(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 439 270**

(51) Int. CI.:

H01M 4/36	(2006.01)	*H01M 4/40*	(2006.01)
H01M 4/62	(2006.01)	*H01M 10/052*	(2010.01)
H01M 4/485	(2010.01)		
H01M 4/505	(2010.01)		
H01M 4/525	(2010.01)		
H01M 4/58	(2010.01)		
H01M 4/13	(2010.01)		
H01M 4/131	(2010.01)		
H01M 4/139	(2010.01)		
H01M 4/1391	(2010.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2009 E 09755977 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2013 EP 2351126**

(54) Título: **Electrodo que comprende un óxido complejo modificado como materia activa**

(30) Prioridad:

09.10.2008 FR 0805572

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.01.2014

(73) Titular/es:

BLUE SOLUTIONS (50.0%)
Odet
29500 Ergué Gabéric, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (50.0%)

(72) Inventor/es:

GAUBICHER, JOËL;
GUYOMARD, DOMINIQUE;
DESCHAMPS, MARC;
LESTRIEZ, BERNARD y
TANGUY, FRANÇOIS

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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

Electrodo que comprende un óxido complejo modificado como materia activa

La presente invención se refiere a un electrodo para batería de litio que comprende unas partículas de un óxido complejo modificadas en la superficie, a un procedimiento de fabricación de dicho electrodo, así como a una batería de litio que comprende dicho electrodo.

Se aplica típicamente, pero no exclusivamente, a los campos de las baterías de metal litio con electrolito polímero seco o gelificado, que funcionan en particular a temperaturas del orden de -20ºC a 110ºC, de las baterías de metal litio con electrolito líquido, y de las baterías de iones de litio con electrolito polímero seco, líquido o gelificado.

Diversos óxidos complejos, tales como por ejemplo LiV_3O_8, $LiFePO_4$ o $LiMnO_2$, son habitualmente utilizados como materia activa de un electrodo. Un óxido de este tipo tiene en general grupos OH en su superficie, cuando se conserva en condiciones normales, por ejemplo al aire. Se ha constatado que, en una batería que utiliza tal óxido complejo como materia activa de un electrodo, este óxido puede, en ciertos casos, provocar una degradación del electrolito de la batería que lo contiene, y así disminuir los rendimientos. Esta degradación se atribuyó a la presencia de los átomos de oxígeno de los grupos -OH en la superficie de estos óxidos complejos [véase en particular "The study of surface phenomena related to electrochemical lithium intercalation into LixMOy host material" D. Aurbach, *et al*., Journal of the Electrochemical Society, 147, (4) 1322-1331 (2000)].

Se ha propuesto utilizar unos materiales de recubrimiento a fin de crear una barrera física entre el material de electrodo y el electrolito para proteger el electrolito y así evitar la descomposición de dicho electrolito por el material de electrodo. En el caso en el que la conductividad no es mixta, es decir que cuando la conductividad es bien iónica, o bien electrónica, el grosor del recubrimiento debe ser limitado y el control del grosor conduce a protocolos de síntesis costosos y complicados de aplicar. En el caso en el que la conductividad es mixta, es decir cuando la conductividad es iónica y electrónica, es esencial que la barrera física sea continua. Esta barrera puede ser del tipo inorgánico u orgánico. Una barrera inorgánica necesita una etapa suplementaria de tratamiento térmico mientras que una barrera orgánica es costosa y difícil de utilizar.

El documento JP 2006 139945 A divulga un óxido complejo de manganeso y de litio de fórmula Li_xMnO_2 o $Li_yMn_2O_4$ (con $0,9 \leq x \leq 1,1$ y $0 < y < 2$) en forma de partículas cuya superficie está cubierta por un compuesto orgánico que tiene un grupo alquilfosfato o un grupo quelante, así como su utilización como material de electrodo positivo para batería secundaria de litio.

El documento JP 2003 045433 A describe una batería secundaria de electrolito no acuoso, que comprende un electrodo negativo, un electrodo positivo y un electrolito, en la que el material activo del electrodo positivo es un óxido en la superficie del cual unos grupos ácido fosfórico o ácido sulfónico que comprenden un sustituyente aromático son adsorbidos sobre un componente alcalino presente en la superficie del óxido.

El documento JP 2008 016235 A divulga un material activo de electrodo positivo para batería secundaria de electrolito no acuoso, estando dicho material constituido de partículas de óxido complejo ($Li_{1-x}Co_{1-y}M_yO_{2-z}$ con M = Mg, Al o B) recubiertas por una capa de óxido (que contiene al menos Li, Ni o Mn), en sí misma recubierta al menos en parte de una capa que comprende unos grupos fosforados.

El documento WO 2006/120332 A describe un material de electrodo y un electrodo compuesto que comprende dicho material, estando dicho material de electrodo compuesto de partículas o de agregados de partículas de óxido complejo de litio y de al menos dos metales de transición diferentes el uno del otro y cuya superficie está recubierta al menos en parte por una capa de carbono fijada por uniones químicas y/o físicas o por enganche mecánico, en la que el carbono comprende unos grupos GF, en particular unos grupos iónicos tales como $-PO_3M_2$ o $-PO_2M$, fijados por unión covalente.

El objetivo de la presente invención es paliar los inconvenientes de las técnicas anteriores, proponiendo en particular un electrodo para una batería de litio, simple y económica de fabricar, que limita la degradación del electrolito en contacto con el electrodo y presenta una ciclabilidad mejorada.

La presente invención tiene por objeto un electrodo, en particular para batería de litio, que comprende un soporte conductor eléctrico que tiene un material de electrodo, caracterizado por que el material de electrodo comprende una materia activa constituida por unas partículas de un óxido complejo que tienen en su superficie unos grupos orgánicos fosforados fijados por unión covalente y porque el porcentaje de cobertura de los grupos orgánicos fosforados en la superficie de las partículas del óxido complejo varía del 40 al 60% aproximadamente.

Por porcentaje de cobertura, se entiende la relación entre la concentración en superficie estimada y la que corresponde al máximo teórico para una monocapa compacta.

Se ha constatado que, de manera sorprendente, cuando la materia activa de tipo óxido complejo está modificada por injerto de una monocapa de grupos orgánicos fosforados, y el porcentaje de cobertura de los grupos orgánicos fosforados en la superficie de las partículas del óxido complejo es del orden del 40 al 60%, la degradación del

electrolito se suprime, o al menos se reduce en gran medida, a pesar de la discontinuidad de la capa y a pesar de la presencia de los átomos de oxígeno. Así, contrariamente a las enseñanzas de la técnica anterior, la sustitución del hidrógeno en los grupos -OH de la superficie de las partículas del óxido complejo por unos grupos orgánicos fosforados, con tal porcentaje de cobertura, presenta una influencia beneficiosa sobre la vida últil del electrolito.

