

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 230**

51 Int. Cl.:

C25D 9/02 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01G 2/12 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0565 (2010.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

H01M 10/54 (2006.01)

H01M 14/00 (2006.01)

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 10/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.09.2016 PCT/EP2016/072180**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.04.2017 WO17055126**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.09.2016 E 16777927 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 3356580**

54 Título: **Dispositivos electroquímicos con un colector de corriente que tiene una resistencia incrementada a la corrosión**

30 Prioridad:

29.09.2015 EP 15306527

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

08.06.2020

73 Titular/es:

**UNIVERSITE DE NANTES (100.0%)
1 quai de Tourville
44000 Nantes, FR**

72 Inventor/es:

**MARTIN, CÉDRIC;
BRISSE, ANNE-LISE y
BROUSSE, THIERRY**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 765 230 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

Dispositivos electroquímicos con un colector de corriente que tiene una resistencia incrementada a la corrosión

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere al campo de los dispositivos de almacenamiento de energía, a baterías de iones litio, de iones sodio, de iones magnesio, de iones calcio o de iones aluminio, condensadores electroquímicos, los denominados supercondensadores, condensadores de iones litio o de iones sodio, dispositivos híbridos que son intermedios entre baterías y supercondensadores, baterías fotográficas o dispositivos electrocrómicos.

Se aplica más particularmente al campo de los colectores de corriente que se incluyen en este tipo de baterías o dispositivos.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En dispositivos o baterías de este tipo, el colector de corriente comprende, en general, una hoja de metal, principalmente a base de aluminio, para proporcionar la conexión eléctrica al electrolito.

Un colector de corriente es un soporte metálico, cuya función es la de proporcionar o recolectar electrones de un electrodo dentro de un dispositivo electroquímico o un dispositivo foto-electroquímico.

15 En los dispositivos o baterías, especialmente baterías de litio recargables, en el que el electrolito sólido o líquido incluye una sal altamente conductora tal como el anión trifluorosulfonimida (TFSI⁻), la corrosión se observa a menudo después de varias ciclaciones o en altos potenciales. Ésta es principalmente una corrosión localizada, denominada corrosión por picadura, que induce pequeños agujeros en el metal del colector de corriente, modifica sus propiedades y reduce su eficiencia y, en consecuencia, afecta a la eficiencia de la batería o dispositivo.

20 Con el fin de atenuar, o al menos limitar, la corrosión por picadura se han propuesto todavía varios enfoques.

Una primera aproximación es modificar la composición del electrolito en contacto con el colector de corriente. Se han realizado numerosos intentos, entre otros:

- 25 - aumentar la concentración de LiTFSI en el electrolito de las baterías de iones litio (Kazuaki Inoue et al., "Suppression of aluminum corrosion by using high concentration of LiTFSI" en Journal of Power Sources, vol. 231, págs. 234-238, 2013);
- incorporar nanopartículas en el electrolito de LiTFSI, por ejemplo nanopartículas de humo de sílice (Yangxing Li et al. "Attenuation of aluminum current collector corrosion in LiTFSI electrolytes using fumed silica nanoparticles" en Electrochemical and Solid-State Letters, vol. 7, págs. A228-A230, 2004);
- 30 - añadir una pequeña cantidad de LiPF₆ en un electrolito que contiene principalmente LiTFSI como sal de litio (Mouad Dahbi et al. "Comparative study of EC/DMC LiTFSI and LiPF₆ electrolytes for electrochemical storage" en Journal of Power Sources, vol. 196, págs. 9743-9750, 2011);
- uso de líquido iónico en lugar de los disolventes de carbonatos orgánicos clásicos (carbonato de etileno EC, carbonato de dietilo DEC, carbonato de dimetilo DMC) en el electrolito (C. Peng et al. "Anodic behavior of Al current collector in 1-alkyl-3-methylimidazolium bis [(trifluoromethyl)sulfonyl]amide ionic liquid electrolytes" en Journal of Power Sources, nº173, págs. 510-517, 2007).

El documento EP 2 800 197 describe un dispositivo electroquímico que comprende un electrolito que contiene TFSI⁻ y n-fluoro carbonato de dietilo.

En la batería del documento US 5 652 072, que tiene un colector de corriente de aluminio, un compuesto de fluoro electrolito con cadena de alquilo se añade como una sal en el TFSI⁻.

40 Las soluciones técnicas aportadas por esta primera aproximación modifican el entorno del colector de corriente. Dichas modificaciones o incorporación de aditivos conducen a mayores costos del electrolito.

Otro enfoque es reemplazar el colector de corriente de aluminio por un nuevo material, por ejemplo una película flexible hecha de grafito pirolítico poliimida tal como se describe por P. Han et al. "Anticorrosive flexible pyrolytic polyimide graphite film as a cathode current collector in lithium bis(trifluoromethane sulfonyl)" en Electrochemistry Communications, págs. 70-73, 2014. Este material es más caro que la lámina de aluminio y menos fácil de procesar. Su uso limita seriamente el número de posibles aplicaciones.

5 Todavía otro enfoque es recubrir la superficie del colector de corriente de aluminio con una capa protectora tal como se describe en el documento WO 2005/089390 y en el documento US 2012/0121974, que describen una célula electroquímica de iones litio, en el que el colector de corriente del cátodo que comprende aluminio o una aleación de aluminio tiene un recubrimiento protector, electrónicamente conductor en su superficie, hecho de carbono o grafito sustancialmente puro o mezclado con un polímero para obtener buenas propiedades mecánicas del recubrimiento y una buena adherencia del recubrimiento a la superficie de la lámina metálica, siendo esta última realización preferida en la técnica. En este caso (carbono + polímero), el espesor del recubrimiento es de 0,1 μm a 10 μm. Sin embargo, el ejemplo 1 del documento US 2012/0121974 demuestra que el revestimiento protector de carbono conductor por sí solo no es suficiente para evitar la corrosión del colector de corriente de aluminio y, en consecuencia, describe en ejemplos adicionales la adición de LiBOB o LiPF₆ a la solución electrolítica para inhibir la corrosión.

10 Por lo tanto el objetivo principal de la presente invención es proporcionar un dispositivo electroquímico o un dispositivo foto-electroquímico que tenga un colector de corriente con propiedades mejoradas anti-corrosión, preferiblemente sin modificar el electrolito en contacto con un colector de corriente de este tipo.

15 Otro objetivo de la invención es proporcionar un dispositivo electroquímico o un dispositivo foto-electroquímico que tenga un colector de corriente para las células electroquímicas con una resistencia a la corrosión mejorada, en particular, a la corrosión por picadura y, por lo tanto, prolongar la vida del dispositivo.

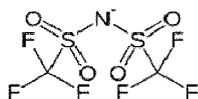
Otro objetivo de la invención es proporcionar un dispositivo electroquímico o un dispositivo foto-electroquímico que tenga un colector de corriente que será resistente a la corrosión y resistente al calor, de bajo costo y fácilmente procesable.

20 **BREVE SUMARIO DE LA INVENCION**

Los inconvenientes anteriores de los colectores de corriente de la técnica anterior en dispositivos electroquímicos que comprenden un electrolito que contiene un dispositivo electroquímico de iones TFSI o dispositivo foto-electroquímico son superados por el dispositivo de la presente invención.

25 De acuerdo con la invención, el dispositivo electroquímico o dispositivo foto-electroquímico que comprende un electrolito que contiene un anión bistriflimida, en adelante denominado TFSI⁻, al menos dos electrodos, estando cada uno de estos electrodos en contacto con un colector de corriente que comprende un soporte metálico se caracteriza porque al menos un electrodo tiene un colector de corriente, cuyo soporte metálico comprende una superficie electro-activa con cadenas funcionales de carbono fluorado lineales o ramificadas, que comprende restos perfluoroalquil-arilo, en forma de una capa molecular que mejora la resistencia a la corrosión de dicha superficie electro-activa en comparación con una superficie no funcionalizada, en donde no se altera el paso de electrones entre dicho electrodo y su colector de corriente, estando la superficie electro-activa en la interfaz entre dicho electrodo y su colector de corriente, que está en contacto directo con el soporte de metal.

