en unidades arbitrarias en función del ángulo de dispersión en grados);
- la figura 2 muestra una micrografía de transmisión electrónica de  $\text{FeC}_3\text{H}_2\text{O}_4$  obtenida después de la deshidratación del producto de micelas inversas;
- 50 - la figura 3 muestra los patrones de difracción de rayos X de los productos deshidratados con una composición de  $\text{FeC}_3\text{H}_2\text{O}_4$  y  $\text{CoC}_3\text{H}_2\text{O}_4$ , obtenidos mediante deshidratación de los sólidos  $\text{CoC}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{FeC}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente, preparados anteriormente mediante el procedimiento de micelas inversas (intensidad en unidades arbitrarias en función del ángulo de dispersión en grados);
- la figura 4 muestra la capacidad ( $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ) frente al número de ciclos del malonato de cobalto deshidratado obtenido mediante el procedimiento de micelas inversas; los valores se obtuvieron en modo galvanostático (velocidad C) (C = 1 Li/M/h; velocidad nC significa una introducción de nLi por mol por hora) en un intervalo de 0,0-3,0 V;
- 55 - la figura 5 muestra una comparación de capacidades frente al número de ciclos entre (a) malonato de hierro deshidratado obtenido por micelas inversas, (b) malonato de cobalto deshidratado obtenido por micelas inversas, (c) malonato de hierro deshidratado obtenido por precipitación simple y (d) oxalato de hierro preparado mediante el procedimiento de micelas inversas. Los valores se obtuvieron en modo galvanostático (velocidad C) (C = 1 Li/M/h; velocidad nC significa una introducción de nLi por mol por hora) en un intervalo de 0,0-3,0 V.

**Ejemplo 1**Preparación de malonato de hierro y malonato de cobalto mediante el procedimiento de micelas inversas.

5 Este ejemplo describe la preparación de malonato de hierro y malonato de cobalto mediante el procedimiento de micelas inversas y enfatiza el efecto de la deshidratación.

1) Preparación de malonato de hierro ( $\text{FeC}_3\text{H}_2\text{O}_4$ ) mediante el procedimiento de micelas inversas.

10 El  $\text{FeC}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se sintetizó primero usando el procedimiento de micelas inversas.

Se obtuvieron dos sistemas bifásicos (BS1 y BS2) en atmósfera de argón usando el mismo sistema tanto para BS1 como para BS2: bromuro de cetil-trimetilamonio (CTAB) (16,76 g), hexanol (16,93 mL), isooctano (85,9 mL) y fase acuosa (10 mL).

15 Se usaron disoluciones 0,3 M de sulfato de hierro (II) y malonato de sodio como las fases acuosas en BS1 y BS2, respectivamente. Tanto BS1 como BS2 se agitaron y sometieron a ultrasonidos. Tanto BS1 como BS2 se mezclaron lentamente y se agitaron durante toda la noche a 80°C. El precipitado resultante se separó por centrifugación, se lavó con una mezcla 1:1 de metanol y cloroformo y se calentó hasta secado a 80°C a vacío.

20 La figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X de  $\text{MC}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (M = Fe y Co; intensidad en unidades arbitrarias en función del ángulo de dispersión en grados). Para el malonato de hierro, la figura 1 muestra una estructura ortorrómbica P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2 con unos parámetros de celda unitaria a = 0,8229<sub>2</sub> nm, b = 0,9451<sub>8</sub> nm y c = 0,7285<sub>7</sub> nm.

2) Preparación de malonato de cobalto ( $\text{CoC}_3\text{H}_2\text{O}_4$ ) mediante el procedimiento de micelas inversas.

El  $\text{CoC}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se sintetizó mediante el mismo procedimiento que el  $\text{FeC}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , pero sustituyendo el sulfato de hierro (II) por nitrato de cobalto (II).

30 Como se puede observar en la figura 1, el análisis de difracción de rayos X del  $\text{CoC}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  muestra una estructura monoclinica I2/m con unos parámetros de celda unitaria a = 1,100<sub>1</sub> nm, b = 0,7413<sub>8</sub> nm, c = 0,7317<sub>6</sub> nm y  $\beta = 95,0_5^\circ$ .

