

MATERIALES COMPUESTOS DE CARBONO

CAMPO DE LA TÉCNICA

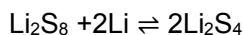
La presente invención se refiere a materiales compuestos que comprenden materiales grafiticos y azufre y a procedimientos para su preparación. Los materiales compuestos
 5 proporcionados por la presente invención son particularmente útiles como electrodos en baterías de litio y azufre.

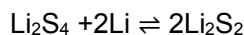
ANTECEDENTES

Las baterías de ión de litio (ión de Li) se han estudiado intensamente debido a sus propiedades tales como electroquímica estable y larga vida útil, lo que las hace útiles
 10 para aplicaciones en dispositivos electrónicos portátiles. Sin embargo, las baterías de ión de Li presentan algunos inconvenientes incluyendo su capacidad limitada, alto coste y problemas de seguridad. Las menores capacidades específicas de los materiales de cátodo (~150 mAh/g para óxidos en capas y ~170 mAh/g para LiFePO₄) en comparación con las de los materiales de ánodo (370 mAh/g para grafito y
 15 4200 mAh/g para Si) han sido un factor limitante para la densidad de energía de estas baterías. Por tanto, es muy deseable desarrollar y optimizar materiales de cátodo de alta capacidad para baterías de litio recargables. En este sentido, las baterías de litio y azufre (Li-S) que tienen una densidad de energía mucho mayor que las de ión de Li, han atraído cada vez más la atención a nivel mundial en los últimos años. El azufre es
 20 un material de cátodo prometedor con una capacidad específica teórica de hasta 1675 mAh/g, y una densidad de energía de 2600Wh kg⁻¹, que es de desde 3 hasta 5 veces mayor que las de materiales de cátodo tradicionales basados en fosfatos u óxidos de metales de transición. El azufre también presenta otras ventajas, tales como que es abundante en diversos minerales, económico y respetuoso con el medio
 25 ambiente.

El azufre elemental (S₈) reacciona con litio en un proceso de reducción con la transferencia de 2 electrones, formando al final del proceso el sulfuro Li₂S. Sin embargo, las reacciones redox de litio y azufre son complejas y pueden incluir múltiples etapas que implican la formación de diferentes polisulfuros:

30





A pesar de las considerables ventajas de usar azufre como material de cátodo, todavía hay algunos retos a los que se enfrentan las baterías de Li-S, tales como la baja
 5 conductividad eléctrica de azufre puro ($5 \times 10^{-30} \text{ S cm}^{-1}$ a 25°C), su baja capacidad específica, baja eficiencia energética y ciclo de vida corto debido a la alta solubilidad de los iones polisulfuro formados durante los procesos de carga y descarga. Estos iones polisulfuro solubles, una vez formados, migran al ánodo de Li donde se reducen, precipitando como sulfuros insolubles, que aíslan el ánodo. Como resultado, la
 10 resistencia de la superficie de ánodo aumenta, acortando el ciclo de vida del cátodo. En el proceso de carga inversa, los sulfuros insolubles precipitados se convertirán parcialmente en iones polisulfuro, y se difundirán de nuevo al cátodo. Durante ciclos repetidos de carga/descarga, los sulfuros insolubles (Li_2S y Li_2S_2) se depositarán de manera continua sobre la superficie de ambos electrodos, lo que conduce finalmente a
 15 la desaparición de la capacidad de la célula. Este proceso, conocido como transporte de polisulfuro, reduce el uso de materiales activos en los electrodos y acorta la vida de la batería.

Además, el azufre tiene una densidad de $2,07 \text{ g/cm}^3$ y el Li_2S de $1,66 \text{ g/cm}^3$, es decir, la diferencia en volumen entre ambos compuestos es de aproximadamente el 80%. La
 20 gran expansión del volumen de azufre durante la carga puede provocar la separación de azufre activo del electrodo tras repetir ciclos de carga/descarga y sus cambios de volumen resultantes, y la pérdida de contacto eléctrico entre partículas.