30 El anión bistriflimida que se conoce sistemáticamente como anión bis(trifluorometano)sulfonimida y conocido coloquialmente como TFSI⁻, es), un anión no coordinante con la fórmula química [(CF₃SO₂)₂N]⁻ y la fórmula desarrollada :



Moléculas de este tipo se han descrito en el documento EP 2 431 165 para injertar una capa antiadherente en un punzón de compresión hecho de acero, pero no en un dispositivo electroquímico.

40 También se conoce a partir del documento US 5 124 022 un condensador electrolítico que comprende un soporte de metal (aluminio) cubierto con una capa fluorada, en donde una barrera de óxido de aluminio está presente entre el soporte de metal y la capa fluorada, siendo este dispositivo como un dispositivo dieléctrico.

45 En particular, el resto perfluoroalquil-arilo es preferiblemente un ciclo aromático que está mono- o di-sustituido, respectivamente, con una o dos cadena(s) de perfluoroalquilo, lineales o ramificadas, preferiblemente cadena(s) de perfluoro-alquilo C₁ a C₂₀, lineales o ramificadas, más preferiblemente cadena(s) de perfluoro-alquilo C₁ a C₁₀, lineales o ramificadas.

Por ejemplo, la cadena de carbono fluorada lineal o ramificada puede ser una cadena de perfluoroalquilo elegida entre los siguientes grupos: grupo trifluorometilo, perfluorohexilo y perfluorooctilo.

El soporte de metal del colector de corriente puede ser una aleación de aluminio o un sustrato de aluminio que tiene una pureza superior a 95 %, preferiblemente una pureza igual o superior a 99 %, o una aleación de aluminio que comprende más de 95 % de Al, preferiblemente más de 99 % de Al.

5 En una primera realización de la invención, el electrolito que contiene TFSI⁻ es un electrolito líquido, preferiblemente un electrolito líquido orgánico o iónico.

Por ejemplo, el electrolito de TFSI⁻ puede ser una mezcla de una sal que contiene dicho anión TFSI⁻ (tal como LiTFSI, NaTFSI y/o NH₄TFSI), y un disolvente orgánico o mezcla de disolventes orgánicos (tales como carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, carbonato de etilo, γ -butirolactona), que opcionalmente contienen aditivos (tal como carbonato de vinileno).

10 El electrolito TFSI⁻ puede también ser una mezcla de una sal que contiene dicho anión TFSI⁻ (tal como LiTFSI, NaTFSI y/o NH₄TFSI) disuelto en sales fundidas puras o diluidas, sistemáticamente conocidas como líquidos iónicos (este tipo de sales pueden elegirse entre 1-etil-3-metilimidazolio bis-(trifluorometilsulfonil)-imida, N-propil-N-metilpirrolidinio bis(trifluorometanosulfonil)imida, 1-butil-1-metilpirrolidinio bis(trifluorometanosulfonil)imida).

15 La lista anterior no es limitativa y se pueden emplear otros disolventes o líquidos iónicos que pueden ser sales basadas en TFSI⁻ disueltas.

En una segunda realización de la invención, el electrolito que contiene TFSI⁻ es un electrolito sólido, preferiblemente un electrolito a base de polímero, o un ionogel físico, o un ionogel químico.

20 Como ejemplo de dicho electrolito sólido es preferiblemente una mezcla de una sal que contiene un anión TFSI⁻, tal como LiTFSI, NaTFSI o NH₄TFSI, y un polímero o mezcla de polímeros, tales como poli(óxido de etileno) y/o poli(fluoruro de vinilideno).

Como ejemplo de ionogel es preferiblemente una mezcla de un líquido iónico que contiene TFSI⁻ y un líquido iónico y una sal que contiene TFSI⁻, tal como LiTFSI, NaTFSI o NH₄TFSI, y una matriz de sílice o una mezcla de sílice y una matriz polimérica.

25 Por supuesto, la lista anterior no es limitativa y se puede emplear cualquier polímero que exhiba propiedades de solvatación o cualquier ionogel en el que se pueda añadir la sal basada en TFSI⁻.

Como se verá en los ejemplos que figuran más adelante, el colector de corriente funcionalizado molecular de los dispositivos electroquímicos de la presente invención proporciona propiedades anti-corrosión mejorada, sin requerir el uso de un aditivo anti-corrosión en el electrolito. Esto conduce a una vida mejorada de los dispositivos que utilizan dicho colector de corriente.

30 Además de ello, este tipo de colector de corriente es un colector de corriente de bajo coste, que es fácilmente procesable, no tóxico y resistente al calor (hasta 400°C).

35 El dispositivo electroquímico o dispositivo foto-electroquímico de la presente invención está seleccionado entre: un dispositivo de almacenamiento de energía, una batería de iones litio, una de iones sodio, una de iones magnesio, una de iones calcio o una de iones aluminio (incluyendo baterías de metal-aire que utilizan uno de los metales correspondientes), un condensador electroquímico denominado supercondensador, un condensador de iones litio o de iones sodio, un dispositivo híbrido que es intermedio entre la batería y el supercondensador, una fotobatería o un dispositivo electro-crómico.

40 Como un ejemplo, el dispositivo electroquímico de la invención es una batería de iones de litio, que comprende
 - un ánodo de grafito con un colector de corriente de cobre,
 - un cátodo de níquel, manganeso y cobalto con un colector de corriente de aluminio que tiene una superficie electro-activa con cadenas funcionales de carbono fluoradas, lineales o ramificadas, que comprenden restos perfluoroalquil arilo, y
 - LiTFSI 0,75 M en una mezcla de carbonato de etileno y carbonato de dietilo como electrolito.

45 La presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar el colector de corriente funcionalizado anterior, que comprende las siguientes etapas principales:

- proporcionar un colector de corriente para dispositivos electroquímicos, comprendiendo dicho colector de corriente un soporte con una superficie metálica;

- 5 - pulir en seco dicha superficie metálica con un abrasivo fino para separar cualquier capa de óxido, luego lavar dicha superficie con un disolvente orgánico bajo tratamiento con ultrasonidos para obtener una superficie electro-activa pulida;
- 5 - funcionalizar la superficie electro-activa pulida sumergiendo dicha superficie del colector de corriente en una solución que comprende una sal de diazonio de un resto perfluoroalquil-arilo, en condiciones reductoras de la sal de diazonio y obtener una superficie electro-activa funcionalizada con el resto perfluoroalquil-arilo,
- opcionalmente, lavar la superficie funcionalizada con un disolvente orgánico bajo tratamiento con ultrasonidos, para separar las moléculas no funcionalizadas de la superficie electro-activa del soporte.

10 Preferiblemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención, la etapa funcionalizada se lleva a cabo en una célula electroquímica, una célula fotoquímica, una célula calentada o una célula tratada mediante ultrasonidos y/o con la ayuda de un reductor químico en dicha solución.

La etapa de pulido es preferiblemente una etapa de pulido en seco. Por ejemplo, como se mostrará en el ejemplo comparativo 3 a continuación, se obtienen mejores resultados con una etapa de pulido en seco cuando el soporte de metal comprende aluminio.

15 La etapa de funcionalización se puede realizar en un célula cronoamperométrica que contiene una solución que comprende una sal de diazonio del resto de perfluoroalquil-arilo funcionalizante, un electrodo auxiliar, un electrodo de referencia y dicho soporte metálico como electrodo de trabajo, a un potencial bajo el potencial redox de dicha sal de diazonio del resto perfluoroalquil-arilo funcionalizante.

20 Preferiblemente, el electrodo auxiliar de la cronoamperométrica es una placa electrónicamente conductora, tal como platino, y el electrodo de trabajo de la cronoamperométrica es dicho soporte metálico del colector de corriente hecho de un sustrato de aluminio que tiene una pureza por encima de 95%, preferiblemente una pureza igual o superior al 99%, o hecho de una aleación de aluminio que comprende más del 95% de Al, preferiblemente más del 99% de Al.

El electrodo de referencia puede ser de Ag/Ag Cl, en donde el potencial preferido para la etapa de funcionalización cronoamperométrica es entonces de -0,9 V *frente a* Ag/AgCl.

