

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 800 060**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36	(2006.01)
H01M 4/485	(2010.01)
H01M 4/58	(2010.01)
H01M 4/62	(2006.01)
H01M 10/052	(2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.01.2016 PCT/CA2016/050002**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.12.2016 WO16187699**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.01.2016 E 16798981 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 3304625**

54 Título: **Procedimiento para la protección de materiales de electrodo contra la humedad**

30 Prioridad:

27.05.2015 US 201562166946 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.12.2020

73 Titular/es:

**HYDRO-QUÉBEC (50.0%)
75 Boulevard René-Lévesque Ouest
Montréal QC H2Z 1A4 , CA y
TRANSFERT PLUS, S.E.C. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BÉLANGER, DANIEL;
DELAPORTE, NICOLAS y
ZAGHIB, KARIM**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 800 060 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

Procedimiento para la protección de materiales de electrodo contra la humedad

5 **Campo técnico**

La presente solicitud se refiere a procedimientos de modificación de superficie de materiales recubiertos por carbono tales como los materiales de cátodo de ion de Li, por ejemplo, óxidos complejos, concretamente para la modificación de materiales de electrodo de tipo olivino recubierto por carbono. Esta solicitud se refiere además a los materiales modificados resultantes y a su uso, por ejemplo, en la preparación de electrodos y de celdas electroquímicas.

Contexto técnico

El material de cátodo de tipo olivino es un candidato prometedor para su uso en baterías, particularmente los materiales de fosfato de hierro litiado de tipo olivino tales como LiFePO_4 . Su estructura que contiene fosfato le aporta una buena estabilidad electroquímica y una capacidad de ciclos muy buena, no obstante, su conductividad electrónica es débil. Con el fin de controlar el tamaño de sus partículas, garantizar una buena cristalinidad de superficie y mejorar su conductividad, generalmente se recubre el material por carbono. Otro problema asociado a LiFePO_4 se refiere a su almacenamiento, que debe realizarse bajo atmósfera controlada para evitar su oxidación. Los materiales de tipo olivino, y sobretodo LiFePO_4 , se oxidan de manera parcial y rápida al contacto con la humedad. Por consiguiente, garantizar una buena estabilidad del polvo cuando se expone al aire ambiental, por ejemplo, en las condiciones industriales usadas para la fabricación de electrodos, constituye un auténtico desafío.

A lo largo de las últimas décadas, se ha estudiado la reducción de sales de diazonio para la funcionalización de superficies (véase D. Belanger *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 3995-4048; M. Delamar *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 5883-5884; y M. Toupin *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 5394-5401), incluyendo principalmente la modificación de superficies de materiales de carbono. Pueden prepararse superficies de carbono modificadas mediante reacción con una sal de diazonio en un medio líquido con el fin de unir grupos orgánicos a su superficie.

La modificación es posible, por ejemplo, mediante reacción del sustrato con iones diazonio generados *in situ* (véanse las patentes americanas número 5.672.198; 5.698.016; y 5.707.432). Una amina aromática sustituida, en presencia de un agente de diazotación en disolución, lleva a la formación del catión diazonio correspondiente. El procedimiento químico de injerto conduce a la fijación de diferentes grupos arilo sustituidos, incluyendo un enlace carbono-carbono covalente sólido entre el sustrato y el grupo injertado. Generalmente se acepta que un injerto que usa la química del diazonio se produce mediante un mecanismo radicalario (F. Barrière *et al.*, *J. Solid State Electrochem.*, 2008, 12, 1231-1244). El radical orgánico resultante reacciona con la superficie y conduce a la formación de un enlace covalente (S. Mahouche-Chergui *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 4143-4166). No obstante, todavía no está claro el mecanismo de funcionalización en el caso de un injerto espontáneo (M. Toupin *et al.*, *Langmuir*, 2008, 24, 1910-1917; F. El Floch *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2009, 54, 3078-3085; A. Adenier *et al.*, *Surface Science*, 2006, 600, 4801-4812; P. Abiman *et al.*, *J. Phys. Org. Chem.*, 2008, 21, 433-439; y A. Mesnage *et al.*, *Langmuir*, 2012, 28, 11767-11778). No obstante, estudios anteriores han demostrado que la capa puede desarrollarse mediante reacciones radicalarias en posición orto del grupo funcional (F. Barrière *et al.*, citado anteriormente).

En primer lugar, se propuso la funcionalización basada en el diazonio para la estabilización del electrodo de carbono de una batería de litio mediante la formación de una capa de benzoato de litio (véase L. G. Shaidarova *et al.*, *J. Anal. Chem.*, 2008, 63, 922-942) o de nitrofenilo (véase D.M.A.I. Turyan, *Electroanalysis*, 1996, 8, 207-213). Ánodos de silicio modificados mediante moléculas orgánicas derivadas de iones diazonio revelaron una estabilidad de realización de ciclos superior (véanse S. Yang *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 3420; S. Yang *et al.*, *Electrochem. Comm.*, 2010, 12, 479-482; C. Martin *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, 21, 3524-3530; y C. Martin *et al.*, *Adv. Mater.*, 2009, 21, págs. 4735-4741). El estudio inicial sobre los materiales de electrodo positivo modificados mediante diazonios implicaba el injerto de grupos nitrofenilo sobre $\text{Li}_{1-x}\text{V}_3\text{O}_8$ (F. Tanguy *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 4771). Más tarde, se funcionalizaron los polvos de LiFePO_4 con moléculas redox con el fin de ayudar a la inserción de los iones Li^+ (véase L. Madec *et al.*, *J. Pow. Sour.*, 2013, 232, 246-253). Se intentó el injerto espontáneo de grupos nitrofenilo en la superficie de C- LiFePO_4 , pero se constató la oxidación parcial de LiFePO_4 , llevando por tanto a la formación de una fase deslitiada (véase L. Madec *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 11614-11622).

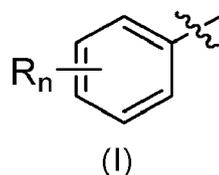
Ya se ha realizado el injerto electroquímico de grupos 4-trifluorometilbenceno sobre electrodos de cobre o de carbono vítreo (véase M. Weissmann *et al.*, *Carbon*, 2010, 48, 2755-2764; y G. Shul *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5, 1468-1473). También se ha modificado químicamente un polvo de carbono Vulcan XC72, normalmente usado para la preparación de capa activa de tipo PEMFC Pt/C, mediante injerto espontáneo de grupos 4-trifluorometilbenceno. No obstante, el injerto del 6,5 % en peso de estas moléculas afectó de manera significativa al comportamiento macroscópico del polvo de carbono. La patente americana n.º 6.399.202 describe un procedimiento para la preparación de negro de carbono modificado usando la 3-trifluorometilanilina como molécula de partida.

Los artículos de N. Delaporte *et al.* en *Journal of Power Sources*, vol. 280, 2015, páginas 246-255, y de F. Alloin *et al.* en *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 160, n.º 5, 2013, páginas A3171-A3178, también describen procedimientos de funcionalización de la superficie de materiales de tipo LiFePO_4/C con grupos arilo sustituidos, usando la química del diazonio.

El documento WO 2012/035217 A1 da a conocer un generador electroquímico que comprende electrodos primero y segundo separados por una disolución electrolítica, estando dicho primer electrodo recubierto por una capa de pasivación, caracterizado porque la capa de pasivación está formada mediante injerto de grupos arilo sustituidos con un poliéter sobre la superficie de un material electroquímicamente activo, tal como LiFePO_4 .

Sumario

Según un aspecto, esta solicitud se refiere a la preparación de materiales de electrodo para su incorporación en una celda electroquímica, comprendiendo la preparación la modificación de la superficie de carbono de un material electroquímicamente activo recubierto por carbono, mediante el injerto de grupos hidrófobos. En un modo de realización, la presente tecnología se refiere a un procedimiento de preparación de un material de electrodo, comprendiendo el procedimiento una etapa de injertar, sobre un material electroquímicamente activo, un grupo arilo de fórmula (I):



en la que,

R es, independientemente en cada caso, un grupo hidrófobo, por ejemplo un grupo alquilo C_{1-12} sustituido o no sustituido, un grupo alquilo C_{5-12} sustituido o no sustituido, un grupo alquilo C_{5-12} no sustituido, un alquilo C_{1-3} sustituido con uno o varios grupos hidrófobos tales como flúor, o R es un grupo trifluorometilo o un flúor, preferiblemente un grupo trifluorometilo; y

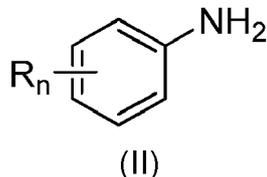
n es un número entero elegido de 1 a 5, preferiblemente n se encuentra en el intervalo de 1 a 3, preferiblemente n es 1 o 2, o n es 1;

en el que el material electroquímicamente activo comprende partículas de óxido complejo recubiertas por una capa de carbono, y en el que dicho injerto se produce sobre la capa de carbono, formando la capa de carbono un recubrimiento uniforme y adherente sobre las partículas de óxido complejo.

Por ejemplo, el grupo arilo de fórmula (I) es el 4-trifluorometilfenilo.

Según la presente invención, el procedimiento de injerto comprende las etapas de:

(a) generar un ion diazonio a partir de una anilina de fórmula (II):



en la que R y n son tal como se definieron anteriormente;

en presencia de un agente de diazotación, preferiblemente una sal de nitrito o un alquilnitrito; y

(b) hacer reaccionar el ion diazonio generado en la etapa (a) con la capa de carbono del material electroquímicamente activo.

Por ejemplo, la etapa de injerto se realiza mediante electroreducción del ion diazonio generado a partir de la anilina de fórmula (II). El agente de diazotación también puede generarse mediante reducción electrocatalítica del nitrato.