Por tanto, en los malonatos de un metal de transición de fórmula (I) la estructura depende de la composición química de los sólidos.

35 A continuación, el  $\text{CoC}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{FeC}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se deshidrataron a 200°C a vacío durante 5 h para proporcionar  $\text{CoC}_3\text{H}_2\text{O}_4$  y  $\text{FeC}_3\text{H}_2\text{O}_4$ .

40 La figura 2 muestra una micrografía de transmisión electrónica de  $\text{FeC}_3\text{H}_2\text{O}_4$  obtenida después de la deshidratación del producto de micelas inversas  $\text{FeC}_3\text{H}_2\text{O}_4$ . El  $\text{FeC}_3\text{H}_2\text{O}_4$  mostró partículas micrométricas y submicrométricas con formas alargadas. Se observan nanoliones con una anchura de 10-1000 nm con el procedimiento de micelas inversas.

45 La figura 3 muestra el patrón de difracción de rayos X de productos deshidratados con una composición de  $\text{CoC}_3\text{H}_2\text{O}_4$  y  $\text{FeC}_3\text{H}_2\text{O}_4$ , obtenidos mediante deshidratación de los sólidos  $\text{CoC}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{FeC}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente, previamente preparados mediante el procedimiento de micelas inversas. En esa figura, la intensidad en unidades arbitrarias es función del ángulo de dispersión en grados.

50 El  $\text{FeC}_3\text{H}_2\text{O}_4$  se preparó también mediante un procedimiento de precipitación simple, es decir, mezclando directamente AS1 y AS2 seguido de un procedimiento de agitación, centrifugación y secado similar al de la síntesis mediante el procedimiento de micelas inversas. Fueron visibles partículas de formas irregulares de varios micrómetros (no mostradas) para el  $\text{FeC}_3\text{H}_2\text{O}_4$  obtenido por el procedimiento de precipitación simple. El tamaño medio de partícula fue mayor que en el producto micelar.

**Ejemplo 2**Preparación del electrodo de malonato de cobalto y repetición de ciclos en una pila de ensayo de litio.

55 El malonato de cobalto preparado mediante el procedimiento de micelas inversas del ejemplo 1 se usó en este ejemplo para preparar el electrodo que se ensayó en pilas de litio.

60 El ensayo electroquímico se llevó a cabo en una pila de dos electrodos. Los ánodos se prepararon mediante mezclado del material activo en polvo (60 %) con negro de carbón (30 %) y PVDF (10 %) disueltos en n-metil-pirrolidona como ligante. La pasta se vertió entonces en una lámina de cobre y se secó a 120 °C durante 2 h. Se usó una lámina de litio como el contra-electrodo. El electrolito fue una disolución de carbonato de etileno y dietilcarbonato (1:1) incluyendo  $\text{LiPF}_6$  1 M.

Los correspondientes resultados se muestran en la figura 4 (capacidad ( $\text{mAh.g}^{-1}$ ) frente a número de ciclos). Los valores se obtuvieron en modo galvanostático (velocidad C) ( $C = 1 \text{ Li/M/h}$ ; velocidad nC significa una introducción de nLi por mol por hora) en un intervalo de 0,0-3,0 V.

- 5 Estos resultados muestran que la capacidad de la primera descarga era cercana a  $1100 \text{ mAh.g}^{-1}$ , lo que disminuyó durante 10 ciclos hasta  $880 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Después de 75 ciclos el valor fue de  $620 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Por tanto, el malonato de este ejemplo proporciona capacidades significativamente mayores que el grafito ( $372 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) en caso de muchos ciclos.

### Ejemplo 3

- 10 Este ejemplo compara el rendimiento de los ciclos del malonato de hierro, malonato de cobalto, oxalato de hierro y oxalato de cobalto en pilas de ensayo de litio.