25 Estas y otras realizaciones de la presente invención resultarán más evidentes cuando se lean con la siguiente descripción de los ejemplos en relación con los siguientes dibujos adjuntos:

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

30 La FIG. 1 presenta diagramas de Nyquist, antes de la ciclación, de un colector de corriente de aluminio no funcionalizado (no tratado) y de un colector de corriente de aluminio funcionalizado (tratado) de acuerdo con la presente invención;

la FIG. 2 es un diagrama esquemático de un circuito eléctrico equivalente para interfaces de un colector de corriente no funcionalizado;

la FIG. 3 es un diagrama esquemático de un circuito eléctrico equivalente para interfaces del colector de corriente funcionalizado.

35 la FIG. 4 son curvas de barrido de voltametría lineales de los sustratos funcionalizados y no funcionalizados de aluminio;

la FIG. 5A y la FIG. 5B son imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de sustrato de aluminio no funcionalizado (no tratado) y sustrato de aluminio funcionalizado (tratado) de acuerdo con la invención;

40 la FIG. 6 muestra curvas de ciclación galvanostática en el ciclo 1 (C/10) de colectores de corriente funcionalizados y no funcionalizados;

la FIG. 7 muestra curvas de ciclación galvanostática en el ciclo 10 (C/10) de colectores de corriente funcionalizados y no funcionalizados;

la FIG. 8 son curvas de barrido de voltametría lineales de sustratos de aluminio no funcionalizados y funcionalizados del ejemplo comparativo 2;

45 la FIG. 9 es una sección transversal esquemática de una batería de iones litio en forma de una pila de botón.

la FIG. 9A es una imagen en sección transversal SEM de la interfaz entre el cátodo y el colector de corriente funcionalizado;

la FIG. 10 muestra curvas del segundo ciclo galvanostático (voltaje frente al tiempo) para la batería del ejemplo 4 con colector de corriente de aluminio funcionalizado (G) en comparación con la misma batería con colector de corriente de aluminio no funcionalizado (NG);

la FIG. 11 muestra la evolución de la capacidad de descarga durante los primeros 10 ciclos para baterías del ejemplo 4 con colector de corriente de aluminio funcionalizado (G) en comparación con la misma batería con colector de corriente de aluminio no funcionalizado (NG).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

EJEMPLO 1

I/ Procedimiento de funcionalización de un colector actual

I-a) Productos químicos

Todos los productos químicos estándar fueron adquiridos de Sigma Aldrich. En los ejemplos, el precursor de anilina para preparar la sal de diazonio era 4-(heptadecafluorooctil)anilina, el agente reductor *terc.*-butilnitrito y el electrolito era tetrafluoroborato de tetraetilamonio disuelto en acetonitrilo. Todos esos reaccionantes se utilizaron como se recibieron.

I-b) Preparación de sustratos de aluminio.

Se eligió una lámina (lámina de 125 μm de espesor) de aluminio no aliado con una pureza del 99%. Antes de realizar cualquier funcionalización en este colector de corriente, la superficie se pulió en seco utilizando un abrasivo más fino (preferiblemente grado 500) para separar la capa de óxido de aluminio, y luego se lavó en un baño con acetona y etanol utilizando tratamiento con ultrasonidos.

I-c) Funcionalización

Se llevaron a cabo experimentos de funcionalización típicos al aire libre a temperatura ambiente (20-25°C) y la presión atmosférica.

Se preparó una primera solución de electrolito de tetrafluoroborato de tetraetilamonio 0,1 M en acetonitrilo. Luego se preparó una segunda solución de sales de diazonio (10 mM) añadiendo a la primera solución 4-(heptadecafluorooctil)anilina y 3 equivalentes de nitrito de *terc.*-butilo. Esta "solución de diazonio" se mantuvo bajo agitación durante 30 minutos.

Se llevaron a cabo experimentos de funcionalización electroquímicos en una celda de tres electrodos que contenía la "solución de diazonio" y que comprende un electrodo de trabajo en el que se lleva a cabo la reacción de funcionalización (hoja de aluminio), un electrodo auxiliar (placa de platino) y un electrodo de referencia (Ag/AgCl). La cronoamperometría (CA) permitió reducir los cationes de diazonio en el sustrato de aluminio para formar una superficie funcionalizada. El electrodo de trabajo se polarizó a -0,9 V frente a Ag/AgCl durante diferentes períodos de tiempo (preferiblemente al menos 1 minuto) de acuerdo con el grado deseado de funcionalización. Al final del proceso de funcionalización, el colector de corriente modificada se lavó sumergiéndolo en acetona bajo tratamiento con ultrasonidos para separar las moléculas no funcionalizadas de la superficie de aluminio.

II/Caracterización de la superficie funcionalizada.

II-a) Modificación de la superficie

Con el fin de medir la tensión superficial y también observar la forma de una gota de agua sobre el sustrato, los ángulos de contacto de cada una de las muestras se midieron 5 veces utilizando el método de la gota sésil dispensando gotitas de 1 mL en las superficies de la muestra. Todas las mediciones del ángulo de contacto se tomaron en condiciones ambientales de laboratorio con una temperatura de $\sim 20^\circ\text{C}$ y una humedad relativa de $\sim 45\%$.

Además, la superficie se observó con un microscopio electrónico de barrido y se analizó por espectroscopia de dispersión de rayos X. Los resultados se presentan en la Tabla 1 que figura a continuación:

Tabla 1

Sustrato	Funcionalización por CA	Ángulo de contacto con el agua	Energía superficial (mN m ⁻¹)			Microanálisis de rayos X (% en masa de flúor)
			Total	Componente polar	Componente dispersivo	
Papel de aluminio 99% - 125 μm	no	63	43	12	31	0,05 ± 0,06
	sí	92	20	5	15	0,30 ± 0,06
CA = cronoamperometría % en masa de flúor dada para un 100 x 100 x 1 μm ³						

Se observa un aumento drástico del % en masa de flúor y se asigna a la presencia de grupos perfluoroalquilo en la superficie funcionalizada.

- 5 El ángulo de contacto de la gota de agua es más alto para el aluminio modificado y el valor del componente polar de la superficie de energía disminuye cuando se funcionaliza el sustrato. Todos estos resultados permiten concluir sobre la modificación de muestras de superficie de aluminio funcionalizando una capa molecular hidrofóbica.

II-b) Espectroscopía de impedancia

- 10 La espectroscopia de impedancia (véase el diagrama de Nyquist en la Figura 1) permite principalmente determinar que la superficie del colector de corriente ha sido modificada por el procedimiento de funcionalización. Después del establecimiento de un modelo (véanse las Figuras 2 y 3 y los valores calculados respectivos presentados en las tablas 2 y 3) es posible notar una nueva entrada debido a la capa funcionalizada.

Tabla 2

Índice i	R _i (Ω)	Q _i (F.s ^{-1/ai})	a _i
0	6	-	-
1	-	-	-
2	309	33 10 ⁻⁶	0,73
3	459	0,7 10 ⁻³	0,66

- 15 Tabla 3

Índice i	R _i (Ω)	Q _i (F.s ^{-1/ai})	a _i
0	6	-	-
1	14	2 10 ⁻⁶	0,1
2	423	29 10 ⁻⁶	0,75
3	264	0,9 10 ⁻³	0,68

- 20 Esta nueva entrada tiene una baja resistencia (14 Ω) y un elemento de fase constante (CPE) de 2.10⁶ F s^{-1/a}. Los valores calculados indican que esta nueva entrada (debido a la capa molecular funcionalizada) es débil y tiene poca influencia en la transferencia de electrones. Por lo tanto, no alteraría los requisitos básicos para un colector de corriente.

III/ Efecto de funcionalizar

III-a) Voltamperometría de Barrido Lineal

Cédula electroquímica (cédula Swagelock):

- 25 - Referencia y contraelectrodo = litio metálico;
 - Electrodo de trabajo = aluminio (superficie funcionalizada o no funcionalizada);
 - Electrolito = LiTFSI 0,75 M en EC:DEC (3:7).
 (EC = Carbonato de etileno / DEC = Carbonato de dietilo)

Parámetros:

- Velocidad = 1 mV s⁻¹;
- Superficie del electrodo = 1,13 cm²;
- E_{min} = E_{oc} (voltaje de circuito abierto);
- E_{máx} = 5 V *frente a* Li/Li⁺.