En las últimas décadas se han realizado varios intentos tales como la optimización de los electrolitos, preparación de electrodos activos novedosos, dispersión de azufre en
 25 un polímero conductor y fabricación de materiales compuestos de carbono y azufre, para superar los retos mencionados anteriormente. Los materiales a base de carbono incluyendo carbono poroso, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono y carbono hueco poroso han demostrado ser eficaces para mejorar la conductividad del azufre y reducir la difusión de polisulfuros. Entre los materiales a base de carbono, los
 30 materiales gráficos, incluyendo grafeno, son candidatos útiles para inmovilizar azufre debido a su gran área superficial, estabilidad química, alta conductividad eléctrica y resistencia mecánica, superando la baja conductividad del azufre para aplicaciones de almacenamiento de energía electroquímica.

Wang *et al.* notificaron en 2010 materiales compuestos de azufre y grafeno preparados mediante tratamiento térmico de la mezcla de láminas de grafeno y azufre elemental [J. Power Sources, vol. 196, n.º 16, páginas 7030-7034, 2011]. El material compuesto dado a conocer presenta una capacidad específica de 600 mAh/g tras 40 ciclos a una
5 densidad de corriente de 50 mA/g.

Cao *et al.* notificaron un método mejorado de preparación de S-grafeno mezclando grafeno con una disolución de azufre [Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, vol. 13, n.º 17, páginas 7660-7665]. Los materiales compuestos con una estructura de tipo sándwich muestran una capacidad específica de 750 mAh/g tras 50 ciclos a una densidad de
10 corriente de 168 mA/g.

Además, Wang *et al.* notificaron partículas de azufre envueltas en grafeno como material de cátodo para baterías de litio y azufre recargables [Nano Lett., 2011, vol. 11, págs. 2644-2647]. El material compuesto dado a conocer se prepara envolviendo partículas de azufre submicrométricas recubiertas con polietilenglicol (PEG) con
15 láminas de óxidos de grafeno ligeramente oxidados decoradas con nanopartículas de negro de carbono. Las capas de recubrimiento de PEG y grafeno acomodan una expansión del volumen de las partículas de azufre recubiertas durante la descarga, atrapando productos intermedios de polisulfuros solubles y haciendo que las partículas de azufre sean eléctricamente conductoras.

20 Asimismo, Xu *et al.* dieron a conocer materiales compuestos de azufre encapsulado en grafeno con una estructura de núcleo-corteza como materiales de cátodo para baterías de litio y azufre [J. Mater. Chem. A, 2013, 1, 15142-15149].

Guang He *et al.* [Chem. Mater. 2014, 26, 13, p. 3879-3886] prepararon nanofibras de carbono mesoporoso hexagonal altamente ordenadas con un área superficial grande
25 (1928 m²/g) y porosidad bimodal para baterías de litio y azufre. Las nanofibras de carbono mesoporoso altamente ordenadas dadas a conocer se preparan mediante un procedimiento de colada de dos etapas en el que se llena una plantilla de sílice o alúmina con una disolución de precursor en plantilla de tensioactivo, y se graba con un ácido para liberar las nanofibras de carbono mesoporoso bimodales. Además de su
30 preparación muy compleja, la uniformidad y el tamaño de los poros (en dos tamaños dentro del intervalo mesoporoso: alrededor de 5,5 nm y 8-10 nm) no son adecuados para la retención de polisulfuros en el cátodo. Además, los cambios de volumen de

azufre están limitados durante los ciclos de carga/descarga debido al efecto de confinamiento en la estructura de acogida altamente ordenada dada a conocer.

Ling Huang *et al.* [RSC Adv., 2015, 5, 23749-23757] dieron a conocer materiales nanocompuestos de azufre/nanofibras de carbono poroso, así como un procedimiento para preparar dicho material compuesto. Las nanofibras de carbono poroso de los
5 materiales compuestos dados a conocer presentan una estructura amorfa.