En un modo de realización particular, el porcentaje de cobertura de los grupos orgánicos fosforados en la superficie de las partículas del óxido complejo es del orden del 50%.

Los grupos orgánicos fosforados pueden ser:

- unos grupos fijados por injerto tridentado [por ejemplo RP o (RO)P];

- unos grupos fijados por injerto bidentado [por ejemplo (RO)P, R_2P o $(RO)_2P$];

- unos grupos fijados por injerto monodentado [por ejemplo $P(OR)_3$, RP $(OR)_2$ y $R_2P(OR)$];

en los que los grupos R son unos grupos idénticos o diferentes, seleccionados entre el hidrógeno, los grupos alquilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, y los grupos fenilo, teniendo dichos grupos eventualmente al menos un sustituyente que tiene una función capaz de reaccionar por sustitución, adición, condensación o polimerización.

Se entiende por óxido complejo en el sentido de la presente invención, un óxido de litio y de al menos un metal de transición. Las partículas del óxido complejo se pueden seleccionar entre, por ejemplo, las partículas de LiV_3O_8, $LiMn_2O_4$, $LiCoO_2$, $LiMPO_4$ con M = Fe, Mn o Co, Li_2MSiO_4 con M = Fe, Mn o Co, $LiFeBO_3$, $Li_4Ti_5O_{12}$, $LiMn_2O_4$, $LiNi_{1-y-z}Mn_yCo_zAl_tO_2$ ($0<y<1;0<z<1;0<t<1$), V_2O_5, MnO_2, $LiFePO_4F$, $Li_3V_2(PO_4)_3$, y $LiVPO_4F$.

A continuación,

- "óxido complejo no modificado" designa un óxido complejo que tiene unos grupos OH en su superficie, es decir el óxido complejo tal como se encuentra en condiciones de conservación normales, en presencia de aire y/o de humedad;

- "óxido complejo modificado" designa el material obtenido después del tratamiento por un reactivo fosforado, es decir un óxido complejo que tiene en su superficie unos grupos fosforados tales como se han definido antes.

El material de electrodo según la presente invención puede comprender además al menos un constituyente seleccionado entre un material que confiere propiedades de conducción iónica, un material que confiere propiedades de conducción electrónica, y eventualmente un material que confiere unas propiedades mecánicas.

El material que confiere propiedades de conducción iónica puede ser una sal de litio seleccionada en particular entre $LiClO_4$, $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiSbF_6$, LiFSI o LiTFSI, los bisperfluoroalquil-sulfonimiduros de litio, y los bis- o los trisperfluoro-sulfonilmetidos de litio.

El material que confiere propiedades de conducción electrónica puede ser un carbono, seleccionado preferentemente entre los negros de carbono, tal como el compuesto Ensagri Super S® comercializado por la compañía Chemetals, las fibras de carbono tales como los VGCF" ("Vapor Grown Carbon Fibers") y unos nanotubos de carbono, o una de sus mezclas.

El material que confiere propiedades mecánicas es preferentemente un ligante orgánico, en particular un ligante electroquímicamente estable hasta un potencial de 4,9 V frente a Li^+/Li^0. Este ligante orgánico puede ser un polímero no solvatante en mezcla con al menos un compuesto polar aprótico, o un polímero solvatante.

En un modo de realización preferido, el material de electrodo puede comprender:

- del 50 al 90% en peso de partículas de óxido complejo modificado, preferentemente el 70% en peso,

- del 10 al 30% en peso de material que confiere unas propiedades de conducción electrónica, preferentemente el 30% en peso, y

- eventualmente, como máximo el 10% en peso de material que confiere unas propiedades mecánicas.

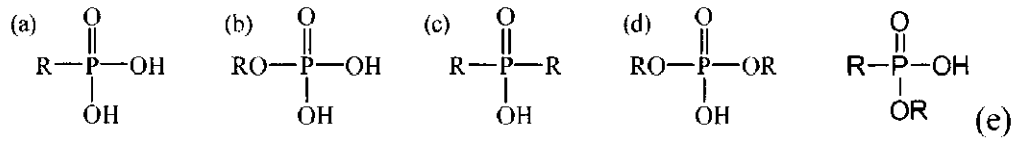
El soporte conductor puede ser un colector de corriente, que es ventajosamente de aluminio para un electrodo positivo y de cobre para un electrodo negativo.

Otro objeto según la invención es un procedimiento de fabricación del electrodo tal como se ha descrito antes, caracterizado por que comprende las etapas que consisten en preparar un óxido complejo modificado por reacción de un óxido complejo con un reactivo fosforado que tiene un grupo P=O, y en depositar el óxido complejo modificado obtenido sobre un soporte conductor eléctrico.

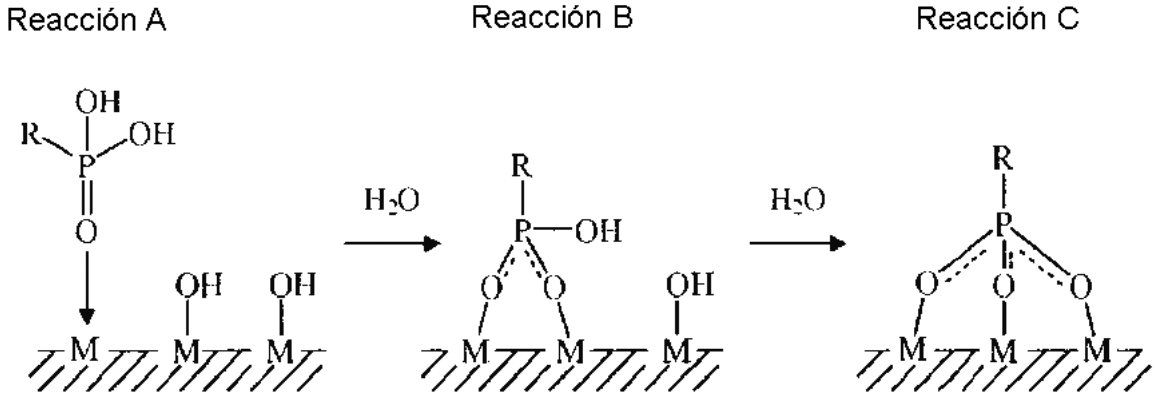
El grosor de dicha monocapa es muy fino, más particularmente del orden de 1 mm, y se ajusta al máximo de la longitud de la o de las cadena(s) molecular(es) del reactivo fosforado seleccionado. Así, el electrodo según la

invención no presenta problemas relativos a la transferencia de cargas, es decir relativos a la energía y/o a la cinética de la inyección de los electrones y de los iones en la estructura hospedante.