5

En este método voltamperométrico la corriente en un electrodo de trabajo se mide mientras que el potencial entre el electrodo de trabajo y un electrodo de referencia se barre linealmente con el tiempo, a partir de E_{min} a E_{máx} a una velocidad determinada. El área seleccionada analizada por este método es de 1,2 cm² para todas las muestras. Hay dos fenómenos para observar en la Figura 4.

10 En primer lugar, la corriente máxima medida a 5 V *frente a* Li/Li⁺ es totalmente diferente cuando el aluminio está funcionalizado o no. Se observa una disminución impresionante de la corriente máxima del 80 % cuando el colector de corriente de aluminio es funcionalizado por las moléculas funcionalizadas. Dado que la corriente es proporcional a la velocidad de corrosión, esto indica claramente que el tratamiento de funcionalización de acuerdo con la presente invención reduce las picaduras de aluminio en un factor de al menos 3.

15 El segundo parámetro interesante es el valor potencial en el que la corriente empieza a subir, lo que corresponde al potencial al que se inicia el fenómeno de la corrosión. En el gráfico se muestra que la curva correspondiente al colector de corriente funcionalizado comienza a elevarse después del no revestido.

20 Por lo tanto, la superficie funcionalizada de acuerdo con la presente invención aumenta el potencial de corrosión del colector de corriente de 3,9 V *frente a* Li/Li⁺ hasta 4,2 V *frente a* Li/Li⁺. Esto significa que el colector de corriente funcionalizado se puede utilizar a un potencial mayor que el no funcionalizado, lo que permite alcanzar un voltaje de celda más alto cuando este colector de corriente funcionalizado se integrará en un dispositivo real. Para un dispositivo de almacenamiento de energía, esto implicaría trabajar con una mayor densidad de energía en el dispositivo utilizando los colectores de corriente funcionalizados.

III-b) Microscopía electrónica de barrido

25 imágenes de SEM fueron tomadas con el modo de formación de imágenes de electrones secundarios y se presentan en las Figuras 5A y 5B.

30 La corrosión del aluminio aparece generalmente en forma de corrosiones localizadas denominadas picaduras, es decir: pequeños agujeros creados en la superficie metálica. Los agujeros (5 a 20 μm de diámetro) que se ven en la imagen de la derecha (Figura 5A) evidencian que el colector de corriente no tratado se degrada rápidamente por la corrosión. La imagen de la izquierda (Figura 5B) muestra la eficiencia del sustrato de aluminio funcionalizado de acuerdo con la presente invención, prácticamente sin agujeros (sin corrosión), lo que confirma los resultados electroquímicos presentados anteriormente.

III-c) Ciclación galvanostática

Celda electroquímica:

- Referencia y contraelectrodo = litio metálico;
 - Electrodo de trabajo = NMC (níquel manganeso cobalto) de cátodo (LiNi_{1/3} Mn_{1/3} Co_{1/3} O₂) fundido en aluminio no funcionalizado o funcionalizado; este material es un material estándar utilizado clásicamente como electrodo positivo en baterías de iones litio;
 - Electrolito = LiTFSI 0,75 M en EC:DEC (3:7).
- 40 (EC = Carbonato de etileno / DEC = Carbonato de dietilo)

Parámetros:

- Masa media de material activo = 5 mg cm²;
- Corriente promedio = ± 136 μA;
- E_{min} = 2,7 V *frente a* Li/Li⁺;
- E_{máx} = 4,2 V *frente a* Li/Li⁺;
- C/10.

45

Las curvas de ciclación galvanostática se presentan en las Figuras 6 y 7, respectivamente, correspondientes a ciclo 1 (C/10) y ciclo 10 (C/10).

50 Se puede observar que el electrodo NMC opera de la misma manera si la superficie del colector de corriente está funcionalizado o no, lo que significa que, como se esperaba, el tratamiento de funcionalización de acuerdo con la presente invención no cambia el comportamiento electroquímico del material catódico NMC.

La polarización es también un fenómeno interesante a considerar. De hecho, la anchura potencial observada entre la carga y la descarga es la misma para todas las baterías probadas. El cátodo NMC funciona como de costumbre cuando se deposita en un colector de corriente tratado. Por lo tanto, el tratamiento funcionalizante evita la corrosión del colector de corriente de aluminio sin inhibir el rendimiento electroquímico del electrodo NMC.

5 **EJEMPLO 2 (COMPARATIVO)**

IV/ Procedimiento de funcionalización de una molécula no fluorada

IV-a) Preparación de sustratos de aluminio

10 Se eligió una lámina (lámina de 125 μm de espesor) de aluminio no aliado con una pureza del 99%. Antes de realizar cualquier funcionalización en este colector de corriente, la superficie se pulió en seco utilizando un abrasivo más fino (grado 500) y luego se lavó con acetona y etanol bajo tratamiento con ultrasonidos.

IV-b) Funcionalización

Se llevaron a cabo experimentos de funcionalización típicos al aire libre a temperatura ambiente (20-25°C) y la presión atmosférica.

15 Se preparó una primera solución de electrolito de tetrafluoroborato de tetraetilamonio 0,1 M en acetonitrilo. Luego se preparó una segunda solución de sales de diazonio (10 mM) añadiendo a la primera solución 4-dodecil anilina y 3 equivalentes de nitrito de *terc.*-butilo. Esta "solución de diazonio" se mantuvo bajo agitación durante 30 minutos.

20 Se llevaron a cabo experimentos de funcionalización electroquímicos en una celda de tres electrodos que contenía la "solución de diazonio" y que comprende un electrodo de trabajo en el que se lleva a cabo la reacción de funcionalización (hoja de aluminio), un electrodo auxiliar (placa de platino) y un electrodo de referencia (Ag/AgCl). La cronoamperometría (CA) permitió reducir los cationes de diazonio en el sustrato de aluminio para formar una superficie funcionalizada. El electrodo de trabajo se polarizó a -1,2 V *frente a* Ag/AgCl durante diferentes períodos de tiempo de acuerdo con el grado deseado de funcionalización. Al final del proceso de funcionalización, el colector de corriente modificada se lavó sumergiéndolo en acetona bajo tratamiento con ultrasonidos.

IV-c) Caracterización de la superficie funcionalizada.

25 Con el fin de medir la tensión superficial y también observar la forma de una gota de agua sobre el sustrato, los ángulos de contacto de cada una de las muestras se midieron 5 veces utilizando el método de la gota sésil dispensando gotitas de 1 mL en las superficies de la muestra. Todas las mediciones del ángulo de contacto se tomaron en condiciones ambientales de laboratorio con una temperatura de ~20°C y una humedad relativa de ~45%.

Los resultados se presentan en la Tabla 4 que figura a continuación:

30 Tabla 4

Sustrato	Etapas de funcionalización por CA	Tiempo de funcionalización (min)	Ángulo de contacto con el agua	Energía superficial (mN m^{-1})		
				Total	Componente polar	Componente dispersivo
Papel de aluminio 99% - 125 μm	no	-	63	43	12	31
	sí	5	88	28	4	24
		1	93	34	1	32

CA = cronoamperometría

El ángulo de contacto de la gota de agua es más alto para el aluminio modificado y el valor del componente polar de la superficie de energía disminuye cuando se funcionaliza el sustrato.

35 Todos estos resultados permiten concluir sobre la modificación de muestras de superficie de aluminio funcionalizando una capa molecular hidrofóbica.

IV-d) Efecto de recubrir

Celda electroquímica:

- Electrodo de referencia y contraelectrodo = litio metálico;
- Electrodo de trabajo = aluminio (funcionalizado o no funcionalizado);
- Electrolito = LiTFSI 0,75 M en EC:DEC (3:7).

5

Parámetros:

- Velocidad = 1 mV s⁻¹;
- Superficie del electrodo = 1,13 cm²;
- E_{min} = E_{oc} (voltaje de circuito abierto);
- E_{máx} = 5 V *frente a* Li/Li⁺.