W. Zheng *et al.* [Electrochimica Acta, 51(2006) 1330-1335] dieron a conocer un material de cátodo de material nanocompuesto que contiene azufre conductor novedoso sintetizado calentado la mezcla de azufre sublimado y nanotubo de carbono de
10 múltiples paredes. El azufre sublimado se incrusta en poros dentro de las partículas y entre las partículas.

El documento US 2011/0052998 A1 da a conocer un material compuesto de azufre y carbono que contiene un componente de carbono poroso bimodal que contiene mesoporos y microporos, en el que el azufre elemental está contenido en al menos
15 una parte de los microporos.

Aunque se han realizado muchos intentos para preparar cátodos de materiales gráficos-materiales compuestos de azufre para baterías de litio y azufre recargables, sigue habiendo la necesidad en la técnica de electrodos mejorados que comprendan materiales de azufre electroactivos que tienen una alta capacitancia específica, alta
20 durabilidad, bajo coste, seguridad mejorada y bajo impacto ambiental.

SUMARIO DE LA INVENCION

El objeto de la presente invención es proporcionar un material compuesto que comprende azufre que muestre una alta conductividad, alta capacidad específica y alta durabilidad con el número de ciclos de carga y descarga, de modo que puede usarse
25 ventajosamente como electrodo en baterías de litio. Además, el material compuesto respetuoso con el medio ambiente y de bajo coste proporcionado en la presente invención tiene excelentes propiedades electroquímicas y es un material muy adecuado para la siguiente generación de baterías de litio.

Por tanto, en un primer aspecto la presente invención se refiere a un material
30 compuesto que puede obtenerse colocando azufre en los poros internos de una matriz gráfica porosa, en el que los poros internos comprenden mesoporos con un tamaño

promedio de entre 2 y 50 nm, y microporos con un tamaño promedio por debajo de 2 nm, en el que la matriz gráfica antes de la carga con azufre tiene un área superficial específica comprendida entre 100 y 500 m²/g, y en el que la matriz gráfica tiene forma de fibra.

- 5 La matriz porosa gráfica usada para el material compuesto de la invención tiene una combinación de mesoporos y microporos internos que inmoviliza azufre de diferentes tamaños y acomoda eficazmente los cambios de volumen durante los ciclos de carga/descarga. El área superficial específica de la matriz porosa gráfica generada por la combinación de tamaños de poro, junto con la alta conductividad de la
 - 10 estructura gráfica que forma la matriz del material compuesto, permiten una alta difusión de iones y transferencia de carga cuando se usa en un electrodo. Además, la combinación de microporos y mesoporos internos de la matriz gráfica no sólo permite acoger azufre de diferentes tamaños, sino que también confina las especies de polisulfuro de modo que se inhibe su disolución durante procesos de carga/descarga.
 - 15 Otra ventaja del material compuesto de la invención es que el contacto íntimo entre la matriz porosa gráfica, que tiene dos tipos muy diferentes de poros internos, y el azufre ofrece una baja resistencia interna que permite un transporte de carga rápido a través del material compuesto, proporcionando un electrodo con una alta conductividad y capacitancia específica.
 - 20 En un segundo aspecto la invención se refiere a una pasta de material compuesto que comprende el material compuesto de la invención, un aditivo conductor y un aglutinante.
- En un tercer aspecto, la invención se refiere a un electrodo que comprende el material compuesto definido anteriormente y un soporte metálico, y a una batería que
- 25 comprende el material compuesto en el cátodo.

En un cuarto aspecto, la invención proporciona procedimientos para obtener el material compuesto de la invención, y un procedimiento para preparar un electrodo del mismo.

FIGURAS

Figura 1: a) es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de un material compuesto a modo de ejemplo de la invención que comprende una matriz porosa gráfica fibrosa y azufre elemental colocado en los poros de la matriz porosa.

Figura 2: a) es el análisis termogravimétrico (TGA), y b) es el difractograma de rayos X correspondiente de un material compuesto de la invención.

Figura 3: a) perfil de capacidad específica de carga y descarga, y b) rendimiento de ciclo de un material compuesto que comprende una matriz porosa gráfica de nanofibras de carbono que tiene 80 nm de diámetro promedio y que muestra mesoporos y microporos internos, y partículas de azufre elemental colocado en los poros de la matriz.