En un modo de realización, el reactivo fosforado responde a la fórmula R_{3-n} $(RO)_nP=O$ en la que n es un número entero que va de 1 a 3, y los grupos R tienen el significado dado anteriormente. Se pueden citar en particular los compuestos que responden a las fórmulas siguientes:



El injerto resulta o bien de la coordinación entre el átomo de oxígeno de un grupo P=O con un átomo de metal del óxido complejo, o bien de la condensación entre un grupo OH llevado por un átomo de metal del óxido complejo y un grupo OH llevado por el reactivo fosforado. El esquema siguiente ilustra un injerto monodentado (reacción A), un injerto bidentado (reacción B) y un injerto tridentado (reacción C). Durante la enumeración de ejemplos de grupos fosforados injertados sobre el óxido complejo realizada antes, se considera que el átomo de oxígeno forma parte del óxido complejo.



Cuando el injerto se realiza por medio de grupos OR en los que R es diferente de un hidrógeno, la molécula saliente es ROH.

A título de ejemplo, se puede citar como reactivo fosforado el ácido fenilfosfónico (PPO), el monofosfato de butilo y el monofosfato de isopropilo.

La concentración en reactivo fosforado de la solución se selecciona en función de la superficie específica del óxido complejo no modificado (medida mediante el método BET) y la superficie aproximada de la molécula fosforada, determinada por consideraciones geométricas. La superficie aproximada de un grupo fosforado puede ser estimada según el método descrito en G. Alberti, M. Casciola, U. Costantino and R. Vivani, Adv. Mater., 1996, 8, 291. Según este método, la superficie libre (SL) entre cada átomo de P en un fosfato de circonio es del orden de 24 $Å^2$. En consecuencia, cualquier grupo R que está fijado sobre el átomo P perpendicularmente a la superficie y cuya superficie de giro es inferior a 24 $Å^2$ no debe, *a priori*, modificar la superficie libre (SL). Ahora bien, en el caso del ácido fenilfosfónico (PPO), la superficie geométrica basada en los radios de van der Waals de los átomos C y H es del orden de 18 $Å^2$. La superficie aproximada sigue siendo por tanto 24 $Å^2$.

Es preferible que la cantidad de reactivo fosforado con respecto a la cantidad correspondiente al injerto de una monocapa sea de 1 a 5, y preferentemente de 1 a 2.

Para una relación dada, el porcentaje de cobertura depende de la duración durante la cual el reactivo fosforado está en contacto con el óxido complejo. Esta duración está generalmente comprendida entre 10 minutos y 5 días. Después de 10 minutos, se alcanzan aproximadamente el 40% de cobertura, después de 24h, del 50% al 60% aproximadamente y en 1 minuto, se estima el porcentaje de cobertura en el 20% aproximadamente. La etapa de preparación del óxido complejo modificado se efectúa preferentemente durante un tiempo de 24 horas aproximadamente.

En un modo de realización particular, se prepara una solución de reactivo fosforado en un disolvente polar o no polar en el que el óxido complejo es estable, por ejemplo agua o isopropanol, se dispersan unas partículas de óxido

complejo no modificado en dicha solución, y se deja bajo agitación, después se separa el sólido del líquido, y finalmente se aclara el sólido con el disolvente puro.

Otro objeto según la invención es una batería de litio que comprende un electrodo positivo y un electrodo negativo separados por un electrolito que comprende una sal de litio en solución en un disolvente, cuyo funcionamiento está asegurado por la circulación reversible de iones de litio entre dichos electrodos, caracterizada porque al menos uno de los electrodos es un electrodo tal como se define según la presente invención. Preferentemente, el electrodo definido según la presente invención es el electrodo positivo.

Una batería de litio puede ser una batería denominada "batería de litio metálico" cuyo electrodo negativo está constituido por litio metálico o por una aleación de litio seleccionado por ejemplo entre las aleaciones β-LiAl, γ-LiAl, LiPb, Li-Cd-Pb, Li-Sn, Li-Sn-Cd, y Li-Sn, y el electrodo según la invención forma el electrodo positivo. Una batería de litio puede ser una batería denominada "rocking chair" o "lithium ions" cuyo electrodo positivo es un electrodo según la invención y el electrodo negativo comprende un ligante orgánico y un material capaz de insertar de manera reversible unos iones de litio de bajo potencial redox.

Otras características y ventajas de la presente invención aparecerán a la luz de los ejemplos que siguen, dándose dichos ejemplos a título ilustrativo y de ninguna manera limitativa.

La figura 1 representa la cantidad de reactivo fosforado por nm^2 de óxido complejo en función del tiempo de reacción entre el reactivo fosforado y las partículas del óxido complejo conforme a la invención.

La figura 2 representa la curva obtenida por espectroscopia de dispersión de energía (EDX) de partículas de un óxido complejo modificadas en la superficie, según la invención.

La figura 3 representa las curvas obtenidas por espectroscopia de fotoelectrones X (XPS) de las partículas de la figura 2.

La figura 4 representa los espectros infrarrojos de diferentes compuestos, entre ellos el espectro infrarrojo de las partículas de la figura 2.

La figura 5 representa la evolución de la ciclabilidad en función de la capacidad másica y de la energía másica para un electrodo conforme a la técnica anterior, en comparación con un electrodo conforme a la invención.

La figura 6 representa la evolución de la ciclabilidad en función de la capacidad másica y de la energía másica para unos electrodos fabricados a partir de partículas de LiV_3O_8 que presentan diferentes porcentajes de coberturas en grupos PP0 (0%, 41%, 47%, 51%, 61% y 79%);

La figura 7 anexa representa la ciclabilidad de los electrodos ensayados en la figura 6 (expresada en % de pérdida/ciclo; eje vertical de la izquierda, curva con los círculos vacíos) en función del porcentaje de cobertura (1/%), así como la capacidad de los electrodos (expresada en mAh/g; eje vertical de la derecha, curva con los círculos llenos) en función también del porcentaje de cobertura (1/%).

La figura 8 representa las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) de la superficie de un electrodo conforme a la técnica anterior (figura 8a) y conforme a la invención (figura 8b).

Ejemplo 1

Preparación de partículas de un óxido complejo modificadas en la superficie

Se utilizó un óxido $Li_{1+x}V_3O_8$ en el que $0,1 \leq x \leq 0,25$, marcado LiV_3O_8 a continuación en la descripción.