10

En este método voltamperométrico la corriente en un electrodo de trabajo se mide mientras que el potencial entre el electrodo de trabajo y un electrodo de referencia se barre linealmente desde E_{min} a E_{máx} a una velocidad fija. Las curvas son realmente similares: no hay reducción de la corriente de corrosión a 5 V *frente a* Li/Li⁺ y no hay una disminución en el aumento del potencial de corrosión. La molécula no fluorada funcionalizada en la superficie de aluminio no evita la corrosión del colector de corriente.

15 **EJEMPLO 3 (COMPARATIVO)**

Se ha sometido a ensayo la influencia de la etapa de pulido. El soporte es una lámina de aluminio Goodfellow con una pureza del 99%.

- La superficie de aluminio ha sido pulida con un papel abrasivo 800.

20

El tratamiento de funcionalización se ha realizado por cronoamperometría de acuerdo con las condiciones descritas en el ejemplo 1 (etapa I-c).

Los ensayos comparativos se han hecho antes y después de la funcionalización, con la lámina de aluminio sin pulir, después de pulir bajo lubricación con agua o con pulido en seco. Los resultados se presentan en la Tabla 5 que figura a continuación:

Etapa de pulido	Ángulo de contacto (°) de una gota de agua ANTES DE LA FUNCIONALIZACIÓN	Ángulo de contacto (°) de una gota de agua DESPUÉS DE LA FUNCIONALIZACIÓN
Sin pulir	31 ± 2	36 ± 2
Pulido con agua	33 ± 2	48 ± 2
Pulido en seco	35 ± 2	100 ± 2

25

Tabla 5

Parece que la etapa de pulido es una etapa importante en el tratamiento de funcionalización de la presente invención, en particular para sustratos de aluminio. De hecho, la superficie de soporte de aluminio debe pulirse sin lubricante, más específicamente sin agua. La etapa de pulido tiene como objetivo eliminar todo o parte de la capa de óxido y obtener una superficie electro-activa. Si se utiliza agua durante esta etapa, la capa de óxido parece reformarse instantáneamente. Por lo tanto, se prefiere el pulido en seco.

30

EJEMPLO 4

Un dispositivo electroquímico completo tal como una batería de iones litio puede estar en forma de una pila de botón tal como se muestra en la figura 9. El ensamblaje de una pila de botón de este tipo se describe en lo que sigue.

35

La carcasa 1 de la pila de botón comprende una envoltura de cátodo 2 y una envoltura de ánodo 3, ambas hechas de acero inoxidable, separadas por una junta aislante 4.

El ensamblaje de las partes respectivas de la pila de botón comprende la superposición de los siguientes componentes desde la parte inferior (envoltura del cátodo) a la parte superior (envoltura del ánodo) tal como se muestra en la FIG. 9:

40

- en la parte superior de la envoltura del cátodo se coloca el colector de corriente con su superficie funcionalizada hacia arriba, en contacto con el material del cátodo 21
- sobre el cátodo 21 se deposita un separador poroso 6 empapado con el electrolito líquido que comprende LITFSI o está hecho de un electrolito sólido que contiene LITFSI

- 5
- encima del separador 6 se coloca el material del ánodo 31 (habitualmente grafito) fundido en el colector de corriente del ánodo 32, habitualmente en cobre
 - luego se coloca un separador de acero inoxidable 5 y se interpone un resorte 7 entre el separador 5 y la envoltura del ánodo 3 para garantizar una presión suficiente entre todos los componentes de la pila de botón
 - después de haber colocado la envoltura del ánodo 3 en la parte superior de todos los componentes, la pila de botón se sella utilizando una prensa automática.

La imagen SEM de la sección transversal ampliada de la FIG. 9A muestra el cátodo colector de corriente 22 con su superficie funcionalizada 23 (demasiado delgada para ser observada con claridad) sobre cuya parte superior está colocado el electrodo de cátodo 21.

- 10 Más precisamente, como un ejemplo específico de la celda de la FIG. 9, la celda electroquímica está hecho de:
- un ánodo de grafito fundido sobre un colector de corriente de cobre;
 - un cátodo de NMC (níquel manganeso cobalto) ($\text{LiNi}_{1/3} \text{Mn}_{1/3} \text{Co}_{1/3} \text{O}_2$) fundido en aluminio no funcionalizado (para ensayos comparativos) o aluminio funcionalizado; este material de cátodo es un material estándar utilizado clásicamente como electrodo positivo en baterías de iones litio;
- 15 -el electrolito es LiTFSI 0,75 M en EC:DEC (3:7).
Los parámetros de la anterior celda electroquímica son los siguientes:
- Masa media de material activo (cátodo) = $7,5 \text{ mg cm}^2$;
 - Masa media de material activo (ánodo) = $3,3 \text{ mg cm}^2$;
 - Corriente promedio = 26 mA.g^{-1} ;
- 20 - $E_{\text{min}} = 2,8 \text{ V}$;
- $E_{\text{máx}} = 4,0 \text{ V}$;
- C/5.

Con la celda electroquímica anterior se han realizado varios ciclos galvanostáticos (voltaje en función del tiempo):

- 25 La FIG. 10 presenta una comparación entre el segundo ciclo galvanostático con un colector de corriente de aluminio funcionalizado (NG).

Se señala que la capacitancia de la batería es similar para ambas celdas. Por lo tanto, la presencia de una superficie funcionalizada entre el colector de corriente y el cátodo no tiene influencia negativa en la capacidad de la batería.

La FIG. 11 muestra que la superficie funcionalizada del colector de corriente catódica tampoco tiene influencia negativa sobre la ciclabilidad de la celda electroquímica.

30

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo electroquímico o dispositivo foto-electroquímico que comprende un electrolito que contiene un anión bistriflimida, en lo sucesivo denominado TFSI⁻, al menos dos electrodos, estando cada uno de estos electrodos en contacto con un colector de corriente que comprende un soporte metálico, caracterizado por que al menos un electrodo tiene un colector de corriente, cuyo soporte metálico comprende una superficie electro-activa con cadenas funcionales de carbono fluorado lineales o ramificadas, que comprende restos perfluoroalquil arilo, en forma de una capa molecular que mejora la resistencia a la corrosión de dicha superficie electro-activa en comparación con una superficie no funcionalizada, en donde no perjudica el paso de electrones entre dicho electrodo y su colector de corriente, estando la superficie electro-activa en la interfaz entre dicho electrodo y su colector de corriente.
2. Dispositivo electroquímico o dispositivo foto-electroquímico de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el resto perfluoroalquil arilo es un ciclo aromático que está mono- o di-sustituido respectivamente con una o dos cadena(s) de perfluoro-alquilo, lineales o ramificadas, preferiblemente cadena(s) de perfluoro-alquilo C₁ a C₂₀, lineales o ramificadas, más preferiblemente de cadena(s) perfluoro-alquilo C₁ a C₁₀, lineales o ramificadas.
3. Dispositivo electroquímico o dispositivo foto-electroquímico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la cadena de carbono fluorada lineal o ramificada es una cadena de perfluoroalquilo elegida entre los siguientes grupos: grupo trifluorometilo, perfluorohexilo y perfluorooctilo.
4. Dispositivo electroquímico o dispositivo foto-electroquímico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el soporte metálico del colector de corriente es un sustrato de aluminio o un sustrato de una aleación de aluminio.
5. Dispositivo electroquímico o dispositivo foto-electroquímica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el electrolito que contiene TFSI⁻ es un electrolito líquido, que comprende una mezcla de una sal que contiene el anión TFSI⁻ y un disolvente orgánico o mezcla de disolventes orgánicos o las sales anteriores disueltas en líquidos iónicos.
6. Dispositivo electroquímico o dispositivo foto-electroquímica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el electrolito que contiene TFSI⁻ es un electrolito sólido, preferiblemente un electrolito a base de polímero, preferiblemente una mezcla de una sal que contiene este anión y un polímero o mezcla de polímeros o un ionogel físico o un ionogel químico que comprende una matriz de sílice o una mezcla de sílice y una matriz de polímero.
7. Dispositivo electroquímico o dispositivo foto-electroquímica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, en el que el anión TFSI⁻ se selecciona de entre LiTFSI, NaTFSI o NH₄TFSI.
8. Dispositivo electroquímico o dispositivo foto-electroquímico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicho dispositivo se elige entre: un dispositivo de almacenamiento de energía, una batería de iones litio, iones sodio, iones magnesio, iones calcio o de aluminio, un supercondensador, un condensador de iones litio o de iones sodio, un dispositivo híbrido intermedio entre la batería y el supercondensador, una fotobatería o un dispositivo electrocrómico.
9. Dispositivo electroquímico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicho dispositivo es una batería de iones litio que comprende
- un ánodo de grafito con un colector de corriente de cobre,
 - un cátodo de níquel, manganeso y cobalto con un colector de corriente de aluminio que tiene una superficie electro-activa con cadenas funcionales de carbono fluorado, lineales o ramificadas, que comprenden restos perfluoroalquil arilo, y
 - LiTFSI 0,75 M en una mezcla de carbonato de etileno y carbonato de dietilo como electrolito.
10. Procedimiento para preparar el colector de corriente funcionalizado del dispositivo electroquímico o dispositivo foto-electroquímico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende las siguientes etapas principales:
- proporcionar un colector de corriente para dispositivos electroquímicos, comprendiendo dicho colector de corriente un soporte con una superficie metálica;
 - pulir en seco dicha superficie metálica con un abrasivo fino para separar cualquier capa de óxido, luego lavar dicha superficie con un disolvente orgánico bajo tratamiento con ultrasonidos para obtener una superficie electro-activa pulida;
 - funcionalizar la superficie electro-activa pulida sumergiendo dicha superficie del colector de corriente en una solución que comprende una sal de diazonio de un resto perfluoroalquil arilo, en condiciones reductoras de la sal de diazonio, y obtener una superficie electro-activa funcionalizada con el resto perfluoroalquil arilo,