Figura 4: a) capacidad específica de carga y descarga, y b) rendimiento de ciclo de un material compuesto que comprende una matriz porosa gráfica fibrosa de nanofibras de carbono que tiene 20 nm de diámetro promedio y que muestra mesoporos y microporos internos, y partículas de azufre elemental colocado en los poros de la matriz porosa.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un material compuesto que puede obtenerse colocando azufre en los poros internos de una matriz gráfica porosa que comprende mesoporos con un tamaño promedio de entre 2 y 50 nm, y microporos con un tamaño promedio por debajo de 2 nm, en el que la matriz gráfica antes de la carga con azufre tiene un área superficial específica comprendida entre 100 y 500 m²/g, y en el que la matriz gráfica tiene forma de fibra.

En el contexto de la presente invención por el término “material compuesto” se entiende un material compuesto por dos compuestos distintos. En particular, el material compuesto de la invención comprende una matriz desordenada y porosa de material gráfico y un producto de relleno de azufre colocado en los poros internos de la matriz.

La expresión “forma de fibra” se usa en la presente solicitud para definir una morfología alargada de tipo hilo. Por tanto, por ejemplo, la matriz gráfica que tiene forma de fibra en el contexto de la presente invención incluye nanofibras de carbono,

nanovarillas de carbono, nanoalambres de carbono, nanotubos de carbono, y combinaciones de los mismos.

Material grafitico

Tal como se usa en el presente documento, el término “matriz grafitica porosa”
5 significa, sin limitación, materiales grafiticos que tienen forma de fibra.

En el contexto de la presente invención, el término “grafítico” se refiere a una forma cristalina en capas de carbono, en la que cada capa es una capa de grafeno, y en la que la unión entre las capas es por medio de enlaces van der Waals. En cada capa de grafeno, los átomos de carbono están unidos de manera covalente y ordenados (o
10 dispuestos) en una red cristalina alveolar. Por motivos de claridad, por el término “desordenado” se entiende que carece de orden, es decir, un patrón repetido no encontrado en la estructura.

En el contexto de la presente invención el término “estructura grafitica” se refiere a una estructura formada por el apilamiento de capas de grafeno de átomos de carbono.

15 El término “matriz grafitica” en el contexto de la presente invención se refiere a materiales que tienen una estructura grafitica. Particularmente, la matriz grafitica usada como material de partida para formar el material compuesto de la invención se selecciona de nanofibras de carbono, nanovarillas de carbono, nanoalambres de carbono, nanotubos de carbono, y combinaciones de los mismos. En una realización
20 preferida, los materiales grafiticos se seleccionan de nanofibras de carbono.

Preferiblemente, los materiales grafiticos porosos fibrosos que se usan para preparar el material compuesto de la invención tienen un diámetro promedio de al menos 5 nm, preferiblemente un diámetro promedio comprendido entre 5 y 200 nm, más preferiblemente entre 10 y 150 nm, más preferiblemente entre 20 y 150 nm, incluso
25 más preferiblemente entre 20 y 100 nm. En una realización preferida, los materiales grafiticos usados para preparar el material compuesto de la invención presentan un diámetro promedio de 60 a 90 nm, preferiblemente de aproximadamente 80 nm.

Además, la matriz grafitica porosa fibrosa que se usa para preparar el material compuesto de la invención presenta una longitud comprendida entre 200 nm y 10 μm ,
30 preferiblemente entre 300 nm y 5 μm , más preferiblemente entre 500 nm y 5 μm , incluso más preferiblemente entre 500 nm y 3 μm .

En una realización preferida, los materiales gráficos porosos que se usan para preparar el material compuesto de la invención presentan un diámetro promedio de entre 5 y 200 nm y una longitud comprendida entre 500 nm y 5 μm .