- 15 El malonato de cobalto y el malonato de hierro se prepararon mediante el procedimiento de micelas inversas, como en los ejemplos 1 y 2. El oxalato de hierro y el oxalato de cobalto se prepararon como se describe en la bibliografía (Inorganic Chemistry, **47**, n° 22, 2008 "Synthesis and Electrochemical Reaction with Lithium of Mesoporous Iron Oxalate Nanoribbons" y Chem. Mater. 2009, **21**, 1834-1840 "Cobalt Oxalate Nanoribbons as Negative-Electrode Material for Lithium-ion Batteries").

- 20 Los electrodos que contenían los malonatos y oxalatos anhidros preparados mediante el procedimiento de micelas inversas se ensayaron en pilas de litio. El ensayo electroquímico se llevó a cabo en una pila de dos electrodos. Las pilas se prepararon como se describe en el ejemplo 2.

- 25 La figura 5 muestra una comparación de capacidades frente al número de ciclos entre (a) malonato de hierro deshidratado obtenido por micelas inversas, (b) malonato de cobalto deshidratado obtenido por micelas inversas, (c) malonato de hierro deshidratado obtenido por precipitación simple y (d) oxalato de hierro preparado mediante el procedimiento de micelas inversas. Los valores se obtuvieron en modo galvanostático (velocidad C) ( $C = 1 \text{ Li/M/h}$ ; velocidad nC significa una introducción de nLi por mol por hora) en un intervalo de 0,0-3,0 V.

- 30 Los resultados electroquímicos muestran que las capacidades de la primera descarga para el malonato de hierro, malonato de cobalto, oxalato de hierro y oxalato de cobalto eran cercanos a  $1020$ ,  $1100$ ,  $700$  y  $850 \text{ mAh.g}^{-1}$ , respectivamente. Tras 75 ciclos los valores eran cercanos a  $760$ ,  $620$ ,  $500$  y  $580 \text{ mAh.g}^{-1}$  para el malonato de hierro, malonato de cobalto, oxalato de hierro y oxalato de cobalto, respectivamente. Por tanto, los malonatos de este ejemplo proporcionan capacidades significativamente mayores que el grafito ( $372 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) y los oxalatos en caso de muchos ciclos.

- 35 En conclusión, el malonato de hierro tiene un mejor comportamiento que el grafito, el oxalato de hierro y el malonato de cobalto. El malonato de hierro preparado mediante el procedimiento de micelas inversas tiene un mejor comportamiento que el malonato de hierro preparado mediante un procedimiento de precipitación simple.

## REIVINDICACIONES

- 5 1<sup>a</sup> - "Un material compuesto para un electrodo negativo" caracterizado en que comprende un malonato de un metal de transición de fórmula general (I)  $MC_3H_2O_4$ , en la que M representa uno o más metales de transición, un ligante polimérico y un agente que proporciona conducción electrónica.
- 2<sup>a</sup> - "Un material compuesto para un electrodo negativo" según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado en que M es uno o más metales de transición seleccionados del grupo constituido por Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn.
- 10 3<sup>a</sup> - "Un material compuesto para un electrodo negativo" según la reivindicación 2<sup>a</sup>, caracterizado en el que M es Co o Fe.
- 15 4<sup>a</sup> - "Un material compuesto para un electrodo negativo" según una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 3<sup>a</sup>, caracterizado en el que la cantidad de malonato de fórmula (I) varía del 30 al 90 % en peso respecto al peso total del material compuesto del electrodo negativo.
- 20 5<sup>a</sup> - "Un material compuesto para un electrodo negativo" según una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup>, caracterizado en el que el agente ligante se selecciona del grupo constituido por carboximetilcelulosa, fluoruro de polivinilideno, politetrafluoroetileno, monómero de etilen-propilendieno y mezclas de los mismos.
- 25 6<sup>a</sup> - "Un material compuesto para un electrodo negativo" según una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 5<sup>a</sup>, caracterizado en la que la cantidad de agente ligante varía del 1 al 30 % en peso respecto al peso total del material compuesto del electrodo negativo.
- 30 7<sup>a</sup> - "Un material compuesto para un electrodo negativo" según una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 6<sup>a</sup>, caracterizado en el que el agente que proporciona conducción electrónica se selecciona del grupo constituido por negro de carbón, grafito natural o sintético, coques y mezclas de los mismos.
- 35 8<sup>a</sup> - "Un material compuesto para un electrodo negativo" según una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 7<sup>a</sup>, caracterizado en el que la cantidad de agente que proporciona conducción electrónica varía del 10 al 50 % en peso respecto al peso total del material compuesto del electrodo negativo.
- 9<sup>a</sup> - "Un electrodo negativo que comprende un material compuesto para un electrodo negativo" según una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 8<sup>a</sup>, caracterizado en que dicho material soportado sobre un colector de corriente.
- 40 10<sup>a</sup> - "El electrodo negativo" según la reivindicación 9<sup>a</sup>, caracterizado en que el colector de corriente está en forma de una lámina de cobre, níquel o acero.
- 45 11<sup>a</sup> - "Una pila de litio que comprende un electrodo positivo, un electrolito y un electrodo negativo", caracterizada en el que el ánodo es un electrodo negativo según cualquiera de las reivindicaciones 9 y 10.
- 12<sup>a</sup> - "La pila de litio" según la reivindicación 11<sup>a</sup>, caracterizada en que el electrodo positivo está compuesto por un colector de corriente que soporte un material activo positivo, siendo seleccionado dicho material activo positivo del grupo constituido por óxidos de metales de transición - litio, fosfatos de metales de transición - litio y silicatos de metales de transición - litio.
- 13<sup>a</sup> - "La pila de litio" según la reivindicación 11<sup>a</sup> o 12<sup>a</sup>, caracterizada en que el electrolito es una sal de litio en disolución en un disolvente.