- opcionalmente, lavar la superficie funcionalizada con un disolvente orgánico bajo tratamiento con ultrasonidos, para separar las moléculas no funcionalizadas de la superficie electro-activa del soporte.

5 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la etapa de funcionalización se realiza en una celda electroquímica, una celda fotoquímica, una celda calentada o una celda tratada con ultrasonidos y/o con la ayuda de un reductor químico en dicha solución.

10 12. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, en el que la etapa de funcionalización se realiza en una celda cronoamperométrica que contiene una solución que comprende una sal de diazonio del resto funcional de perfluoroalquil arilo, un electrodo auxiliar, un electrodo de referencia y dicho soporte metálico como electrodo de trabajo, a un potencial por debajo del potencial redox de dicha sal de diazonio del resto de perfluoroalquil arilo funcionalizante .

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el electrodo auxiliar de la celda cronoamperométrica es una placa conductora de electrones, y el electrodo de trabajo de la celda cronoamperométrica es dicho soporte metálico del colector de corriente hecho de aluminio o de una aleación de aluminio.

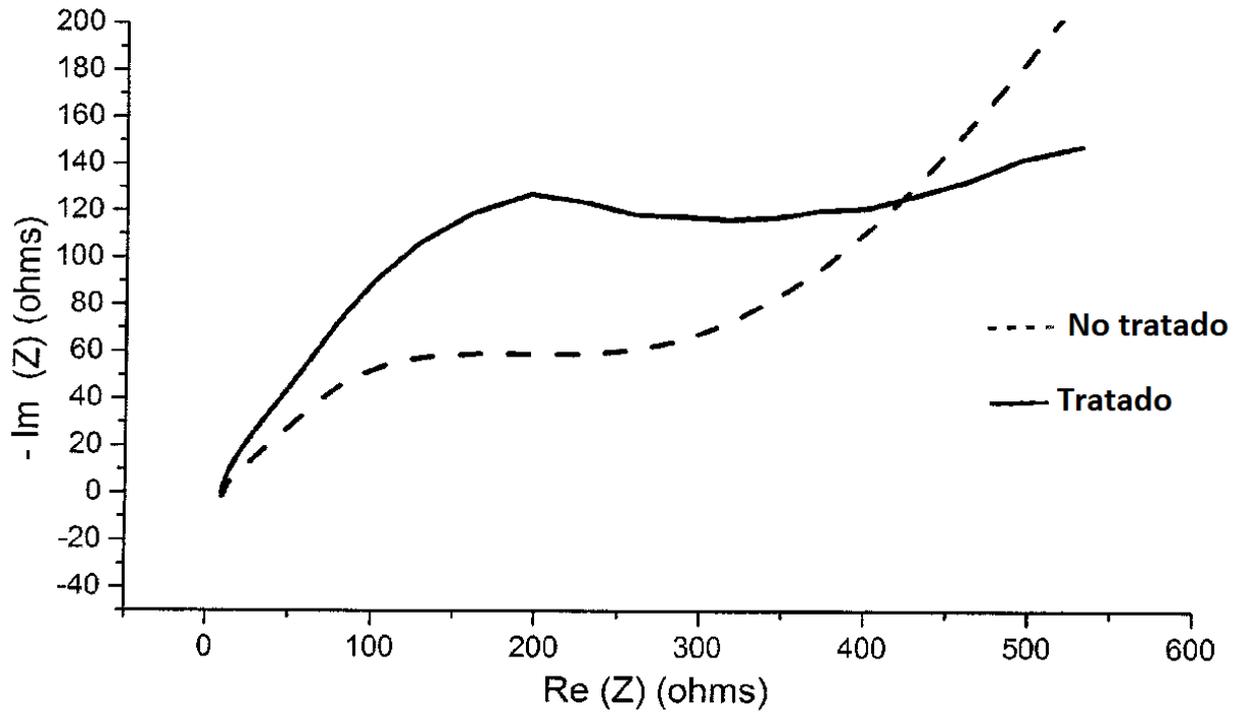