En una realización particular, la matriz gráfica porosa son nanofibras de carbono. En el contexto de la presente invención, las nanofibras de carbono son nanoestructuras cilíndricas con capas de grafeno dispuestas como conos, copas o placas apiladas, que tienen una relación de aspecto longitud/diámetro de más de 10, y un diámetro máximo de 100 nm. En una realización preferida, la matriz gráfica que se usa para preparar el material compuesto de la invención son nanofibras de carbono que tienen un diámetro promedio de aproximadamente 60 a aproximadamente 90 nm y una longitud de entre 500 nm y 3 μm .

Al contrario que los nanotubos de carbono, las nanofibras de carbono no son estructuras tubulares puesto que carecen de una cavidad interna a lo largo de toda la longitud de su estructura que incluye aberturas en ambos extremos. Sin embargo, pueden tener una cavidad en su estructura, que contribuye en la colocación de las partículas de azufre. En una realización particular, la matriz gráfica que se usa para preparar el material compuesto de la invención incluye nanofibras de carbono que tienen al menos una cavidad interna, abierta en uno de los dos extremos de la nanofibra de carbono.

Los diámetros y longitudes promedio del material gráfico poroso que se usan para preparar el material compuesto de la invención se miden mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En el contexto de la presente invención, la matriz gráfica porosa que se usa para preparar el material compuesto de la invención tiene poros internos en su estructura: mesoporos con un tamaño promedio de entre 2 y 50 nm, y microporos con un tamaño promedio por debajo de 2 nm.

En el contexto de la presente invención, la expresión “poros internos” se refiere a las cavidades ubicadas en el interior de las estructuras que forman la matriz gráfica en el material compuesto de la invención, es decir, poros dentro de las partículas. En particular, cuando la matriz gráfica tiene forma de fibra, los poros internos de la matriz gráfica porosa del material compuesto de la invención son las cavidades ubicadas en la longitud de su estructura y en las aberturas en ambos extremos.

La expresión “poros internos” omite las cavidades ubicadas entre las estructuras que forman la matriz gráfica, es decir, poros entre partículas.

En una realización particular, los mesoporos en la matriz gráfica porosa tienen un tamaño promedio de entre 2 y 40 nm, preferiblemente de entre 2 y 30 nm, más
5 preferiblemente de entre 3 y 15 nm, incluso más preferiblemente de entre 3 y 10 nm. En una realización preferida, los mesoporos en la matriz porosa gráfica tienen un tamaño promedio de aproximadamente 3-8 nm, preferiblemente de aproximadamente 5 nm.

Los microporos en la matriz gráfica porosa tienen un tamaño promedio por debajo de
10 2 nm. Preferiblemente, los microporos en la matriz gráfica fibrosa tienen un tamaño promedio de entre 0,5 y 2,0 nm, más preferiblemente de entre 1,0 y 1,5 nm.

Tal como se usa en el presente documento, el término “poros” se refiere a mesoporos y microporos.

La matriz gráfica porosa que contiene mesoporos internos con un tamaño promedio
15 de entre 2 y 50 nm, y microporos internos con un tamaño promedio por debajo de 2 nm, muestra preferiblemente un volumen de poro comprendido entre 0,2 y 1,0 cm³/g, más preferiblemente entre 0,3 y 0,8 cm³/g, incluso más preferiblemente entre 0,3 y 0,5 cm³/g, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 0,4 cm³/g.

Una vez se forma el material compuesto colocando el azufre en los poros, el volumen
20 de poro se reduce drásticamente por la presencia de azufre en los poros internos, dando como resultado un volumen de poro de aproximadamente 0,0001 y 0,01 cm³/g que está en el intervalo de un material prácticamente no poroso.

En otra realización particular, la matriz gráfica porosa usada para preparar el material compuesto de la invención contiene entre el 85 y el 98% de volumen de mesoporos, y
25 entre el 15 y el 2% de volumen de microporos con respecto al volumen de poro de la matriz gráfica porosa. Más preferiblemente, la matriz gráfica porosa del material compuesto contiene aproximadamente el 90-95% de volumen de mesoporos y aproximadamente el 10-5% de volumen de microporos.