Se suspendieron 0,75 g de partículas de LiV_3O_8, cuya superficie específica es de 38 m^2/g, en 20 ml de una solución de 10 $mmol.l^{-1}$ de ácido fenilfosfónico (PPO) en isopropanol.

La suspensión así formada se agitó sobre un banco de agitación magnético durante 24 horas y después se recuperó, se lavó con el disolvente y se secó. Se obtuvieron unas partículas de óxido complejo modificadas en la superficie, marcadas como LiV_3O_8-PPO.

Las partículas de óxido complejo modificadas en la superficie se lavaron después con isopropanol, se sometieron a los ultrasonidos durante 5 minutos y se centrifugaron a 12000 rpm durante 10 minutos. Este protocolo se repitió tres veces. Se obtuvo así LiV_3O_8-PPO, con un porcentaje de cobertura del orden del 50%. El lavado permitió suprimir las especies fijadas por fisisorción (para los cuales ($\Delta H < 20$ kJ/mol), de manera que todos los grupos fosforados restantes están fijados por quimisorción ($50\ \Delta H < 800$ kJ/mol).

El porcentaje de cobertura está típicamente determinado mediante la relación de la superficie BET del óxido complejo modificado con la superficie de una molécula de PPO, que es de aproximadamente $24A^2$. En efecto, según los resultados de los análisis elementales que dan los porcentajes másicos de P por un lado, y conociendo la superficie específica del óxido complejo no modificado y la superficie de una molécula por otro lado, es fácil

determinar el número de moléculas fosforadas por unidad de superficie. El producto obtenido se caracterizó por análisis elemental, por espectroscopia de dispersión de energía (EDX), por espectroscopia de fotoelectrones X (XPS), por infrarrojo (IR), y por difracción de los RX.

Análisis elemental:

El análisis elemental, efectuado sobre el producto final obtenido después de 24h de reacción, así como sobre unos productos intermedios, permite determinar el grado de cobertura. La evolución del grado de cobertura en función del tiempo está representada en la figura 1, y muestra que después de 10 minutos, el grado de cobertura es de 2,1 moléculas/nm^2. La reacción es por lo tanto muy rápida. El aumento del tiempo de reacción permite aumentar el grado de cobertura hasta 3,4 moléculas/nm^2.

DRX

Los resultados del análisis por difracción de los RX muestran que las partículas del óxido complejo modificadas en la superficie LiV_3O_8-PPO no están alteradas por el proceso del injerto. En efecto no se ha detectado ninguna nueva fase y la métrica del óxido complejo modificado es similar a la del óxido complejo no modificado.

EDX

La caracterización por EDX se ha efectuado con la ayuda de un microscopio GEOL 6400. La figura 2 se refiere al óxido LiV_3O_8 injertado en la superficie con PPO, obtenido después de 24 horas de reacción. Muestra la presencia de fósforo en la superficie de las partículas del óxido complejo, cuya única fuente posible es el ácido fenilfosfónico (PPO). El porcentaje atómico del fósforo es del orden del 1%.

Análisis XPS

La caracterización por XPS se ha efectuado con la ayuda de un espectrómetro de tipo Kratos Ultra Axis, sobre el producto obtenido después de 24 horas de reacción.

La figura 3 representa los espectros XPS de los electrones del núcleo del fósforo P 2p. Se observa la presencia de un doblete P 2p 3/2 - P 2p 1/2, situado a 132,6 - 133,4 eV. Estas energías de enlaces son características de un fósforo unido a varios átomos de oxígeno y pueden así ser atribuidos a grupos de tipo fosfonato presentes en superficie de las partículas de LiV_3O_8.

Análisis IR

Los espectros infrarrojos del ácido fenilfosfónico (PPO) de LiV_3O_8 (b) y de LiV_3O_8-PPO (c) están representados en la figura 4. Las bandas de vibraciones características del ácido fenilfosfónico (PPO) se reflejan en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1

Vibraciones del benceno monosustituido	ν (=C-H)	3056 cm^{-1} a 3076 cm^{-1}
	ν (C=C)	1591 cm^{-1} o 1487 cm^{-1}
	δ (=CH)	752 cm^{-1} o 693 cm^{-1}
Vibración del enlace P-C	ν (P-C)	1439 cm^{-1} o 1140 cm^{-1}
Vibración P=0	ν (P=O)	1250 cm^{-1} a 1200 cm^{-1}
Vibración P-OH	ν (P-O)	1200 cm^{-1} a 900 cm^{-1}
	ν (O-H)	2700 cm^{-1} a 2560 cm^{-1},2300 cm^{-1} a 2100 cm^{-1}

El ácido fenilfosfónico (PPO) presenta unas vibraciones obtenidas por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (o FTIR por *Fourrier Transformer InfraRed spectroscopy*) que son características de los enlaces P-C, P=O y P-OH.

En la curva c) correspondiente al óxido complejo modificado, la banda que corresponde al enlace P-C es visible a 1140 cm^{-1} y la del enlace fosforilo P=O, generalmente visible a 1220 cm^{-1}, ha desaparecido, lo que permite afirmar que hay una fuerte interacción entre el óxido complejo LiV_3O_8 y el ácido fenilfosfónico (PPO). Las uniones "P-O-óxido complejo" son caracterizadas por las dos vibraciones a 1107 cm^{-1} y 1053 cm^{-1}.

Estos resultados confirman que las moléculas de PPO están injertadas en la superficie de las partículas de LiV_3O_8.

Ejemplo 2

Procedimiento de fabricación de un electrodo

Se han utilizado unas partículas preparadas según el método de realización del ejemplo 1, como materia activa para la fabricación de un electrodo.

El material de electrodo se preparó mezclando el 30% en peso de carbono y el 70% en peso de las partículas del óxido complejo modificadas en superficie LiV_3O_8-PPO obtenidas según el procedimiento del ejemplo 1.

El material así obtenido se depositó después sobre una hoja de aluminio destinada a formar el colector de corriente.

A título comparativo, se ha preparado un electrodo según el mismo procedimiento, utilizando unas partículas del óxido complejo LiV_3O_8 no modificadas.

Las propiedades electroquímicas de los electrodos así formados se verificaron mediante unos ensayos realizados en las condiciones estándares a temperatura ambiente, en una célula Swagelok® comercializada por la compañía Swagelok, en la que el electrodo a ensayar funciona como electrodo positivo, el electrolito es una solución 1M de $LiFP_6$ en una mezcla carbonato de etileno (EC)/carbonato de dimetilo (DMC) 1/1, y el electrodo negativo es un electrodo de metal litio.