Fig. 1

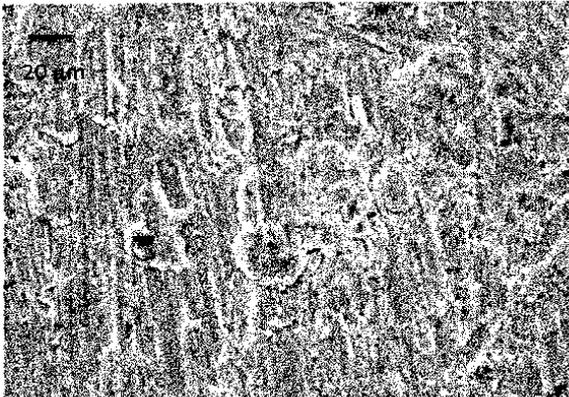


Fig. 5B

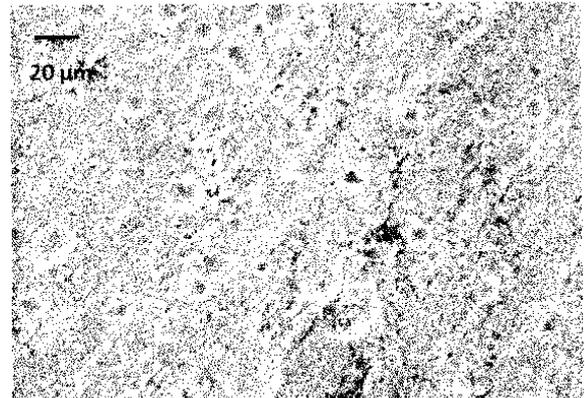


Fig. 5A

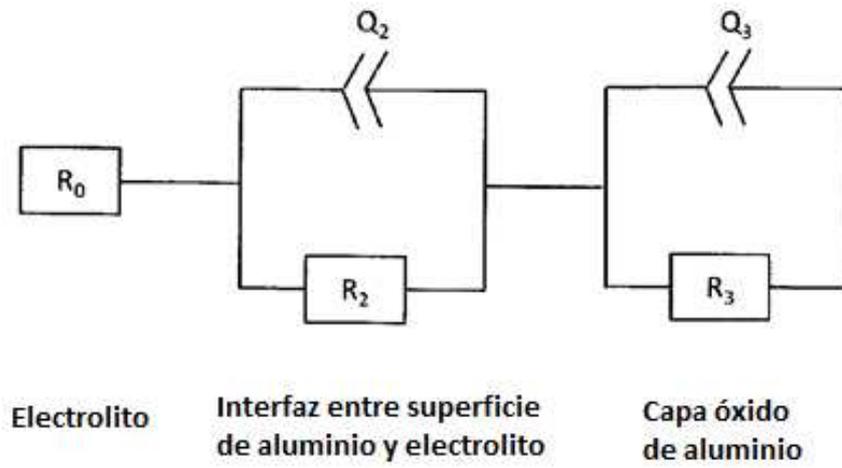


Fig. 2

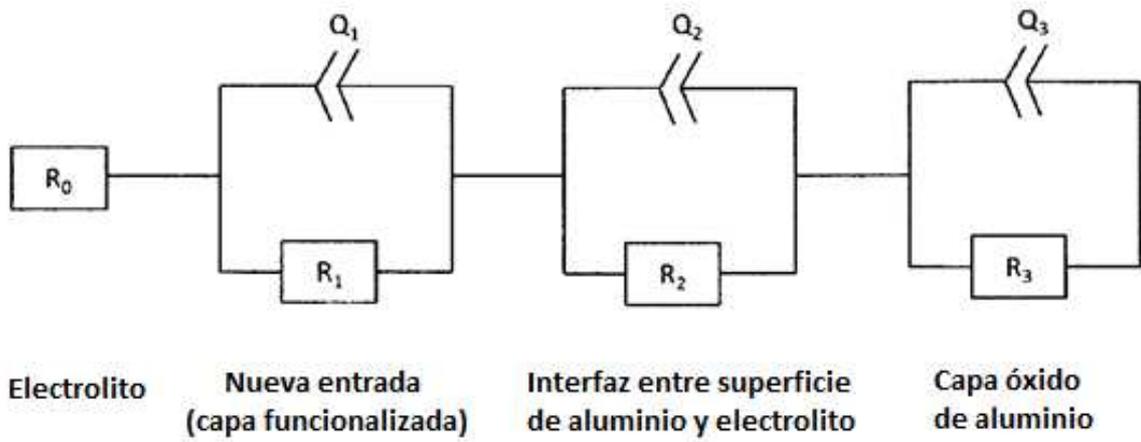


Fig. 3

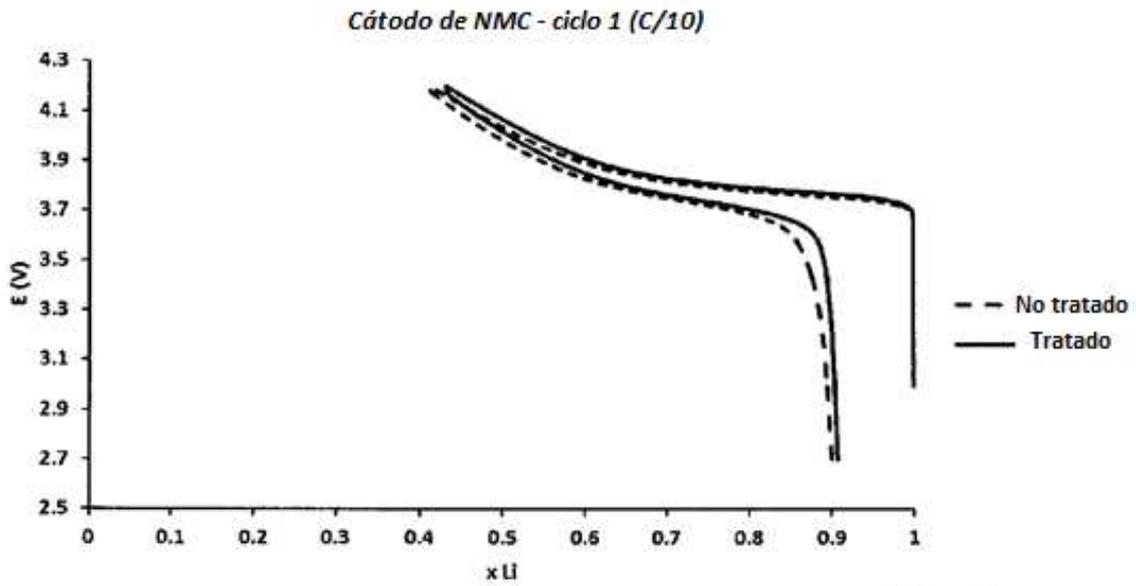


Fig. 6

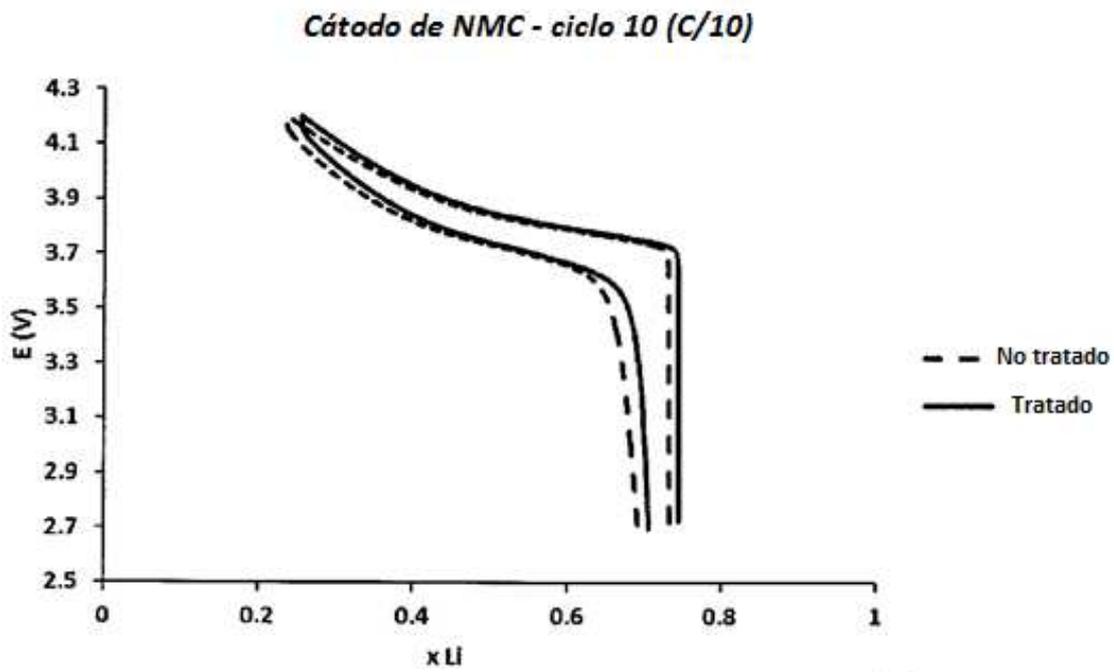


Fig. 7

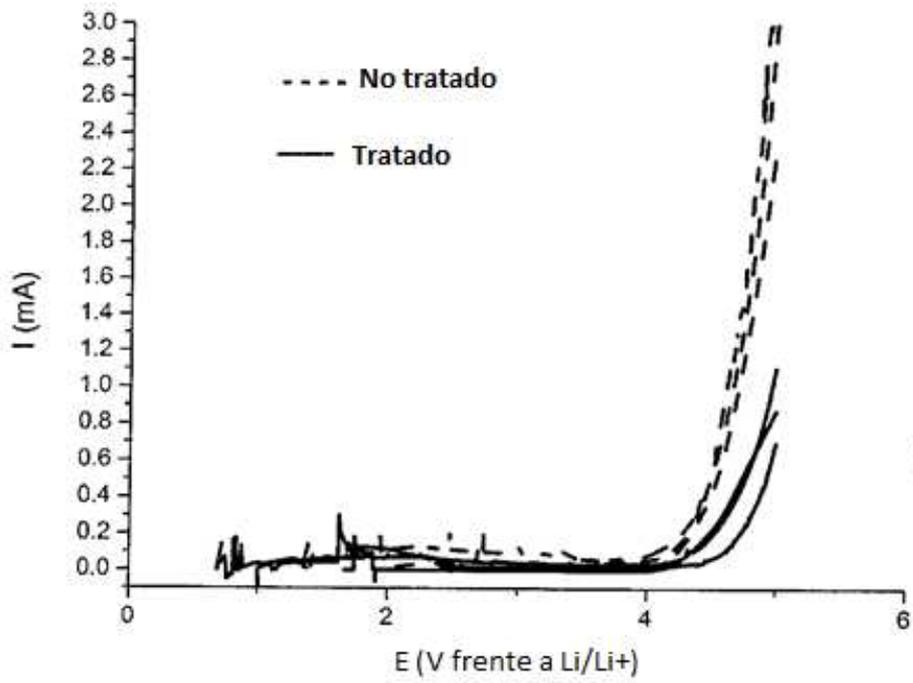


Fig. 4

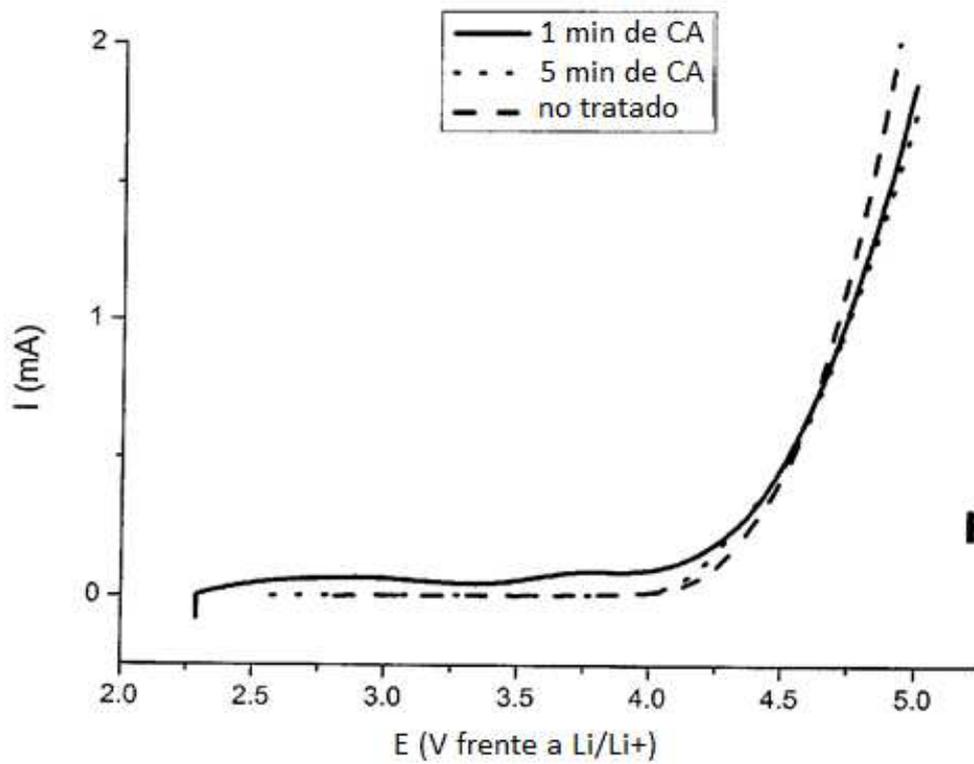


Fig. 8

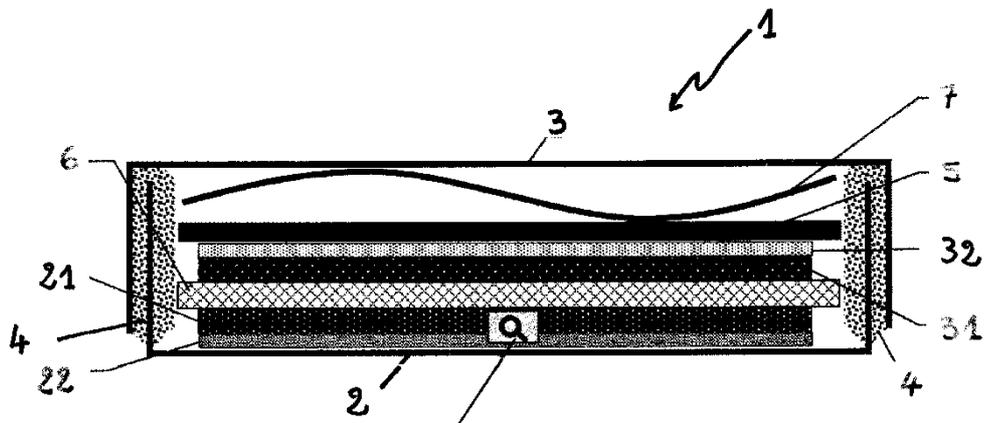


Fig. 9

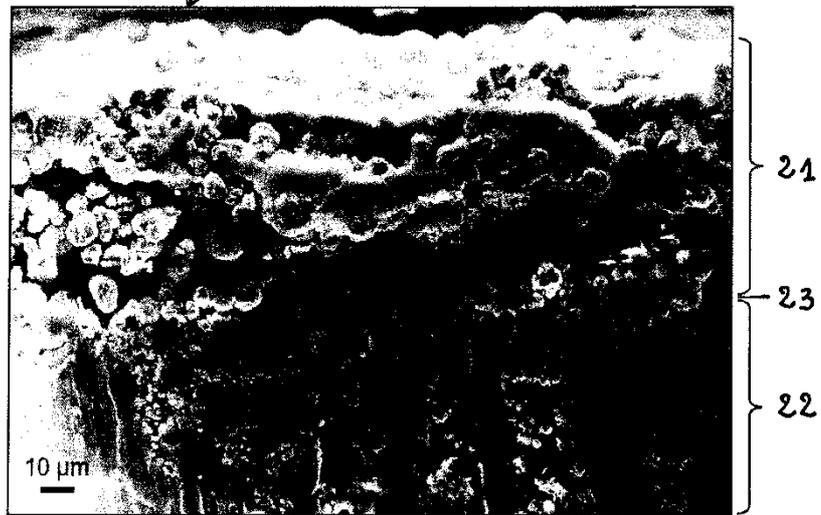


Fig. 9A

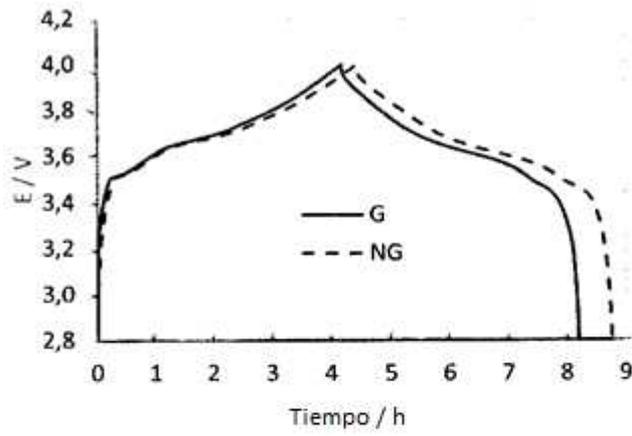


Fig. 10

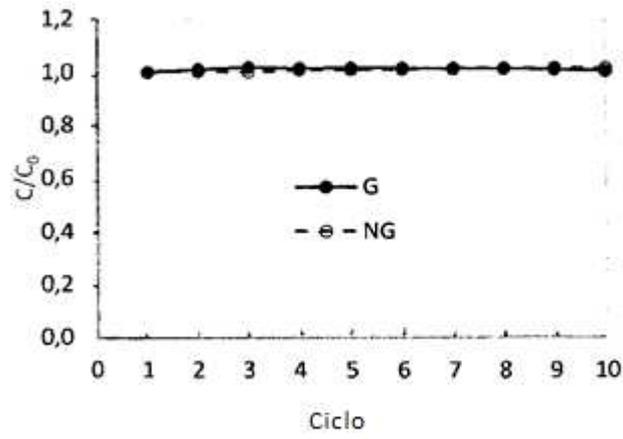


Fig. 11