En un modo de realización, el ion diazonio se genera *in situ*. El ion diazonio también puede generarse en un medio de reacción antes de la adición del material electroquímicamente activo al medio de reacción. En una alternativa, el

ion diazonio puede generarse antes de su adición al medio de reacción que comprende el material electroquímicamente activo.

5 Según un modo de realización, el óxido complejo comprendido en el material electroquímicamente activo es un material de fórmula (III):



(III)

10 en la que M es al menos uno de Fe, Co, Ni, y Mn; o

15 en la que M es $\text{M}'_x\text{M}''_y$ en el que $x + y = 1$, en el que M' y M'' se eligen cada uno, de manera independiente, de Fe, Co, Ni y Mn. Por ejemplo, el óxido complejo es LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiMnPO_4 o $\text{LiFe}_x\text{Mn}_y\text{PO}_4$ en el que $0 < x, y < 1$ y $x + y = 1$, preferiblemente el óxido complejo es LiFePO_4 . Por ejemplo, el óxido de complejo de fórmula III es de tipo olivino.

20 Según otro modo de realización, el óxido complejo es un titanato o un titanato de litio tal como $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Según otro modo de realización, el material electroquímicamente activo usado en el procedimiento comprende nanopartículas del óxido complejo recubierto por carbono.

25 Según otro modo de realización, la etapa de injerto se lleva a cabo durante un periodo de 16 horas o menos, de 12 horas o menos, o de 2 a 12 horas, de 8 horas o menos, o de 2 a 8 horas, incluyendo los límites. El injerto puede realizarse a una temperatura de entre 0°C y la temperatura de la sala, incluyendo los límites. Preferiblemente, la etapa de injerto se realiza bajo atmósfera inerte, tal como bajo argón o nitrógeno. La etapa de injerto puede realizarse en un disolvente polar, comprendiendo los ejemplos, sin limitación, acetonitrilo, agua, un carbonato (por ejemplo carbonato de propileno, carbonato de etileno o un carbonato de dialquilo), dimetilsulfóxido o cualquier combinación de los anteriores.

30 El procedimiento también puede comprender, además, una etapa de secar el material injertado a presión reducida a una temperatura de aproximadamente 50°C a aproximadamente 110°C durante un tiempo de al menos 12 h, preferiblemente a aproximadamente 70°C . La concentración de anilina en el medio de reacción puede variar de aproximadamente 2 a aproximadamente 200 mmol/l, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 160 mmol/l. El agente de diazotación puede usarse en un intervalo de 1 a 3 equivalentes molares con respecto a la anilina, por ejemplo de 1 a 2 equivalentes. El material electroquímicamente activo puede usarse en un medio de reacción a una concentración que se encuentra en el intervalo de aproximadamente 5 g/l a aproximadamente 50 g/l, por ejemplo a aproximadamente 30 g/l.

40 Según otro modo de realización, el procedimiento tal como se define en el presente documento puede comprender, además, una etapa de someter a una nueva litación el material de electrodo mediante contacto del material injertado con iones de litio, por ejemplo, con un exceso molar de iones de litio en disolución.

45 Según otro aspecto, la presente tecnología se refiere a un material de electrodo preparado mediante un procedimiento tal como se define en el presente documento con referencia a uno u otro de los modos de realización anteriores. El material de electrodo (el material de electrodo injertado) es un material electroquímicamente activo que comprende partículas de óxido complejo recubiertas por una capa de carbono, en el que un grupo arilo de fórmula (I) está unido, mediante un enlace carbono-carbono covalente, a la capa de carbono del material electroquímicamente activo. El material de electrodo puede estar caracterizado porque la tasa de injerto del grupo arilo es de al menos el 0,1 % en peso, con respecto al peso total del electrodo. Por ejemplo, la tasa de injerto es de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 1,5 %, o de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 0,8 % en peso, o de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 1,2 % en peso, o de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 0,8 % en peso.

55 Según otro aspecto, la presente tecnología se refiere a un electrodo que comprende, sobre un colector de corriente, una capa o una película que comprende un material de electrodo tal como se definió según uno de los modos de realización anteriores, o se obtiene mediante uno de los procedimientos descritos en la presente solicitud. En un modo de realización, el electrodo es un cátodo. Por ejemplo, el electrodo también puede comprender, además, uno o varios aditivos tales como un aglutinante, por ejemplo, un aglutinante polimérico.

60 Según aún otro aspecto, la presente tecnología se refiere a las celdas electroquímicas que comprenden un electrodo tal como se describe en la presente solicitud, un electrolito y un contraelectrodo (un segundo electrodo de polaridad inversa). Por ejemplo, el electrolito puede ser un electrolito líquido o de gel, que puede comprender una sal de litio en un disolvente tal como carbonato de etileno, carbonato de propileno, un carbonato de dialquilo o una de sus combinaciones (por ejemplo una disolución 1 M de LiPF_6 en EC:DC:DCM). El electrolito de gel también puede comprender un polímero. Como otro ejemplo, el electrolito puede ser un electrolito polimérico sólido, por ejemplo, que comprende un polímero reticulable y ramificado conductor de iones.

Según otro aspecto, la presente tecnología se refiere al uso de un procedimiento tal como se define en el presente documento con referencia a uno cualquiera de los modos de realización y ejemplos descritos, para la protección de un material electroquímicamente activo contra la humedad.

- 5 **Breve descripción de las figuras**
- La figura 1 muestra fotografías de (a) un polvo de C-LFP no modificado y (b) un polvo de C-LFP modificado, ambos suspendidos en agua.
- 10 La figura 2 muestra una fotografía del polvo de C-LFP no modificado (izquierda) y del polvo de C-LFP modificado (derecha), después de la agitación en agua durante 24 horas.
- 15 La figura 3 presenta las curvas termogravimétricas registradas al aire para LiFePO_4/C no modificado y los 4 polvos del ejemplo 4 modificados con grupos trifluorometilfenilo.
- La figura 4 ilustra la medición de ángulo de contacto de una gota de agua sobre un electrodo de LiFePO_4/C no modificado (izquierda, 113°) y de LiFePO_4/C modificado (derecha, 138°).
- 20 La figura 5 presenta el difractograma de rayos X de la muestra injertada TFN_1 del ejemplo 4 (a) antes y (b) después de la nueva litación química. La fase deslitiada ya no es visible después de la nueva litación.
- La figura 6 muestra las capacidades específicas obtenidas en descarga para diferentes grosores de cátodo de LiFePO_4 (LFP), TFN_1 , TFN_4 y para el cátodo de LFP HQ en función de la tasa de realización de ciclos (masa y grosor en la parte inferior izquierda). La figura insertada permite identificar los cátodos.
- 25 La figura 7 presenta un diagrama de Nyquist para diferentes grosores de cátodo de LiFePO_4 , TFN_1 , TFN_4 y para el cátodo de LFP HQ (masa y grosor en la parte superior izquierda). Datos registrados a 2,5 V frente a LTO.
- 30 La figura 8 ilustra una partícula de óxido recubierta por carbono (C-óxido) sobre la que se injertan grupos arilo (R).

Descripción detallada

35 La química del diazonio se describe en este caso para el injerto de grupos hidrófobos sobre la superficie de carbono de un material electroquímicamente activo, por ejemplo compuesto por partículas de óxido complejo recubiertas por carbono. Por tanto, la presente tecnología se refiere a una nueva vía para el aumento de la hidrofobia de partículas de óxido complejo recubiertas por carbono mediante la modificación de su superficie. Por ejemplo, la modificación tiene lugar mediante reacción espontánea de iones de arilo generados *in situ* con el recubrimiento de carbono del material de cátodo, resultando los iones de arilo de la diazotación de anilinas. Por ejemplo, la anilina puede ser un grupo anilina sustituido con uno o varios sustituyentes hidrófobos tales como grupos alquilo, fluoroalquilo y flúor. También se prevén los materiales de electrodos resultantes, así como sus usos en la preparación de electrodos para su incorporación en celdas electroquímicas.

45 El material electroquímicamente activo puede ser cualquier material recubierto por carbono útil en electrodos, concretamente los óxidos complejos recubiertos por carbono en forma de partículas, incluyendo las nanopartículas. Por ejemplo, la presente tecnología puede ser útil con óxidos complejos que tienen una conductividad electrónica reducida y que se usan con frecuencia en forma de partículas recubiertas por carbono.

50 Por ejemplo, el óxido complejo comprendido en el material electroquímicamente activo es un material de fórmula (III):



(III)

55 en la que M es al menos uno de Fe, Co, Ni y Mn; o

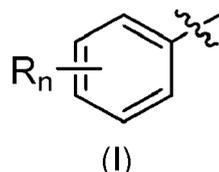
en la que M es $\text{M}'_x\text{M}''_y$ en el que $x + y = 1$, en el que M' y M'' se eligen cada uno independientemente de Fe, Co, Ni y Mn.

60 Por ejemplo, el óxido complejo es LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiMnPO_4 o $\text{LiFe}_x\text{Mn}_y\text{PO}_4$, en el que $0 < x, y < 1$ y $x + y = 1$, preferiblemente el óxido complejo es LiFePO_4 . Según un modo de realización, el óxido complejo de fórmula III es de tipo olivino.

65 Otros ejemplos de óxidos complejos resultarán apropiados en el presente procedimiento. Por ejemplo, el óxido complejo puede ser un titanato o un titanato de litio tal como $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Las partículas de óxido complejo están recubiertas por una capa de material de carbono. Según la presente invención, la capa de carbono es uniforme y adherente a las partículas de óxido complejo, por ejemplo, un recubrimiento de carbono no en polvo. Un recubrimiento de este tipo de carbono puede obtenerse, entre otras cosas, mediante la descomposición, desproporciónación, deshidrogenación o pirólisis de un precursor de carbono, tal como un precursor de carbono orgánico o polimérico.