La descarga y la carga se efectuaron entre 3,7 V y 2 V frente a Li^+/Li^0 con una corriente 1 Li/2,5h (correspondiente a la inserción de un mol de iones Li por mol de LiV_3O_8 en 2,5 horas) y 1 Li/5 h respectivamente.

Influencia del injerto sobre las propiedades electroquímicas

La influencia del injerto sobre las propiedades electroquímicas de un electrodo positivo se midió con la ayuda de un galvanostato potenciostato de tipo Mac-Pile (Biologic SA, Claix, Francia).

En la figura 5, las curvas de energía másica en función del número de ciclos representan la cantidad de energía (producto de la capacidad másica por el potencial medio de la batería) por gramo de óxido complejo.

Las curvas de capacidad másica en función del número de ciclos representan la cantidad de carga almacenada por gramo de óxido complejo.

La curva de capacidad en reducción correspondiente al electrodo según la invención disminuye de manera mucho menos importante después de 70 ciclos que la curva de capacidad en reducción correspondiente al electrodo que contiene partículas del óxido complejo LiV_3O_8 no modificadas después de sólo 50 ciclos. Se puede señalar también que el electrodo según la invención presenta, sea cual sea el número de ciclos, una energía superior a la del electrodo de referencia. Estos resultados confirman que la utilización de un óxido complejo modificado según la presente invención mejora la ciclabilidad del electrodo positivo.

Influencia del porcentaje de cobertura sobre las propiedades electroquímicas

Unas partículas de LiV_3O_8 que presentan unos porcentajes de cobertura que van del 41% al 79% se prepararon según el protocolo detallado anteriormente en el ejemplo 1, haciendo simplemente variar el tiempo de inmersión de las partículas en la solución de 10 $mmol.l^{-1}$ de ácido fenilfosfónico (PPO) en isopropanol.

Los porcentajes de cobertura así obtenidos en función del tiempo de inmersión en la solución de PPO se precisan en la tabla 2 siguiente:

Tabla 2

Partículas	Tiempo de inmersión	Porcentaje de cobertura
P1	5 min	41%
P2	10 min	50%
P3	60 min	48%
P4	24 horas	61%
P5	96 horas	79%
P0	-	0%

Las partículas P0 son unas partículas de LiV_3O_8 que no han sido sumergidas en la solución de PPO, es decir que no

comprenden ningún grupo PPO en la superficie.

Se utilizaron unas partículas LiV_3O_8 preparadas según el método de realización del ejemplo 1 y que presentan unos porcentajes de cobertura que van del 41% al 79%, como materia activa para la fabricación de diferentes electrodos.

Estas diferentes partículas se utilizaron después para fabricar unos electrodos según el procedimiento descrito anteriormente en este ejemplo (Electrodos E1, E2, E3, E4, E5 y E0, respectivamente) cuyas propiedades electroquímicas se verificaron después con la ayuda de un galvanostato potenciostato de tipo Mac-Pile, como se ha descrito anteriormente.

La figura 6 anexa presenta las curvas de capacidad másica en función del número de ciclos y representan la cantidad de carga almacenada por gramo de óxido complejo.

La figura 7 anexa representa la ciclabilidad de los electrodos (expresada en % de pérdida/ciclo; eje vertical de la izquierda, curva con los círculos vacíos) en función del porcentaje de cobertura (%), así como la capacidad de los electrodos (expresada en mAh/g; eje vertical de la derecha, curva con los círculos llenos) en función también del porcentaje de cobertura (%).

Estos resultados indican que un porcentaje de cobertura comprendido entre aproximadamente el 40% y el 60% es óptimo, considerando los aspectos de ciclabilidad y de capacidad.

Análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB) del electrodo

Las imágenes de la figura 8 muestran unas fotografías tomadas por MEB con la ayuda de un microscopio GEOL 6400 con un aumento de 30000 de la superficie del electrodo a base de las partículas de LiV_3O_8 no modificadas, después de 50 ciclos (fotografía de la izquierda), y de la superficie de un electrodo a base de partículas de LiV_3O_8-PPO, después de 70 ciclos (fotografía de la derecha).

Estas imágenes muestran que el electrodo de óxido no modificado presenta una capa en la superficie después de 50 ciclos, resultando dicha capa de la descomposición del electrolito. Al contrario, el electrodo a base de las partículas de LiV_3O_8-PPO conforme a la invención no presenta ninguna capa en la superficie, incluso después de 70 ciclos. Estos resultados confirman que el injerto de PPO en la superficie de las partículas de LiV_3O_8 impide la degradación del electrolito.

REIVINDICACIONES

1. Electrodo que comprende un soporte conductor eléctrico que tiene un material de electrodo, caracterizado por que el material de electrodo comprende una materia activa constituida por partículas de un óxido complejo que tienen a su superficie unos grupos orgánicos fosforados fijados por unión covalente, y por que el porcentaje de cobertura de los grupos orgánicos fosforados en la superficie de las partículas del óxido complejo varía del 40 al 60%.

2. Electrodo según la reivindicación 1, caracterizado por que el porcentaje de cobertura de los grupos orgánicos fosforados en la superficie de las partículas del óxido complejo es del orden del 50%.

3. Electrodo según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que los grupos orgánicos fosforados están fijados por injerto tridentado, por injerto bidentado o por injerto monodentado.

4. Electrodo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los grupos orgánicos fosforados se seleccionan entre RP, (RO)P, RP(OR), R_2P, $(RO)_2P$, $RP(OR)_2$, $(RO)_3P$, $R_2P(OR)$ en los que los grupos R son unos grupos idénticos o diferentes seleccionados entre el hidrógeno, los grupos alquilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono y los grupos fenilo, teniendo dichos grupos eventualmente al menos un sustituyente que tiene una función capaz de reaccionar por sustitución, adición, condensación o polimerización.

5. Electrodo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las partículas del óxido complejo se seleccionan entre las partículas de LiV_3O_8, $LiMn_2O_4$, $LiCoO_2$, $LiMPO_4$ con M = Fe, Mn o Co, Li_2MSiO_4 con M = Fe, Mn o Co, $LiFeBO_3$, $Li_4Ti_5O_{12}$, $LiMn_2O_4$, $LiNi_{1-y-z}Mn_yCo_zAl_tO_2$ ($0 < y < 1$; $0 < z < 1$; $0 < t < 1$), V_2O_5, MnO_2, $LiFePO_4F$, $Li_3V_2(PO_4)_3$, y $LiVPO_4F$.

6. Electrodo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la materia activa comprende además al menos un constituyente seleccionado entre un material que confiere unas propiedades de conducción iónica, un material que confiere unas propiedades de conducción electrónica, y eventualmente un material que confiere unas propiedades mecánicas.