El área superficial específica de la matriz porosa gráfica fibrosa del material
30 compuesto de la invención permite una dispersión eficaz del azufre, así como la expansión/contracción del volumen de azufre durante ciclos repetidos de carga y

descarga. En el contexto de la presente invención, el término “área superficial específica (SSA)” se refiere al área superficial total de un material por unidad de masa. En particular, el área superficial específica de la matriz gráfica porosa usada para preparar el material compuesto de la invención está comprendida entre 100 y 500 m²/g, 5 preferiblemente entre 200 y 400 m²/g, incluso más preferiblemente el área superficial específica de la matriz gráfica es de aproximadamente 250-350 m²/g.

En cuanto al área específica, los mesoporos representan preferiblemente entre el 80% y el 95%, más preferiblemente del 85% al 95%, del área específica, y los microporos representan entre el 20% y el 5%, más preferiblemente entre el 15% y el 5% del área 10 específica.

Una vez se forma el material compuesto, el área superficial específica también se reduce drásticamente por la presencia de azufre en los poros internos, dando como resultado un área superficial específica de desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 10 m²/g, preferiblemente de desde aproximadamente 0,5 hasta 15 aproximadamente 5 m²/g, más preferiblemente entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 2 m²/g.

Las propiedades de porosidad y área superficial específica descritas en la presente solicitud se miden usando los métodos de Barrett-Joyner-Halenda (“BJH”) y Brunnauer-Emmet-Teller (“BET”), respectivamente, aplicados en la técnica de 20 adsorción física usando nitrógeno como material adsorbente, que lo conoce bien el experto en la técnica tal como puede observarse en las referencias citadas anteriormente.

La matriz gráfica porosa con propiedades tal como se definieron anteriormente puede prepararse mediante métodos conocidos en la técnica, tal como creciendo a partir de 25 la descomposición catalítica de hidrocarburos sobre catalizador de metal, mediante deposición química de vapor (CVD), mediante exfoliación micromecánica de grafito, mediante sublimación de silicio en carburo de silicio, desenrollando nanotubos de carbono o mediante reducción de óxido de grafito [C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin, Carbon 48 (2010) 2127–2150, Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. 30 R. Potts, R. S. Ruoff, Adv. Mater. 22 (2010) 3906–3924]. Además, otras técnicas conocidas en la técnica incluyen anodización electroquímica, liofilización, química sol-gel, autoensamblaje, impresión en tres dimensiones y deposición de capa atómica. La mayoría de estos métodos se basan en la formación de plantillas y separación de

fases, normalmente en combinación con disolución/extracción, grabado con ácido y calcinación a alta temperatura o pirólisis para generar poros por medio de eliminación selectiva del/de los componente(s) de protección.

El electrohilado es un procedimiento sencillo y conocido para fabricar materiales
 5 gráfiticos incluyendo nanofibras de carbono adecuados para preparar el material compuesto de la invención [Yaodong Liu & Satish Kumar (2012), *Polymer Reviews*, 52:3-4, 234-258]. Una configuración de electrohilado típica consiste en una hilera metálica, una bomba de jeringa, una fuente de energía de alto voltaje y un colector a tierra en una cámara de humedad controlada. Se bombea de manera continua una
 10 disolución de polímero, masa fundida de polímero o una disolución sol-gel a través de la hilera a una velocidad constante, mientras se aplica un gradiente de alto voltaje entre la punta de la hilera y el sustrato del colector. El disolvente se evapora de manera rápida y continua mientras que la corriente de chorro se bate y estira mediante repulsión electroestática formando nanofibras continuas solidificadas (diámetros de 20-
 15 500 nm) en el colector a tierra. Las nanofibras de carbono se fabrican sometiendo nanofibras sometidas a electrohilado de un precursor de polímero adecuado a procesos de estabilización y carbonización. Pueden usarse celulosa, resinas fenólicas, poliacrilonitrilo (PAN), polibencimidazol y materiales a base de brea como precursor de polímero para producir nanofibras de carbono. Se han desarrollado varios métodos
 20 para generar poros en nanofibras sometidas a electrohilado individuales, y pueden dividirse ampliamente en dos estrategias: i) empleo de un postratamiento adecuado (por ejemplo, extracción con disolvente y calcinación) y ii) manipulación de separación de fases de polímero-disolvente. En general, el método basado en eliminación selectiva de un componente de sacrificio es la ruta más directa y versátil para generar
 25 nanofibras porosas. Ji *et al.* [*Journal of Polymer Science Part B: Polymer Phys.* 47 (2009) 493-503] notifican nanofibras de carbono poroso preparadas carbonizando nanofibras de PAN/poli(L-lactida) sometidas a electrohilado. Las nanofibras de carbono notificadas presentan poros interiores, largos, finos e irregulares y un área superficial específica de 359 m²/g. Zhang y Hsieh [L. Zhang *et al.*, *European Polymer*
 30 *Journal* 45 (2009) 47-56] notifican disoluciones binarias sometidas a electrohilado de PAN con tres polímeros de sacrificio diferentes, poli(óxido de etileno), acetato de celulosa y poli(metacrilato de metilo) (PMMA). Tras la eliminación del segundo polímero y posterior carbonización, se observaron diferentes características tales como fibras acanaladas, huecas, en forma de U o colapsadas. De manera similar, Kim