El procedimiento de la presente solicitud incluye una etapa de injertar, sobre el recubrimiento de carbono del material electroquímicamente activo, un grupo arilo de fórmula (I):



en la que,

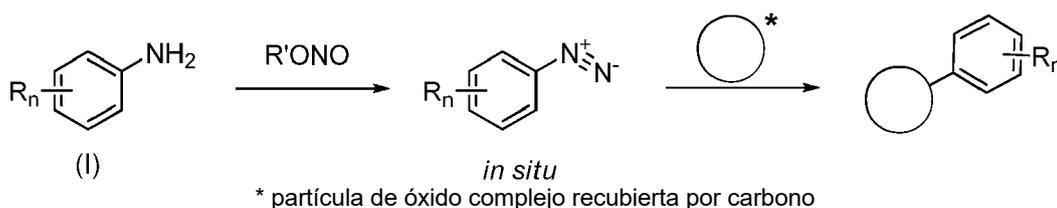
R es, independientemente en cada caso, un grupo hidrófobo, por ejemplo un grupo alquilo C₁₋₁₂ sustituido o no sustituido, un grupo alquilo C₅₋₁₂ sustituido o no sustituido, un grupo alquilo C₅₋₁₂ no sustituido, un alquilo C₁₋₃ sustituido con uno o varios grupos hidrófobos tales como el flúor, o R es un grupo trifluorometilo o flúor, preferiblemente un grupo trifluorometilo; y

n es un número entero elegido de los números de 1 a 5, preferiblemente n se encuentra en el intervalo de 1 a 3, preferiblemente n es 1 o 2, o n es 1;

en el que el material electroquímicamente activo comprende partículas de óxido complejo recubiertas por una capa de carbono, y en el que dicho injerto se produce sobre la capa de carbono.

Por ejemplo, el término alquilo designa un residuo hidrocarbonado ramificado o lineal saturado que, a menos que se indique lo contrario, también puede estar sustituido.

Los ejemplos de grupos arilo de fórmula (I) comprenden, sin limitación, 4-pentilfenilo, 4-isoamilfenilo, 4-neopentilfenilo, 4-hexilfenilo, 4-heptilfenilo, 3,4-dimetilfenilo, 3,4-dietilfenilo, 3,4-dipropilfenilo, 3,4-dibutilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,4-dietilfenilo, 2,4-dipropilfenilo, 2,4-dibutilfenilo, 3,4,5-trimetilfenilo, 3,4,5-trietilfenilo, 4-fluorofenilo, 2,4-difluorofenilo, 3,4-difluorofenilo, 4-trifluorometilfenilo, 2,4-bis(trifluorometil)fenilo, 3,4-bis(trifluorometil)fenilo, 3,4,5-tris(trifluorometil)fenilo, etc. Generalmente, el injerto de un grupo arilo sobre la capa de carbono de una partícula puede ilustrarse como en el esquema 1:

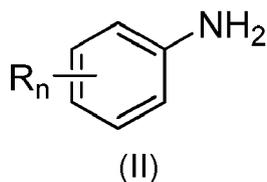


Esquema 1

En primer lugar, la amina aromática reacciona con el agente de diazotación (por ejemplo, R'ONO en el esquema 1) y forma un ion diazonio. Este ion diazonio reacciona a continuación con la superficie de carbono de una partícula de material de cátodo de tipo olivino recubierta por carbono para formar una partícula de óxido complejo recubierta por carbono e injertada con un grupo arilo mediante un enlace carbono-carbono covalente. Las partículas de óxido complejo recubiertas por carbono pueden estar ya presentes en el medio de reacción (es decir, que el ion diazonio se forma *in situ*) y reaccionar con el ion diazonio a medida que se forma.

Con respecto a esto, la etapa de injerto del procedimiento puede comprender las etapas que consisten en:

(a) generar un ion diazonio de una anilina correspondiente a la fórmula (II):



en la que R y n son tal como se definieron anteriormente;

5 en presencia de un agente de diazotación; y

(b) hacer reaccionar el ion diazonio generado en la etapa (a) con la capa de carbono de un material electroquímicamente activo.

10 La etapa de injerto también puede llevarse a cabo mediante electroreducción de un ion diazonio generado a partir de una anilina de fórmula (II).

15 En una cualquiera de las etapas de injerto anteriores, el ion diazonio puede generarse *in situ*. El ion diazonio también puede generarse en un medio de reacción antes de la adición del material electroquímicamente activo en el mismo. En una alternativa, el ion diazonio puede generarse antes de su adición al medio de reacción que comprende el material electroquímicamente activo. Por ejemplo, el ion diazonio recién formado puede añadirse en una porción o gota a gota al medio de reacción que contiene el material electroquímicamente activo.

20 El agente de diazotación puede ser un agente que comprende un nitrito o un ion nitrito generado *in situ*. Por ejemplo, el agente de diazotación (R'ONO) es una sal de nitrito (por ejemplo, R' es un catión tal como Na⁺ y ONO es NO₂⁻) o un alquilnitrito (por ejemplo, en el que R' es un grupo alquilo) tal como el isoamilnitrito o el terc-butilnitrito, preferiblemente el terc-butilnitrito. El agente de diazotación también puede ser el ion NO₂⁻ generado *in situ* mediante la reducción electrocatalítica de un ion nitrato (NO₃⁻). También puede añadirse un agente reductor con el fin de fomentar la reducción del ion diazonio formado (por ejemplo, el ácido fosforoso).

25 La etapa de injerto puede llevarse a cabo durante un periodo de 16 horas o menos, o de 2 a 12 horas, o de 2 a 8 horas, incluyendo los límites. El injerto también puede llevarse a cabo a una temperatura de entre 0°C y la temperatura ambiente, incluyendo los límites. Preferiblemente, la etapa de injerto se realiza bajo atmósfera inerte, tal como bajo argón o nitrógeno. La etapa de injerto puede realizarse en un disolvente polar, cuyos ejemplos incluyen, sin limitación, acetonitrilo, agua, un carbonato (por ejemplo, carbonato de propileno, carbonato de etileno o un carbonato de dialquilo), dimetilsulfóxido o cualquier combinación de los anteriores.

30 El procedimiento también puede comprender, además, una etapa de secar el material injertado a presión reducida a una temperatura de aproximadamente 50°C a aproximadamente 110°C durante un periodo de tiempo de al menos 12 h, preferiblemente a aproximadamente 70°C. La concentración de la anilina en el medio de reacción puede encontrarse en el intervalo de aproximadamente 2 mmol/l a aproximadamente 200 mmol/l, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 160 mmol/l. El agente de diazotación puede usarse en un intervalo de 1 a 3 equivalentes molares con respecto a la anilina, por ejemplo de 1 a 2 equivalentes. El material electroquímicamente activo puede usarse en el medio de reacción a una concentración de aproximadamente 5 g/l a aproximadamente 50 g/l, por ejemplo a aproximadamente 30 g/l.

35 El material injertado obtenido mediante el procedimiento descrito anteriormente también puede someterse a nueva litación mediante puesta en contacto del material injertado con iones de litio, por ejemplo, con un exceso molar de iones de litio en disolución. Por ejemplo, se trata el material injertado con una disolución que contiene un exceso de una sal de litio, tal como una disolución de yoduro de litio, preferiblemente bajo atmósfera inerte (por ejemplo, bajo argón). Por ejemplo, el material injertado puede aislarse y secarse antes de la nueva litación, o puede someterse a nueva litación *in situ* tras la etapa de injerto.

40 La presente tecnología también se refiere a un material de electrodo preparado mediante un procedimiento tal como se define en el presente documento. El material de electrodo es generalmente un material electroquímicamente activo injertado, que comprende partículas de óxido complejo recubiertas por carbono, estando el recubrimiento de carbono del material injertado unido mediante enlace covalente carbono-carbono a un grupo arilo de fórmula (I). El material de electrodo puede estar caracterizado porque se injerta al menos el 0,1 % en peso de un grupo arilo de fórmula (I), con respecto al peso total del material de electrodo, a la capa de carbono del material electroquímicamente activo. Por ejemplo, se injerta de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 1,5 % en peso, o de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 0,8 % en peso, o de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 1,2 % en peso, o de aproximadamente el 0,3 % en peso a aproximadamente el 1 % en peso, o de aproximadamente el 0,4 % en peso a aproximadamente el 0,9 % en peso, o de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 0,8 % en peso de grupo arilo. Conviene observar que, a pesar de una tasa de injerto relativamente baja (por ejemplo del 0,5 al 0,8 % en peso), puede observarse un efecto

macroscópico de la modificación. Tal como se ilustra en el ejemplo 2, el injerto de partículas de LFP recubiertas por carbono protege al LFP contra la humedad. La nueva capa orgánica tampoco tiene ningún efecto indeseable sobre la realización de ciclos de una batería.

5 Por ejemplo, el material injertado obtenido comprende un óxido complejo de fórmula Li_zFePO_4 , en el que z es superior o igual a 0,6, por ejemplo z se encuentra en el intervalo de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 0,9. El material de electrodo obtenido puede estar caracterizado porque, después de la agitación en agua durante un periodo de aproximadamente 50 horas a temperatura ambiente, Δz se encuentra entre aproximadamente 0,05 y 0, preferiblemente entre aproximadamente 0,02 y 0, siendo Δz la variación de z entre el valor inicial (del material injertado) y el valor de z después del tratamiento acuoso. De manera similar, el material de electrodo obtenido está caracterizado porque, después de la agitación en agua durante un periodo de aproximadamente 18 horas a 60°C, Δz se encuentra entre aproximadamente 0,07 y 0, preferiblemente entre aproximadamente 0,04 y 0, definiéndose Δz tal como anteriormente.