7. Electrodo según la reivindicación 6, caracterizado por que el material que confiere unas propiedades de conducción iónica es una sal de litio.

8. Electrodo según la reivindicación 6, caracterizado por que el material que confiere unas propiedades de conducción electrónica es un carbono.

9. Electrodo según la reivindicación 6, caracterizado por que el material que confiere unas propiedades mecánicas es un ligante orgánico.

10. Electrodo según la reivindicación 6, caracterizado por que el material de electrodo comprende del 50 al 90% en peso de partículas del óxido complejo modificado, del 10 al 30% en peso del material que confiere unas propiedades de conducción electrónica, y eventualmente como máximo el 10% en peso del material que confiere unas propiedades mecánicas.

11. Electrodo según la reivindicación 9, caracterizado por que el material de electrodo comprende el 70% en peso de partículas del óxido complejo modificado y el 30% en peso del material que confiere unas propiedades de conducción electrónica.

12. Electrodo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el soporte colector es un colector de corriente de aluminio para un electrodo positivo, y de cobre para un electrodo negativo.

13. Procedimiento de fabricación de un electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que comprende las etapas que consisten en preparar un óxido complejo modificado por reacción de un óxido complejo con un reactivo fosforado que tiene un grupo P=O, y en depositar el óxido complejo modificado obtenido sobre un soporte conductor eléctrico.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que el reactivo fosforado responde a la fórmula $R_{3-n}(RO)_nP=O$ en la que n es un número entero que va de 1 a 3, siendo los grupos R unos grupos idénticos o diferentes seleccionados entre el hidrógeno, los grupos alquilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono y los grupos fenilo, teniendo dichos grupos eventualmente al menos un sustituyente que tiene una función capaz de reaccionar por sustitución, adición o polimerización.

15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 14, caracterizado por que el reactivo fosforado es el ácido fenilfosfónico (PPO).

16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado por que la etapa de preparación del óxido complejo modificado se efectúa durante un tiempo de 24 horas.

17. Batería de litio que comprende un electrodo positivo y un electrodo negativo separados por un electrolito que comprende una sal de litio en solución en un disolvente, cuyo funcionamiento está asegurado por la circulación

reversible de iones de litio entre dichos electrodos, caracterizada por que al menos uno de los electrodos es un electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

18. Batería según la reivindicación 17, caracterizada por que el electrodo definido en las reivindicaciones 1 a 12 es el electrodo positivo.

19. Batería según la reivindicación 18, caracterizada por que el electrodo negativo está constituido por litio metálico, o por una aleación de litio seleccionada entre las aleaciones β-LiAl, γ-LiAl, LiPb, Li-Cd-Pb, Li-Sn, Li-Sn-Cd, y Li-Sn.

20. Batería según la reivindicación 18, caracterizada por que el electrodo negativo comprende un ligante orgánico y un material capaz de insertar de manera reversible unos iones de litio de bajo potencial redox.

FIG. 1

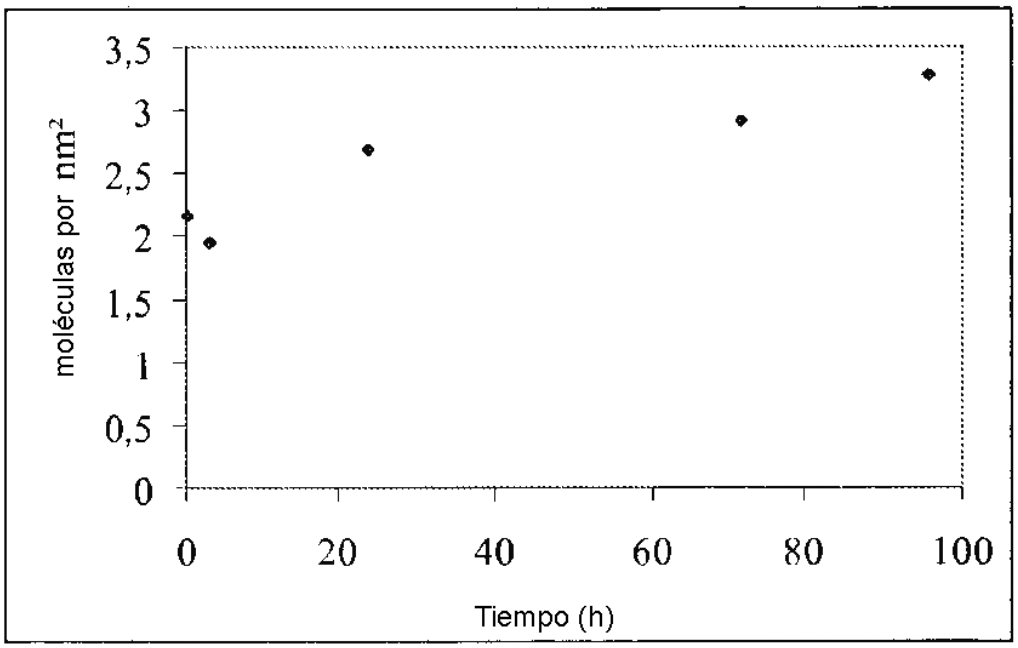

3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
moléculas por nm²
0
20
40
60
80
100
Tiempo (h)