et al. notificaron CNF porosas con núcleos huecos obtenidas mediante electrohilado de PAN y PMMA [C. Kim *et al.*, Small 3 (2007) 91-95].

En el material compuesto proporcionado por la presente invención, la matriz gráfica porosa usada para el material compuesto de la invención, caracterizada por la combinación de poros internos y área superficial específica proporciona una alta resistencia mecánica, una alta conductividad en todo el grosor del material compuesto y especialmente alta adaptabilidad para la compresión y expansión durante el ciclado electroquímico. Además, aunque los valores del área superficial específica de la matriz porosa gráfica fibrosa del material compuesto de la invención no son tan altos como los valores notificados por Guang He *et al.* [Chem. Mater. 2014, 26, 13, págs. 3879-3886], el material compuesto de la invención proporciona inesperadamente una alta conductividad, una alta capacitancia específica y una alta durabilidad cuando se usa como electrodo.

Azufre

El material compuesto de la invención comprende además azufre colocado en los poros internos de la matriz porosa gráfica fibrosa.

En el contexto de la presente invención, el término “azufre” se refiere a azufre elemental o a compuestos que contienen azufre.

En el contexto de la presente invención, el término “azufre elemental” se refiere a moléculas poliatómicas de azufre en forma de polvo. En una realización preferida, el azufre en el material compuesto de la invención es azufre elemental.

En una realización preferida, el azufre elemental comprende moléculas de S₈ en forma de polvo. El polvo de azufre elemental contiene preferiblemente partículas de azufre que tienen un diámetro promedio de desde 1 hasta menos de 50 nm, más preferiblemente entre 1 y 20 nm, incluso más preferiblemente entre 1 y 10 nm. En una realización preferida las partículas de azufre tienen un diámetro promedio de 5 nm.

En el contexto de la presente invención, el término “compuestos que contienen azufre” se refiere a compuestos organosulfurados o compuestos de azufre inorgánicos tales como sulfuro de litio.

En el material compuesto de la invención, se coloca preferiblemente entre el 30 y el 70% en peso de azufre en los poros de la matriz gráfica porosa. La expresión “peso”

o “p/p” significa peso del azufre en relación con el peso total del material compuesto. En una realización particular, se coloca entre el 40 y el 60% en peso de azufre en los poros de la matriz gráfica porosa, más preferiblemente, se coloca aproximadamente el 40%-50% en peso de azufre en los poros.

- 5 La razón en peso de azufre en el material compuesto de la invención se mide mediante análisis termogravimétrico bajo una atmósfera inerte.

En la figura 1 se muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de un material compuesto a modo de ejemplo de la presente invención. La imagen muestra un material compuesto de la invención que comprende una matriz gráfica
10 porosa de nanofibras de carbono, y azufre colocado en los poros de la matriz porosa.