10 El material de electrodo obtenido también puede estar caracterizado porque, después del tratamiento en una disolución 1 M de LiPF_6 en EC:DC:DCM (1:1:1) a una concentración de aproximadamente 50 mg de polvo por 10 ml de disolución, bajo atmósfera inerte durante un mes, el contenido en metal de transición disuelto en la disolución es inferior a 10 ppm, por ejemplo aproximadamente 6 ppm para el hierro cuando se usa el C-LFP injertado, lo cual consiste en una pérdida de menos del 5 %.

15 La presente tecnología también se refiere a un electrodo que comprende una capa o una película de un material de electrodo sobre un colector de corriente, en el que el material de electrodo es tal como se define en uno u otro de los modos de realización definidos en el presente documento, o es tal como se obtiene mediante uno de los procedimientos descritos en el presente documento. Por ejemplo, el electrodo es un cátodo. La capa de material de electrodo puede estar en forma de un material compuesto y comprender, además, aditivos tales como un aglutinante, por ejemplo, un aglutinante polimérico (por ejemplo, PVDF, PTFE o CMC-Na) o un caucho natural o sintético, sales de litio y/o materiales de conducción adicionales tales como un material de carbono (por ejemplo, grafito, grafeno, fibras de carbono (por ejemplo, VGCF), negro de acetileno, negro de carbono tal como negro Ketjen™, etc.).

20 El electrodo anterior también puede estar comprendido en una celda electroquímica cuando se combina con un contraelectrodo y un electrolito. Por ejemplo, el electrolito puede ser un electrolito líquido o de gel, que puede comprender una sal de litio en un disolvente tal como carbonato de etileno, carbonato de propileno, un carbonato de dialquilo o una combinación de dos o varios de los mismos (por ejemplo, una mezcla de EC:DC:DCM). Los ejemplos de sales de litio comprenden, sin limitación, LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiTFSI) y $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiBETI). El electrolito de gel puede comprender, además, un polímero que forma un gel, por ejemplo, durante una iniciación mediante irradiación o mediante realización de ciclos de la celda. Como otro ejemplo, el electrolito puede ser un electrolito polimérico sólido, por ejemplo, que comprende un polímero conductor iónico reticulado y ramificado tal como un polímero en estrella a base de óxido de etileno y de grupos reticulables, tales como los acrilatos y los metacrilatos.

Ejemplos

25 Los siguientes ejemplos no limitativos tienen el objetivo de ilustrar la presente tecnología. Salvo que se indique lo contrario, debe entenderse que todos los números que expresan cantidades de reactivos y de productos de partida, condiciones de reacción, concentraciones, propiedades y así sucesivamente, usados en la descripción y las reivindicaciones, están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Como mínimo, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de cifras significativas indicadas y mediante la aplicación de las técnicas de redondeo habituales. Sin embargo, los valores numéricos descritos en los ejemplos específicos se notifican con la mayor precisión posible. Todos los valores numéricos contendrán, de manera inherente, ciertos errores resultantes de variaciones en las condiciones experimentales, en las mediciones y en el equipo usado.

30 La presente tecnología también se refiere a nuevos materiales y a sus métodos de preparación. El experto en la técnica reconocerá rápidamente las variantes apropiadas para los modos de funcionamiento tal como en los productos de partida, las condiciones de reacción y las técnicas usadas. Los materiales de partida y disolventes usados en los siguientes ejemplos se obtienen, de manera general, de fuentes comerciales conocidas, tales como Sigma-Aldrich Co. El LiFePO_4 recubierto por carbono puede prepararse según los métodos conocidos.

35 **Ejemplo 1 - Preparación de materiales de electrodo**

Los ejemplos 1.1 a 1.6 ilustran métodos para la preparación de polvos de LiFePO_4 recubierto por carbono injertados e hidrófobos.

40 **1.1. C-LFP injertado (4- CF_3 -anilina 40 mmol/l y 1 eq de terc-butilnitrito)**

Se usó LiFePO_4 recubierto por carbono con una superficie de 15-18 m^2/g . Normalmente se dispersaron 1,5 g de C- LiFePO_4 en 50 ml de acetonitrilo (calidad para HPLC), seguido por la adición de 0,254 ml de 4-trifluorometilnilina. Se agitó la mezcla hasta la completa disolución de la amina y se sonicó durante 10 min. Después de la adición de 0,264 ml de terc-butílnitrito, se formó el ion diazonio del 4-trifluorometilbenceno generado *in situ*, el cual reaccionó con la superficie de carbono del C- LiFePO_4 . Se agitó la mezcla resultante durante la noche a temperatura ambiente. A continuación se filtró la mezcla a vacío usando un conjunto de tipo Buchner y un filtro de Nylon™ que tenía un tamaño de poros de 0,47 μm . Se lavó sucesivamente el polvo modificado con un exceso de acetonitrilo, de DMF, de metanol y de acetona. Finalmente, se secó el polvo modificado a vacío a 70°C durante al menos 12 horas.

10 1.2. C-LFP injertado (4- CF_3 -anilina 160 mmol/l y 1 eq de terc-butílnitrito)

El LiFePO_4 recubierto por carbono de este ejemplo se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1.1; con la excepción de que se usaron 1,02 ml de 4-trifluorometilnilina y 1,06 ml de terc-butílnitrito.

15 1.3. C-LFP injertado (4- CF_3 -anilina 40 mmol/l y 2 eq de terc-butílnitrito)

El LiFePO_4 recubierto por carbono de este ejemplo se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1.1; con la excepción de que se usaron 0,529 ml de terc-butílnitrito.

20 1.4. C-LFP injertado (4- CF_3 -anilina 160 mmol/l y 2 eq de terc-butílnitrito)

El LiFePO_4 recubierto por carbono de este ejemplo se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1.1; con la excepción de que se usaron 1,02 ml de 4-trifluorometilnilina y 2,12 ml de terc-butílnitrito.

25 1.5. C-LFP injertado (4- CF_3 -anilina 40 mmol/l y 3 eq de terc-butílnitrito)

El LiFePO_4 recubierto por carbono de este ejemplo se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1.1; con la excepción de que se usaron 0,793 ml de terc-butílnitrito. Para este ejemplo, el LiFePO_4 recubierto por carbono contiene, después del injerto, el 0,55 % en peso de moléculas injertadas. No obstante, cuando se evalúa mediante análisis termogravimétrico y mediciones de ICP-AES, el polvo presenta el 20 % de oxidación después de la reacción de injerto, posiblemente debido al procedimiento de reducción de los iones diazonio del 4-trifluorometilbenceno generados *in situ*, en la superficie del carbono.

35 1.6. C-LFP injertado (4- CF_3 -anilina 160 mmol/l y 3 eq de terc-butílnitrito)

El LiFePO_4 recubierto por carbono de este ejemplo se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1.1; con la excepción de que se usaron 1,02 ml de 4-trifluorometilnilina y 3,18 ml de terc-butílnitrito. Para este ejemplo, el LiFePO_4 recubierto por carbono contiene, después del injerto, el 0,78 % en peso de moléculas injertadas. No obstante, cuando se evalúa mediante análisis termogravimétrico y mediciones de ICP-AES, el polvo presenta el 30 % de oxidación después de la reacción de injerto, posiblemente debido al procedimiento de reducción de los iones diazonio de 4-trifluorometilbenceno generados *in situ*, en la superficie del carbono.

Ejemplo 2 – Análisis de las propiedades

45 2.1 Propiedades del C-LFP injertado

La reacción de una suspensión de C-LFP en acetonitrilo con iones diazonio generados *in situ* como en los ejemplos anteriores conduce a una tasa de injerto que se encuentra en el intervalo de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 0,8 % según el análisis térmico. Desde un punto de vista macroscópico, la funcionalización permite obtener un polvo hidrófobo (véase la figura 1). De hecho, el polvo de C-LFP no modificado (figura 1(a)) muestra una suspensión en agua mientras que el polvo de C-LFP modificado permanece en la superficie y no se mezcla ni siquiera después de agitación magnética (figura 1(b)). La propia reacción de injerto va acompañada por la oxidación parcial del polvo. El análisis del contenido en litio mediante ICP-AES (véase la tabla 1) muestra que las muestras modificadas contienen aproximadamente el 28 % de fase deslitiada.

Tabla 1. Contenido en litio de polvos modificados y no modificados mediante ICP-AES

Muestra	X en Li_xFePO_4
C-LFP no modificado	1
C-LFP modificado	0,72

60 2.2 Protección de C-LFP contra el agua

Después de la agitación durante 24 h a temperatura ambiente, se deteriora una porción del recubrimiento de carbono del C-LFP no modificado (figura 2, frasco de la izquierda). De este modo se recupera LFP sin recubrimiento de carbono después de la filtración y se observa una oxidación parcial del polvo. En el caso del polvo de C-LFP

modificado, la protección contra el agua está bien confirmada (figura 2, frasco de la derecha).

También se usó el método de análisis del contenido en litio del ejemplo 2.1 con el fin de estimar la cantidad de litio retirada de los polvos en contacto con el agua en diversas condiciones.

5 Tal como se muestra en la tabla 2, después de haber estado en contacto con el agua durante 50 horas a temperatura ambiente, el C-LFP no modificado estaba parcialmente oxidado. Otras técnicas (análisis termogravimétrico, espectroscopía por infrarrojos) también confirmaron que se había perdido el recubrimiento de carbono. Después del tratamiento a 60°C durante 18 horas, el polvo no modificado tenía un nivel similar de oxidación y la degradación del recubrimiento de carbono había aumentado.