FIG. 2

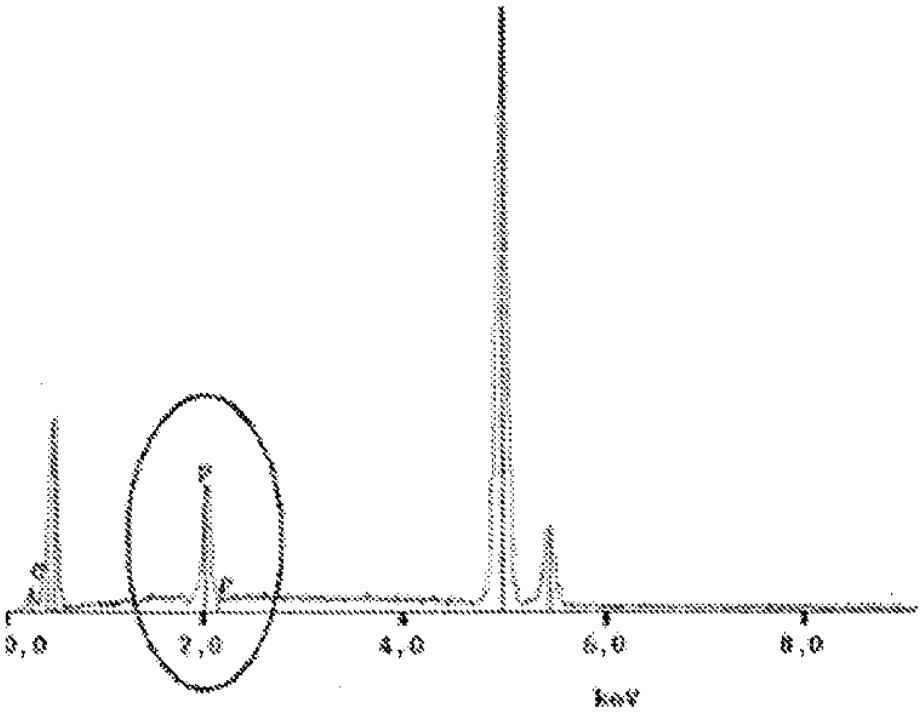

0,0
2,0
4,0
6,0
8,0
keV

FIG. 3

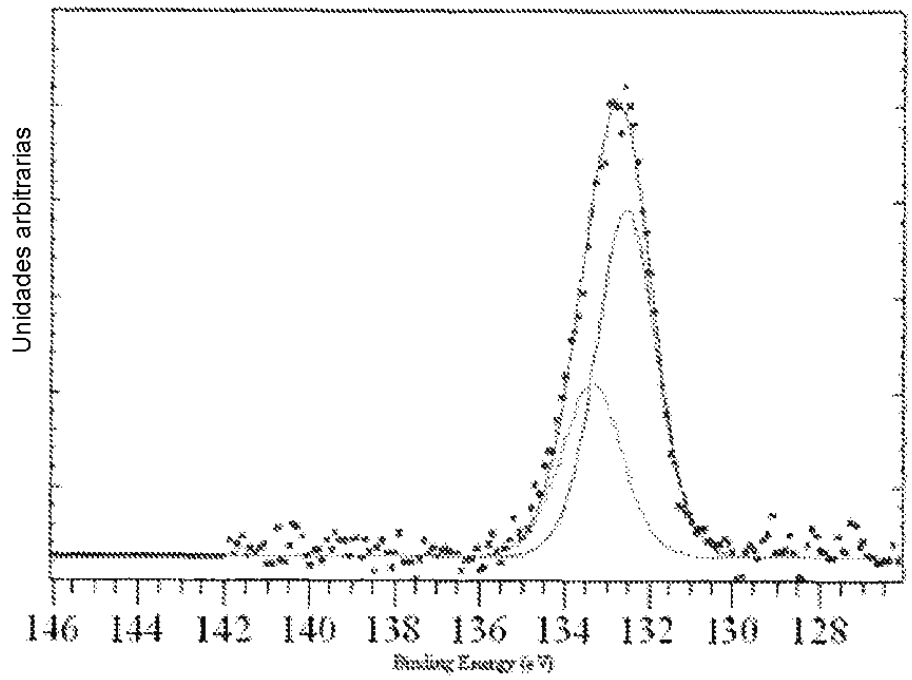

Unidades arbitrarias
146
144
142
140
138
136
134
132
130
128

FIG. 4

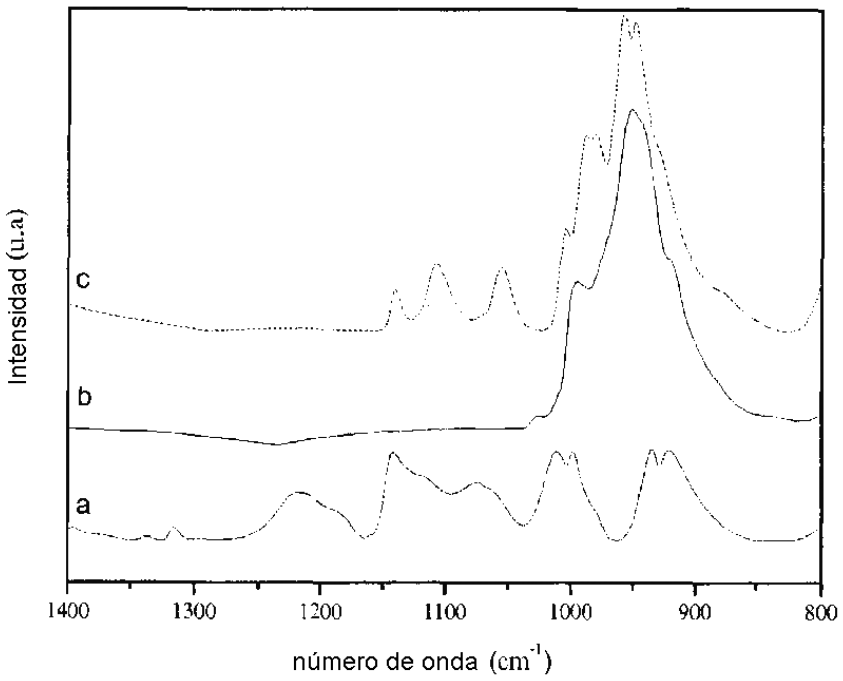

Intensidad (u.a)
c
b
a
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
número de onda (cm-1)

FIG. 5

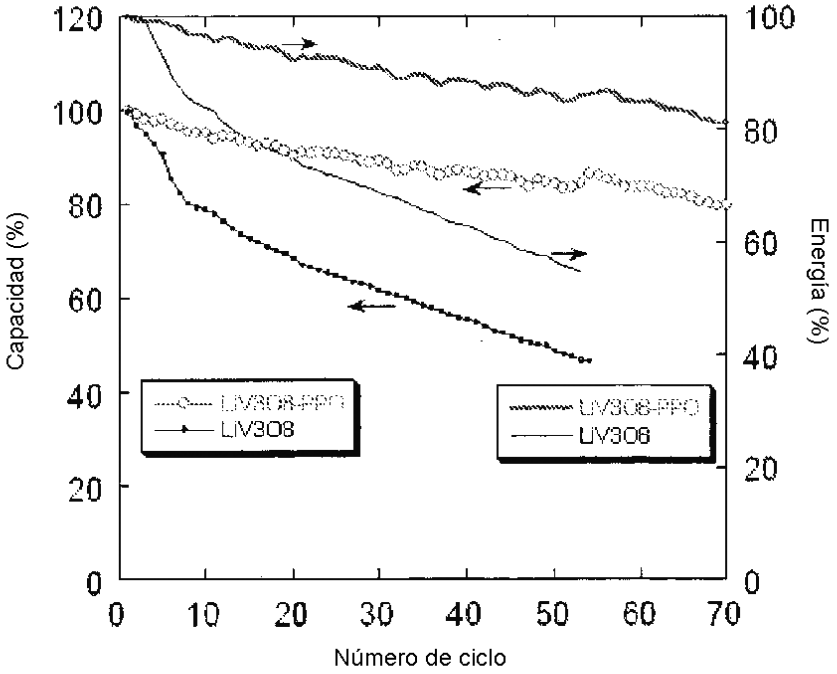

120
100
80
60
40
20
0
100
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
50
60
70
Capacidad (%)
Energía (%)
Número de ciclo
LIV308-PPO
LIV308
LIV306-PPO
LIV306