Fig. 1

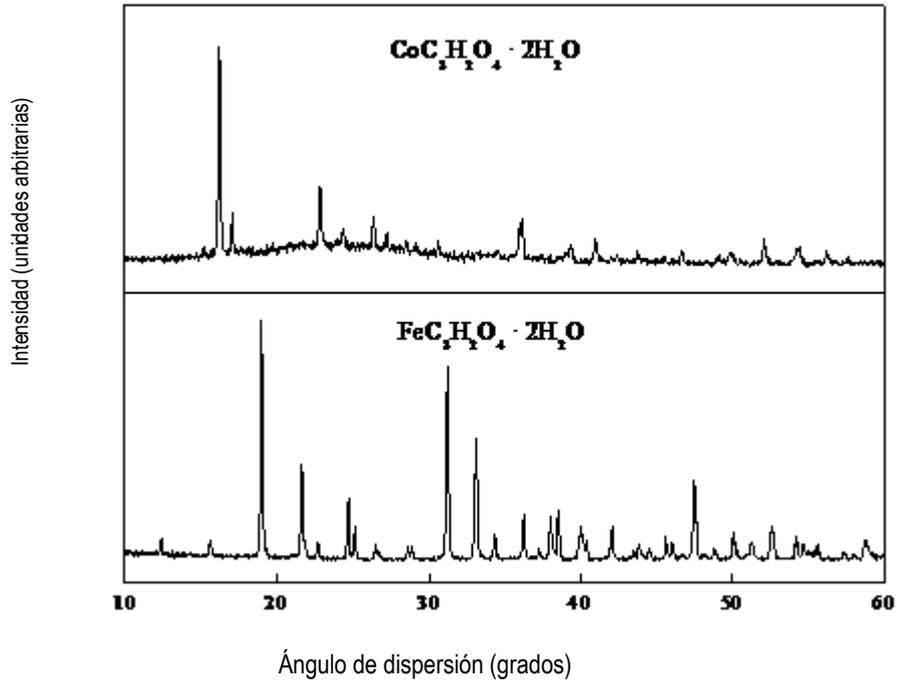


Fig. 2

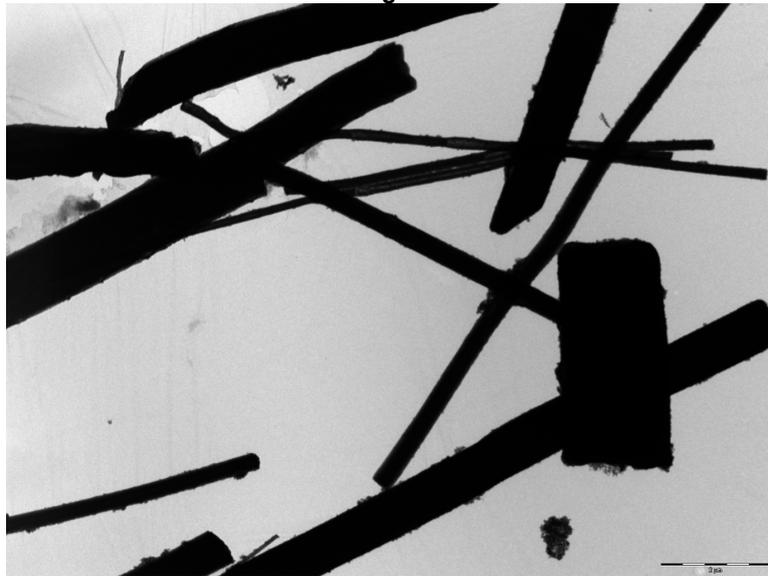