Para la muestra modificada, después de 50 horas a temperatura ambiente o después de 18 h a 60°C en agua, solamente una pequeña cantidad de litio se había separado del C-LFP en comparación con el contenido inicial.

15 Tabla 2. Contenido en litio de polvos modificados y no modificados mediante ICP-AES

Muestra	z en Li_2FePO_4	$ \Delta z $
C-LFP no modificado	1	-
C-LFP no modificado, 50 h, TA	0,66	0,34
C-LFP no modificado, 18 h, 60°C	0,71	0,29
C-LFP modificado	0,72	-
C-LFP modificado, 50 h, TA	0,70	0,02
C-LFP modificado, 18 h, 60°C	0,68	0,04

2.3 Tasa de disolución del hierro de C-LFP injertado en el electrolito

20 La disolución del metal de transición (hierro para C-LFP) es uno de los efectos no deseados que se producen durante la realización de ciclos de las baterías. La presencia de trazas de agua, ya sea en el material electroquímicamente activo o en el electrolito, lleva rápidamente a la formación de ácido fluorhídrico (HF), que provoca una disolución del metal de transición. Con el fin de estudiar la disolución del hierro en el electrolito, se añaden 50 mg de polvo modificado o no modificado a 10 ml de una disolución 1 M de LiPF_6 en EC:DC:DMC (1:1:1) y se conserva bajo argón durante 1 mes. Después de la filtración, se analiza el electrolito mediante absorción atómica con el fin de determinar su concentración de hierro. En la tabla 3 se presentan las concentraciones de hierro en el electrolito para C-LFP modificado y no modificado. Una concentración de hierro más pequeña para la muestra modificada demuestra que la modificación de superficie también previene la disolución del metal de transición.

30 Tabla 3. Fe disuelto en LiPF_6 1 M en EC:DC:DMC (1:1:1) después de la inmersión de un mes

Muestra	Fe en el electrolito (ppm)
C-LFP no modificado	13
C-LFP modificado	6

Los valores corresponden al 9,1 % de hierro para el C-LFP no modificado que se disuelve en la disolución electrolito en comparación con el 4,6 % para el C-LFP modificado.

35 Ejemplo 3 – Nueva litación del material de electrodo

Es posible la nueva litación de las muestras modificadas. Se usó una disolución de 0,5 M de yoduro de litio (Li:Fe = 6:1) en el acetonitrilo para realizar la nueva litación de las muestras. Se realizó la reacción durante 24 h bajo argón.

40 Ejemplo 4 - Preparación de materiales adicionales de electrodo

Se prepararon cuatro polvos, designados de TFN₁ a TFN₄, según las condiciones experimentales presentadas en la tabla 4 (C-LFP: C-LiFePO₄ no modificado). Con el fin de maximizar el injerto de los grupos trifluorometilfenilo en la superficie del material de cátodo, se usaron 3 equivalentes de terc-butyl-nitrito aunque se ha mostrado que este último oxida parcialmente el C-LiFePO₄.

La tabla 4 también presenta las propiedades de los materiales obtenidos, incluyendo su tasa de moléculas injertadas (en porcentaje en masa) así como su tasa de oxidación determinada mediante análisis termogravimétrico (ATG) y mediante ICP.

50 Tabla 4. LiFePO_4 modificado, tasa de injerto (% en masa) y tasa de oxidación

Muestra	Amina (mmol)	t-Bu-nitrito (mmol)	Tasa de injerto (%) mediante ATG	z en Li_2FePO_4 mediante ATG	z en Li_2FePO_4 mediante ICP
---------	--------------	---------------------	----------------------------------	--	--

C-LFP	-	-	-	0	~0
TFN ₁	2	6	0,55	0,8	0,8
TFN ₂	4	12	0,6	0,73	0,75
TFN ₃	6	18	0,71	0,74	0,73
TFN ₄	8	24	0,78	0,68	0,72

La presencia de los grupos trifluorometilfenilo injertados en la muestra TFN₄ también se confirma mediante un pico a 293 eV asociado al enlace C-F en espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Este pico está ausente del material de CLFP no modificado. La presencia de un pico grande centrado en 688 eV en el espectro de núcleo de F 1s de la muestra TFN₄ también demuestra la presencia de los grupos injertados.

Ejemplo 5 - Tasa de oxidación y tasa de injerto

La figura 3 presenta las curvas de análisis termogravimétrico del LiFePO₄/C (C-LFP) no modificado y de los 4 polvos modificados del ejemplo 4. El material de origen presenta una ganancia de masa de aproximadamente el 2,5 % entre 300 y 400°C, seguido por una pérdida de masa del 0,6 % entre 400 y 600°C. La oxidación del material genera la formación de Li₃Fe₂(PO₄)₃ y de Fe₂O₃, llevando a la ganancia de masa registrada. En efecto, el polvo es totalmente naranja al final del experimento, color típico de la hematites (Fe₂O₃). La siguiente pérdida de masa está asociada a la degradación de la capa de carbono que recubre las partículas de LiFePO₄.

El comienzo de la ganancia de masa aparece a temperaturas más altas (aproximadamente 50°C) para las muestras injertadas con respecto al polvo no modificado. El aumento de la estabilidad térmica del LiFePO₄/C injertado estará asociado con la propia modificación de superficie. Otra diferencia se encuentra en la ganancia de masa, mucho más débil para los polvos modificados. Además, cuando aumenta la concentración de precursores (por ejemplo, amina y terc-butil-nitrito) (véase la tabla 4), la ganancia de masa se vuelve más débil. Esta observación sugiere que el polvo modificado se oxida más cuando aumenta la concentración de precursores. La estimación de la tasa de oxidación puede realizarse teniendo en cuenta que el 2,5 % de la ganancia de masa para el LiFePO₄/C no modificado corresponde al 100 % de la oxidación. Los valores encontrados se agrupan en la tabla 4 (mediante ATG). Estos resultados son muy similares a los obtenidos mediante análisis químico del litio después de la digestión ácida de los polvos (mediante ICP) y revelan tasas de oxidación que van del 20 al 32 %.

Ejemplo 6 – Estabilidad en el agua

Con el fin de demostrar el carácter hidrófobo del polvo funcionalizado, se dispersaron el LiFePO₄/C modificado (TFN₄) y no modificado y se agitaron en agua destilada, a temperatura ambiente durante 24 h. El LiFePO₄/C de origen se dispersa fácilmente en el agua. Por el contrario, después de la modificación del material, el polvo permanece en la superficie del agua y se mezcla muy difícilmente, incluso con una fuerte agitación. De hecho, el polvo TFN₄ dispersado en el agua permanece en su superficie incluso durante la agitación. Después de 24 h de agitación moderada, el polvo TFN₄ se encuentra en suspensión, mientras que para el LiFePO₄/C no modificado (figura 6.8c), el material se encuentra en el fondo del recipiente y la disolución es de color marrón claro con residuos del recubrimiento de carbono en su superficie.

Se recuperó el polvo marrón del LiFePO₄/C no modificado mediante filtración y centrifugación para analizarse. Se obtuvo más cantidad de este polvo cuando se realizó el experimento a 60°C durante 18 h con el LiFePO₄/C no modificado mientras que no se observó ningún cambio apreciable con el polvo modificado. El difractograma del polvo marrón (no mostrado) muestra picos correspondientes a LiFePO₄.

Se usó el análisis termogravimétrico acoplado a la espectrometría de masas para caracterizar este polvo marrón. En el espectro de masas del LiFePO₄/C de origen, la descomposición del recubrimiento de carbono al aire da lugar a un gran pico entre 350 y 500°C asociado a la producción de CO₂ (m/z = 44). Para el polvo marrón, no hay ningún pico en el intervalo de temperatura estudiado. Este resultado muestra que la reacción entre el agua y el LiFePO₄/C no modificado deterioró el recubrimiento de carbono del material de cátodo. Esto se corrobora con la presencia de una suspensión negra de carbono en la superficie del agua después de 24 h de reacción. Por el contrario, el injerto de grupos hidrófobos permitió conservar la capa de carbono (nada de polvo marrón recuperado) y por tanto proteger durante más tiempo el material de la oxidación.

Ejemplo 7 – Análisis del carácter hidrófobo

Con el fin de confirmar el carácter hidrófobo del polvo y también del material compuesto que constituye el electrodo usado durante las realizaciones de ciclos galvanostáticos, se estimó el ángulo de contacto de una gota de agua en la superficie de los electrodos que comprenden el material modificado y no modificado. La figura 4 muestra una fotografía del electrodo de LiFePO₄/C no modificado (izquierda) y modificado (derecha).

Debido a la presencia de PVDF como aglutinante en la composición del electrodo (al 10 % en masa), los ángulos de contacto, incluso para el cátodo de LiFePO₄/C no modificado, son bastante altos. No obstante, después de la

reacción de injerto, el ángulo de contacto aumenta de 113 a 138°, demostrando que el cátodo de material modificado es mucho más hidrófobo que el que comprende LiFePO₄/C no modificado. Estos resultados muestran correctamente que el método de fabricación de los electrodos no altera el material modificado y permite conservar las propiedades del LiFePO₄/C funcionalizado.

5

Ejemplo 8 – Nueva litación de los polvos modificados

Se empleó el protocolo del ejemplo 3 para la nueva litación del polvo de LiFePO₄/C modificado TFN₁ del ejemplo 4. En la figura 5(b) se presenta el difractograma del polvo TFN₁ sometido a nueva litación. En comparación con el polvo TFN₁ antes de la nueva litación (figura 5(a)), queda claro que la fase deslitiada ha desaparecido completamente después de la reducción química. Los picos débiles de FePO₄ ya no están presentes y los de LiFePO₄ son mucho más intensos, fenómeno inverso a lo que se constató después del injerto del LiFePO₄/C.