FIG. 6

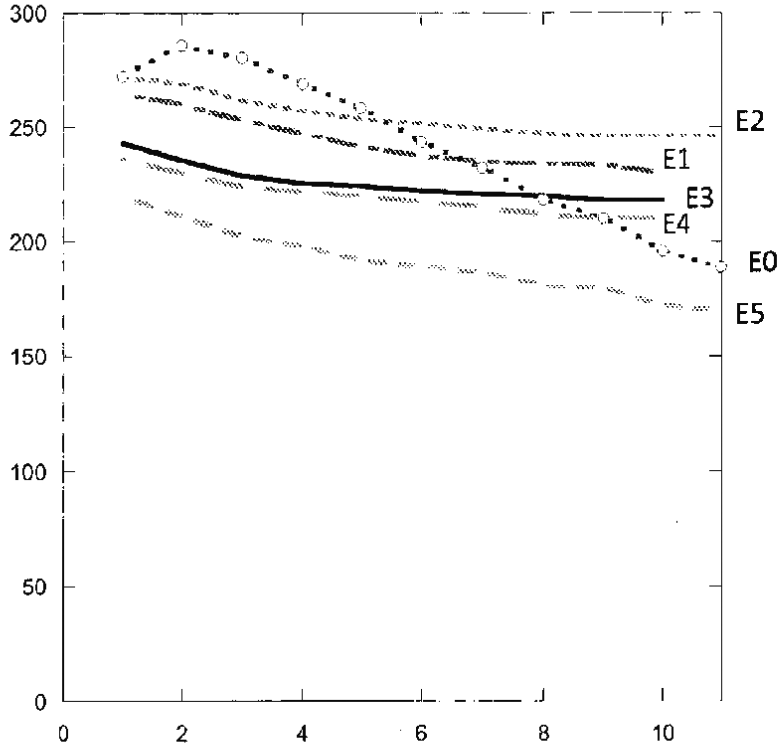

300
250
200
150
100
50
0
0
2
4
6
8
10
E2
E1
E3
E4
E0
E5

FIG. 7

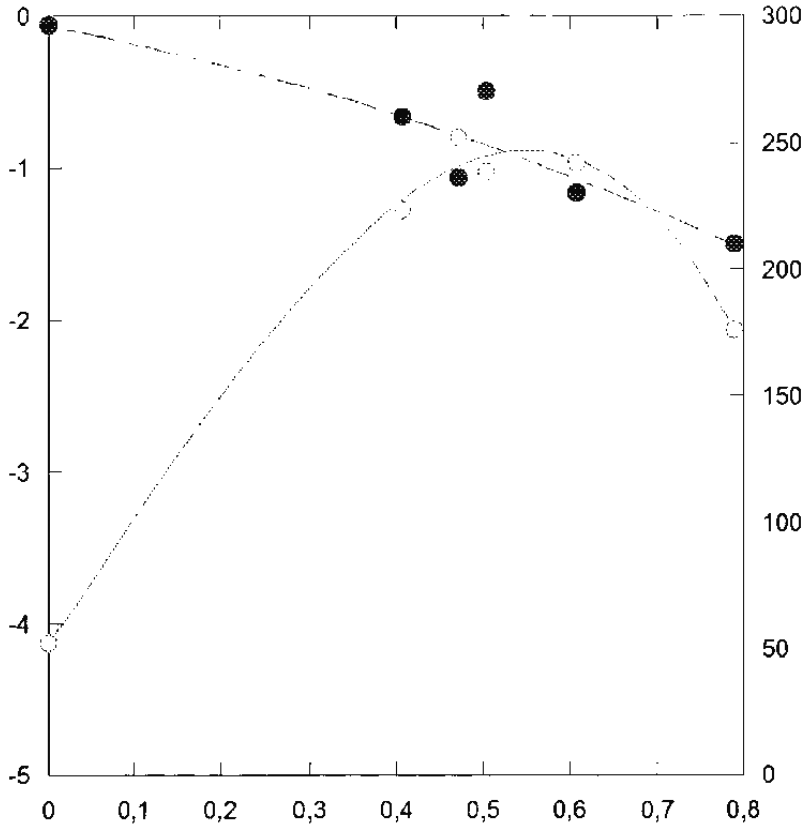
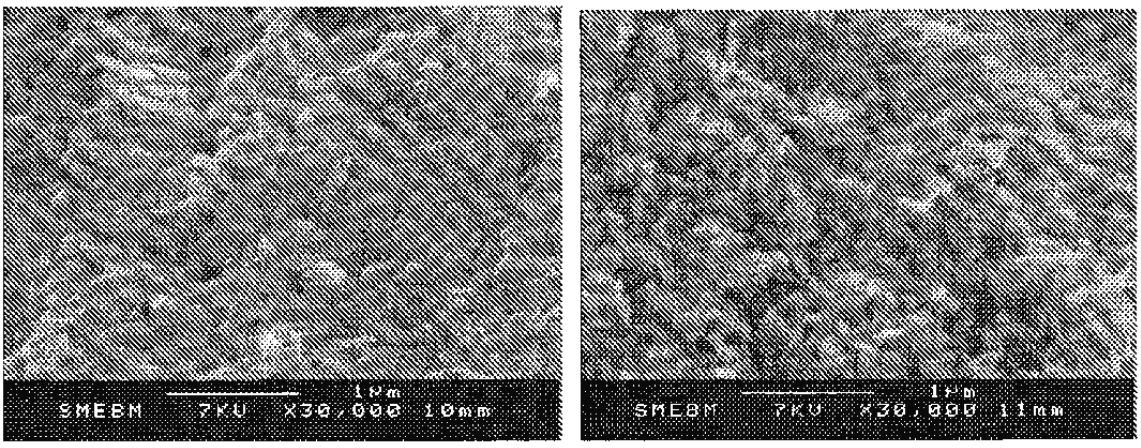

0
-1
-2
-3
-4
-5
300
250
200
150
100
50
0
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8

FIG. 8

a **b**


SMEBM 7KV X30,000 10mm
SMEBM 7KV X30,000 11mm