Fig. 3

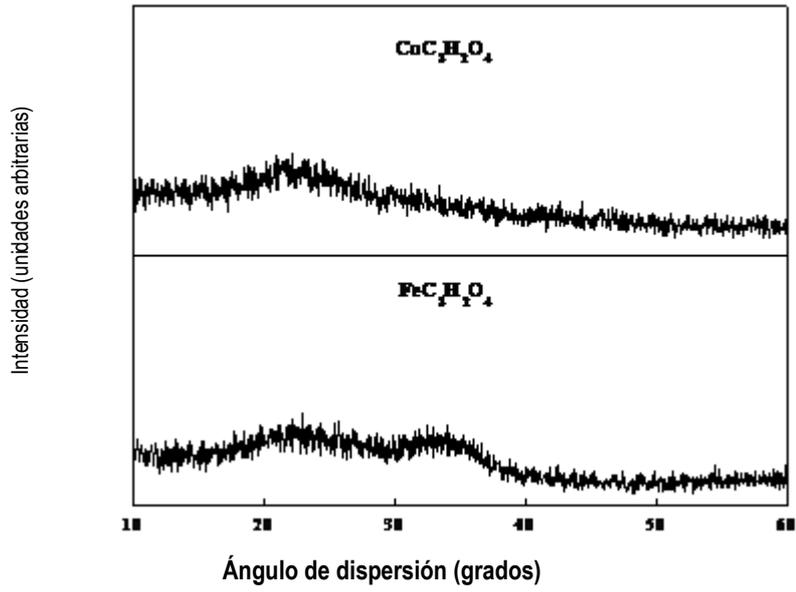


Fig. 4

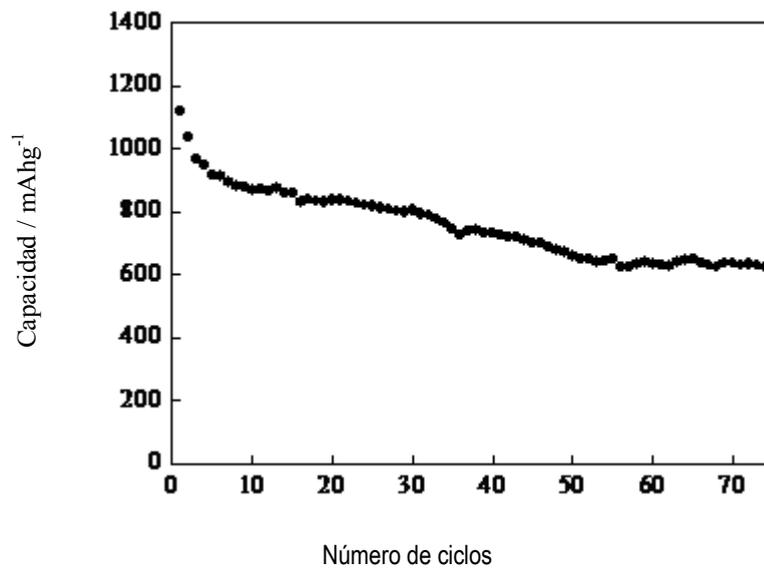


Fig. 5