10

Ejemplo 9 – Propiedades electroquímicas

15

Se prepararon electrodos de diferentes grosores que comprendían los materiales modificados TFN₁ y TFN₄ y se sometieron a prueba como cátodo en pilas que comprendían un ánodo de Li₄Ti₅O₁₂. El material de ánodo se proporcionó en forma de un electrodo ya preparado. Una muestra de cátodo de LiFePO₄ (no modificado) nanométrico permitió comparar las prestaciones en sistema completo con las obtenidas con los electrodos de la presente solicitud. Los datos importantes para los dos electrodos de referencia (ánodo y cátodo no modificado) se notifican en la tabla 5.

20

Tabla 5. Datos de los electrodos de Li₄Ti₅O₁₂ y de LiFePO₄ no modificado

Material de electrodo	Masa molar (g/mol)	Materia activa (mg)*	Materia activa (% masa)	Otros componentes (% en masa)	Grosor de electrodo (μm)
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	459,1	8,433	82	PVDF (NA) Negro Ketjen (NA)	44
LiFePO ₄	157,7	9,190	89	PVDF (5) VGCF (3) Carbono (3)	40

25

* Datos para un electrodo recortado en círculo, superficie del electrodo ~1,767 cm².

30

35

Debe observarse que la densidad del electrodo de LFP no modificado (proporcionado por Hydro-Québec) es mucho más importante ya que, para un grosor igual de 40 μm, contiene dos veces más materia activa. Esta diferencia se explica por el método de fabricación diferente de los electrodos de la presente solicitud, por ejemplo, el calandrado del cátodo de LFP (HQ) permitió obtener un electrodo más denso que el método usado en la presente solicitud (sin calandrado). Un método de dispersión tal como el usado para LFP también permitirá obtener electrodos más densos con los presentes materiales. A pesar de todo, el electrodo de LFP no modificado proporcionado se usó en los análisis electroquímicos como agente comparativo. También se preparó otro electrodo de referencia, que comprende LFP no modificado pero que usa la misma técnica que para la preparación de los electrodos de materiales modificados, con fines de comparación.

40

45

Se compararon las prestaciones electroquímicas de todos los cátodos modificados y no modificados preparados y del LFP (HQ), para grosores de electrodos y masas activas similares, grosores similares con masas activas diferentes y finalmente masas activas similares con grosores diferentes (véase la figura 6). Con el fin de limitar el efecto del grosor del cátodo sobre las prestaciones electroquímicas, se compararon los cátodos cuyo grosor está comprendido entre 30 y 50 μm. Tres de ellos son relativamente similares en cuanto al grosor (~50 μm) y en cuanto a la masa activa (6-6,5 mg) y se fabrican a partir de los 2 polvos modificados (TFN₁ y TFN₄) y del LiFePO₄ no modificado. Por tanto, pudo determinarse el efecto del injerto. Se compara el LFP HQ (●) con un cátodo de LiFePO₄ (○), que tiene aproximadamente la misma masa activa pero un grosor diferente, y con un cátodo de TFN₁ (▼) que tiene el mismo grosor pero una masa activa diferente.

50

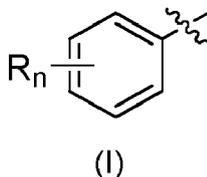
55

Los 3 cátodos de masas activas y grosores similares muestran valores de capacidad específica bastante similares para TFN₁ y LiFePO₄ con una mejor retención de la capacidad para TFN₁ cuando se aumenta la velocidad de realización de ciclos. Este comportamiento se atribuye a la modificación de superficie que parece proporcionar un electrodo más homogéneo tal como muestra el diagrama de Nyquist de la figura 7. En efecto, las resistencias de transferencia de carga (diámetro del semiarco de círculo) para los cátodos de TFN₁ son las más débiles registradas. Por tanto, el cátodo de TFN₁ de 38 μm de grosor es el que presenta las mejores prestaciones electroquímicas de entre todos los presentados, seguido por el electrodo de TFN₁ de 49 μm. Para el cátodo de TFN₄, las capacidades específicas obtenidas son ligeramente inferiores o similares a las del cátodo de LiFePO₄ (49 μm - 6,3 mg). Esto está asociado a la resistencia de transferencia de carga más importante que la del cátodo de LiFePO₄. Por el contrario, el material TFN₄ está mejor protegido contra la humedad que el material del cátodo de LiFePO₄ (49 μm - 6,3 mg).

La figura 7 muestra que cuanto más importante es el grosor del electrodo (○) más importante es la resistencia de transferencia de carga (para un mismo material). Por tanto, para electrodos demasiado gruesos, la película se vuelve cada vez más resistente y se obtienen capacidades específicas débiles, tal como se muestra en la figura 7 para el cátodo de LiFePO_4 de $79 \mu\text{m}$ de grosor. No obstante, para el LFP HQ (●) con un grosor dos veces menos importante, puede observarse un semiarco de círculo muy similar en el diagrama de Nyquist y las capacidades específicas en descarga son próximas a las obtenidas con el cátodo de LiFePO_4 de $79 \mu\text{m}$ de grosor (figura 6). Sabiendo que se trata de un electrodo calandrado, su grosor debía ser sin duda mucho más importante al principio. Esto explicaría por qué se observa un semiarco de círculo de este tipo para este electrodo, aunque originalmente el calandrado sirve para favorecer la cohesión entre la materia y la adhesión al colector de corriente para obtener electrodos más densos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un material de electrodo, comprendiendo el procedimiento una etapa de injertar, sobre un material electroquímicamente activo, un grupo arilo de fórmula (I):



en la que,

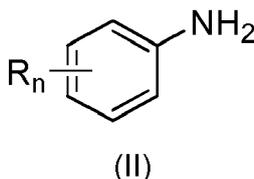
- 10 R es, independientemente en cada caso, un grupo hidrófobo elegido de un átomo de flúor y un grupo alquilo C₁₋₁₂ sustituido o no sustituido; y

n es un número entero elegido de 1 a 5;

- 15 en el que el material electroquímicamente activo comprende partículas de óxido complejo recubiertas por una capa de carbono, y en el que dicho injerto se produce sobre la capa de carbono, formando la capa de carbono un recubrimiento uniforme y adherente sobre las partículas de óxido complejo;

en el que el injerto comprende las etapas de:

- 20 (a) generar un ion diazonio a partir de una anilina de fórmula (II):



- 25 en la que R y n son tal como se definieron anteriormente;

en presencia de un agente de diazotación, preferiblemente una sal de nitrito o un alquilnitrito; y

- 30 (b) hacer reaccionar el ion diazonio generado en la etapa (a) con la capa de carbono del material electroquímicamente activo.

- 35 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ion diazonio (i) se genera *in situ*; (ii) se genera en un medio de reacción antes de la adición del material electroquímicamente activo a dicho medio de reacción; o (iii) se genera antes de su adición al medio de reacción que comprende el material electroquímicamente activo.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, comprendiendo el procedimiento, además, una etapa de reducir el ion diazonio generado por la adición de un agente reductor.

- 40 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que R es un grupo alquilo C₅₋₁₂ no sustituido o un grupo alquilo C₁₋₃ sustituido con uno o varios grupos hidrófobos.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el grupo hidrófobo es un flúor.

- 45 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que n es 1, 2 o 3.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el grupo arilo de fórmula (I) es el 4-triflorometilfenilo.

- 50 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el óxido complejo es un material de tipo olivino de fórmula (III):



- 55 (III)

en la que M es al menos uno de Fe, Co, Ni y Mn; o

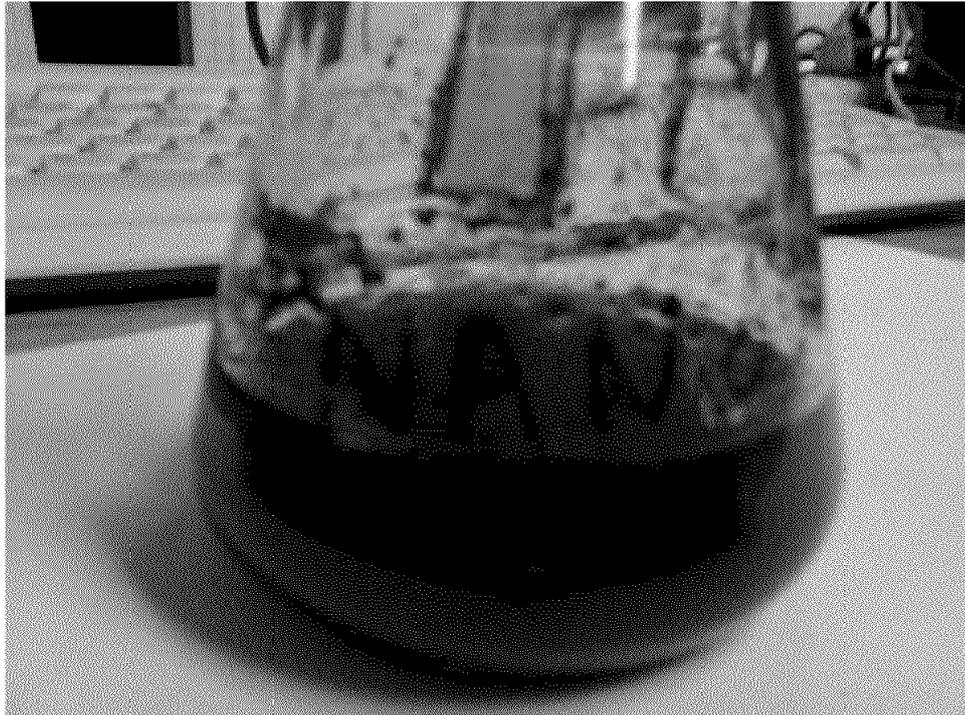
en la que M es M^xM^y en el que $x + y = 1$, en la que M' y M'' se eligen cada uno de manera independiente de Fe, Co, Ni y Mn.

- 5
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el óxido complejo es $LiFePO_4$, $LiCoPO_4$, $LiMnPO_4$ o $LiFe_xMn_yPO_4$ en el que $0 < x, y < 1$ y $x + y = 1$.
- 10
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el óxido complejo es un titanato o un titanato de litio o el óxido complejo es $Li_4Ti_5O_{12}$.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende al menos una de las siguientes condiciones:
- 15
- el injerto se realiza durante un periodo de 16 horas o menos, o de 2 a 12 horas, o de 2 a 8 horas, incluyendo los límites;
 - el injerto se realiza a una temperatura de entre $0^\circ C$ y la temperatura ambiente, incluyendo los límites;
 - el injerto se realiza bajo atmósfera inerte, tal como bajo argón o nitrógeno; y/o
 - el injerto se realiza en un disolvente polar, preferiblemente el disolvente polar comprende acetonitrilo, agua, un carbonato (por ejemplo, carbonato de propileno, carbonato de etileno o un carbonato de dialquilo), dimetilsulfóxido o una combinación de dos o más de los mismos.
- 20
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende, además, una etapa de secar el material injertado a presión reducida a una temperatura de aproximadamente $50^\circ C$ a aproximadamente $110^\circ C$ durante un tiempo de al menos 12 h, preferiblemente a aproximadamente $70^\circ C$.
- 25
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que:
- la anilina se usa a una concentración que varía de aproximadamente 2 a aproximadamente 200 mmol/l, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 160 mmol/l;
 - la cantidad de agente de diazotación usada se encuentra en el intervalo de 1 a 3 equivalentes molares con respecto a la anilina, por ejemplo de 1 a 2 equivalentes; y/o
 - el material electroquímicamente activo se usa en un medio de reacción a una concentración que se encuentra en el intervalo de aproximadamente 5 g/l a aproximadamente 50 g/l.
- 30
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende además una etapa de someter a una nueva litación el material de electrodo mediante contacto del material injertado con iones de litio.
- 35
15. Material de electrodo preparado mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el material de electrodo comprende al menos el 0,1 % en peso de grupo arilo injertado, con respecto al peso total del material de electrodo, preferiblemente caracterizado porque el material de electrodo comprende del 0,5 % en peso al 0,8 % en peso de grupo arilo injertado, con respecto al peso total del material de electrodo.
- 40
16. Electrodo que comprende una capa o una película que comprende el material de electrodo según la reivindicación 15, sobre un colector de corriente.
- 45
17. Electrodo según la reivindicación 16, que comprende además un aglutinante polimérico.
- 50
18. Celda electroquímica que comprende un electrodo según reivindicación 16 o 17, un electrolito y un contraelectrodo.
- 55
19. Celda electroquímica según la reivindicación 18, en la que el electrolito es un electrolito líquido o de gel que comprende una sal de litio en un disolvente.
- 60
20. Celda electroquímica según la reivindicación 18, en la que el electrolito es un electrolito polimérico sólido, preferiblemente un electrolito polimérico sólido que comprende un polímero reticulable y ramificado conductor de iones.
- 65

21. Uso de un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, para la protección de un material electroquímicamente activo contra la humedad.

FIGURA 1

(a)



(b)

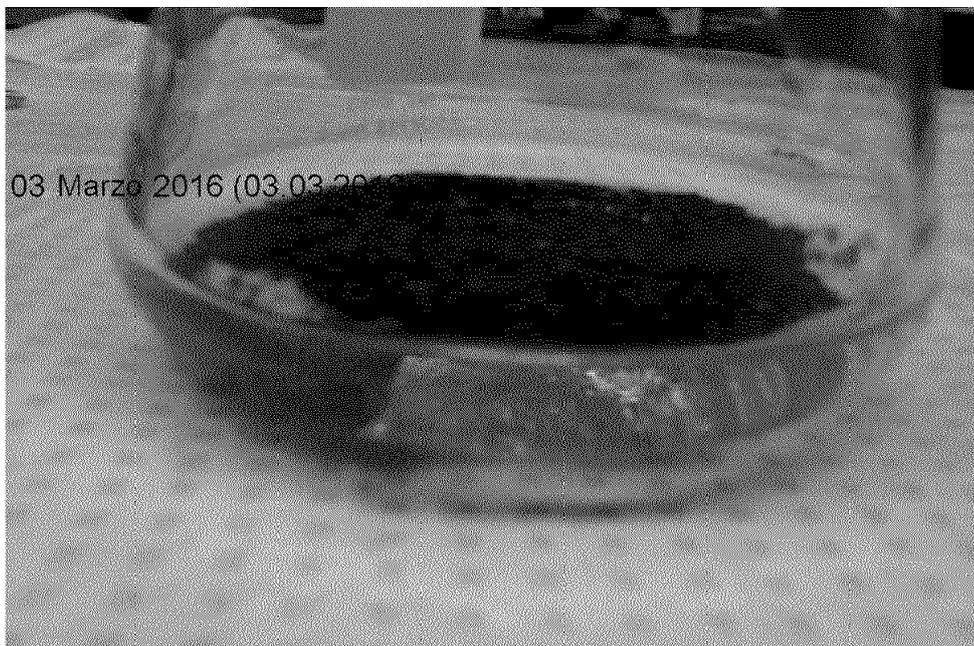


FIGURA 2



FIGURA 3

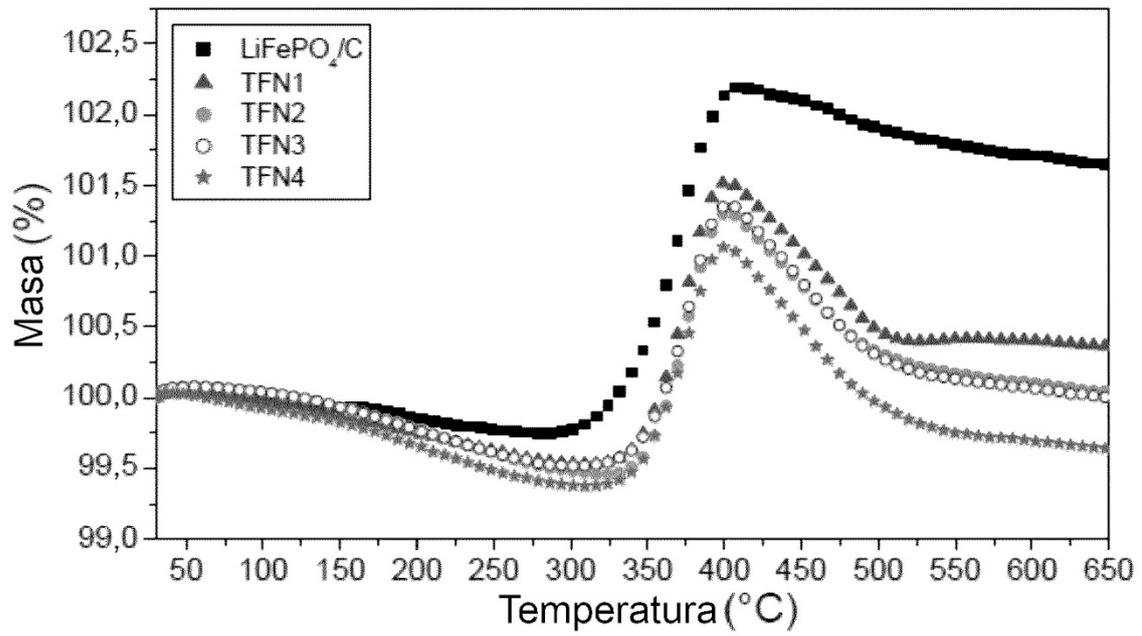


FIGURA 4

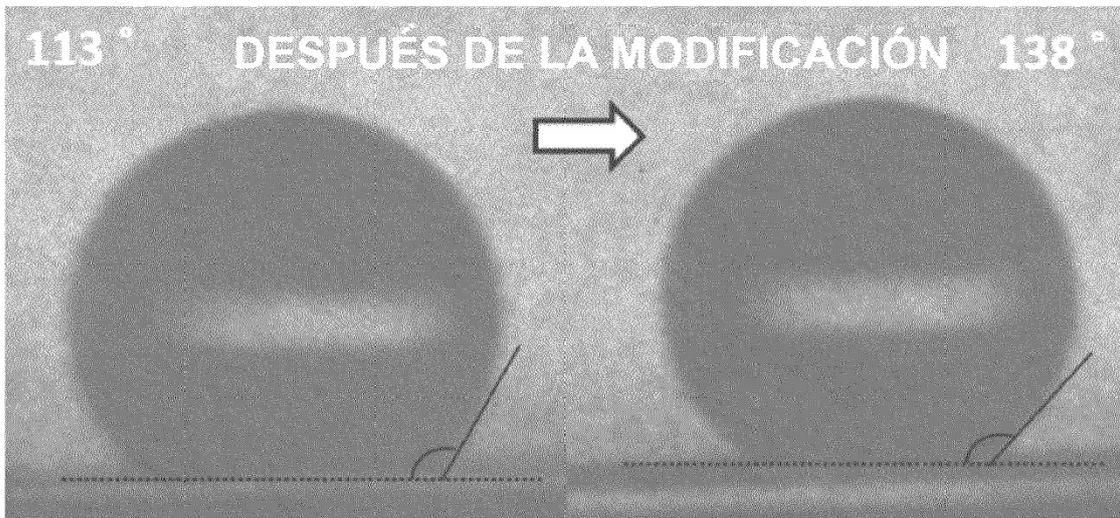


FIGURA 5

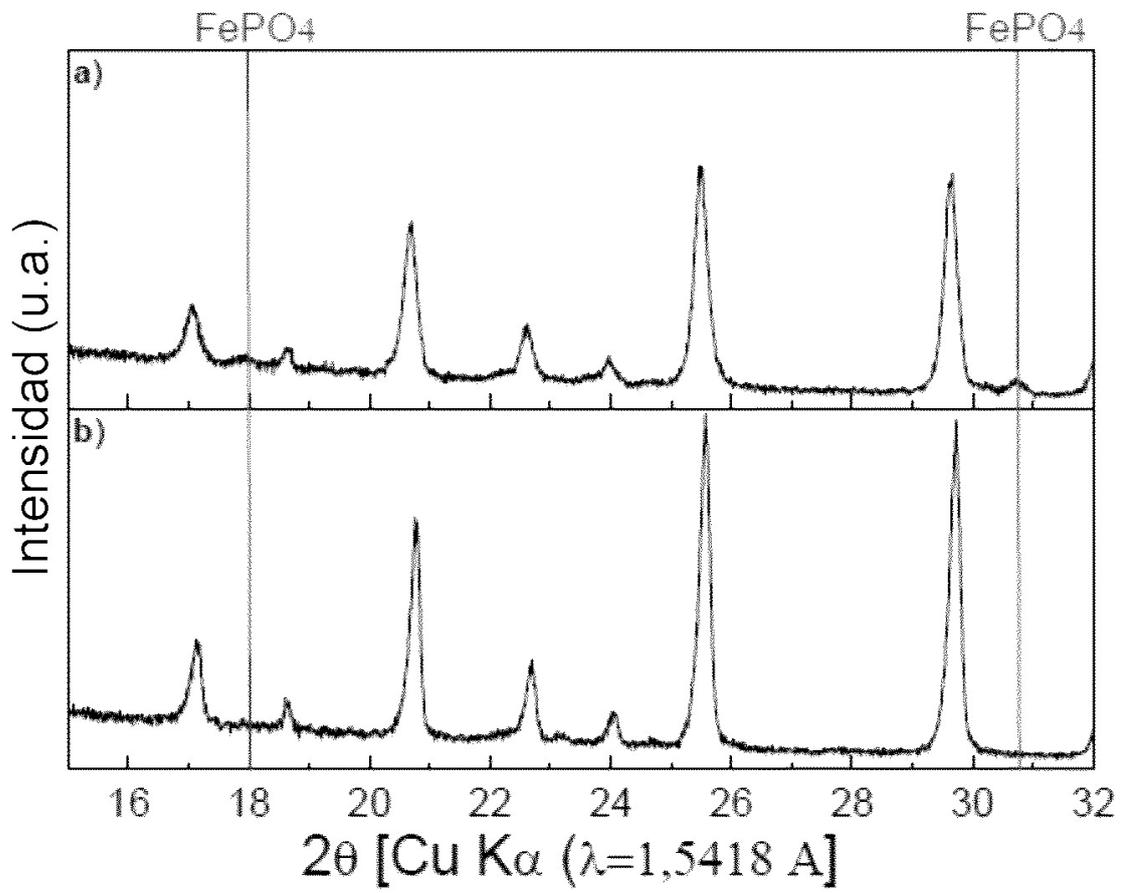


FIGURA 6

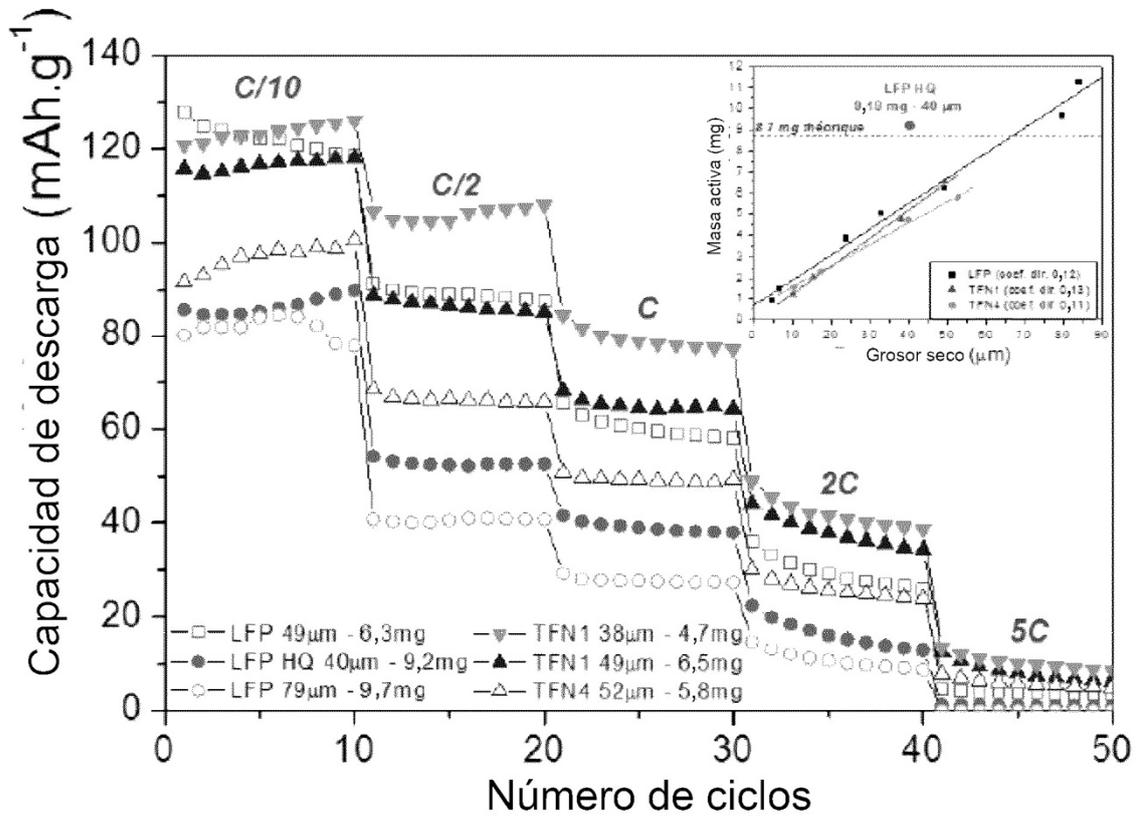


FIGURA 7

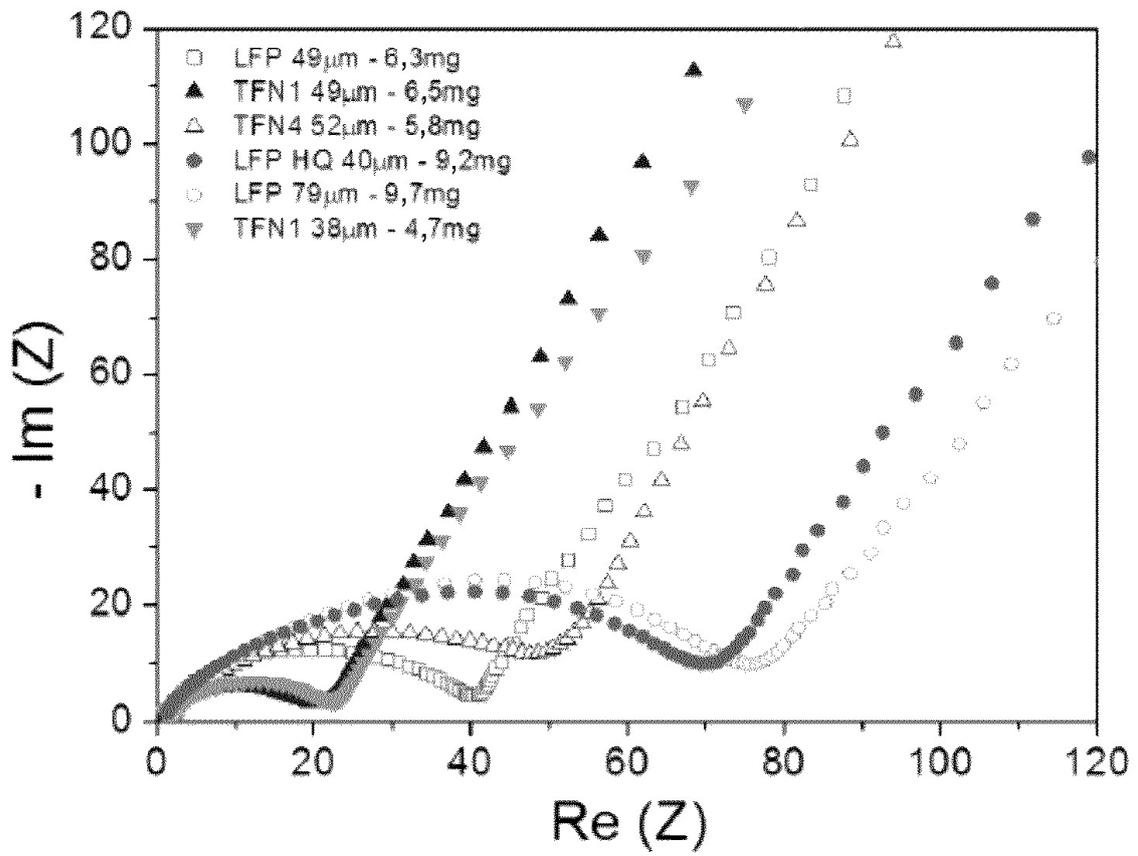


FIGURA 8