En una realización preferida, el material compuesto de la invención no contiene polímeros. La matriz gráfica porosa usada en la invención, debido a su alta flexibilidad y morfología, ofrece una alta tolerancia con respecto al cambio de volumen del azufre elemental durante los ciclos de carga/descarga, sin requerir la presencia de
15 polímeros para acomodar los efectos de expansión/contracción del volumen.

Pasta de material compuesto

La presente invención también se refiere a una suspensión o pasta de material compuesto que comprende el material compuesto de la invención. Por tanto, un aspecto de la invención se refiere a una pasta de material compuesto que comprende
20 el material compuesto de la invención, un aditivo conductor y un aglutinante.

En una realización preferida, la pasta de material compuesto de la invención comprende desde aproximadamente el 60 hasta el 98% p/p del material compuesto, desde aproximadamente el 1 hasta el 20% p/p de un aditivo conductor y desde aproximadamente el 1 hasta el 20% p/p de un aglutinante. En una realización más
25 preferida, la pasta de material compuesto de la invención comprende desde aproximadamente el 70% hasta aproximadamente el 90% p/p del material compuesto, desde aproximadamente el 5% hasta aproximadamente el 15% p/p del aditivo conductor y desde aproximadamente el 5% hasta aproximadamente el 15% p/p del aglutinante.

En una realización particular, la pasta de material compuesto de la invención incluye además óxido de grafeno. Preferiblemente, la pasta de material compuesto comprende entre el 0,5 y el 5% en peso de óxido de grafeno.

Tal como se usa en el presente documento, los términos “aditivos conductores” se refieren a aditivos que proporcionan conectividad eléctrica a los materiales electroactivos en el cátodo de material compuesto. Los aditivos conductores útiles los conoce un experto en la técnica de fabricación de electrodos, e incluyen, pero no se limitan a, carbonos conductores, grafitos, fibras de carbono activo, escamas de metal, fibras de metal y polímeros eléctricamente conductores. Preferiblemente, el aditivo conductor en la pasta de material compuesto de la invención es negro de carbono.

La pasta de material compuesto según la presente invención comprende aproximadamente el 1-20%, preferiblemente el 5-15%, más preferiblemente el 8-12% p/p de un aditivo conductor.

La elección del material aglutinante polimérico puede variar enormemente siempre que sea inerte con respecto a los materiales compuestos de cátodo. Aglutinantes útiles son aquellos materiales que permiten un procesamiento sencillo de materiales compuestos de electros para baterías, y los conocen generalmente los expertos en la técnica de fabricación de electrodos. Los ejemplos de aglutinantes útiles incluyen, pero no se limitan a, polímeros orgánicos tales como politetrafluoroetilenos (PTFE), poli(fluoruros de vinilideno) (PVDF), polivinilpirrolidona (PVP), cauchos de etileno-propileno-dieno (EPDM), poli(óxidos de etileno) (PEO), carboximetilcelulosa (CMC), acrilatos curables por UV, metacrilatos curables por UV y divinil éteres curables por calor. Preferiblemente, el aglutinante en la pasta de material compuesto se selecciona de poli(fluoruro de vinilideno) y politetrafluoroetileno (PTFE).

La pasta de material compuesto según la presente invención comprende aproximadamente el 1-20%, preferiblemente el 5-15%, más preferiblemente el 8-12% p/p de un aglutinante.

Electrodo

En otro aspecto la invención se refiere a un electrodo que comprende la pasta de material compuesto de la invención y un soporte metálico. En una realización particular, los soportes metálicos se seleccionan de películas de metal, láminas de metal, redes, rejillas de metal expandidas y combinaciones de las mismas. Preferiblemente, el metal

en el soporte metálico incluye pero no se limita a níquel, titanio, aluminio, cobre, estaño y acero inoxidable. Más preferiblemente, el soporte metálico es un soporte de aluminio.

En una realización particular, el electrodo de la invención comprende la pasta de material compuesto y un soporte metálico, en el que el soporte metálico está recubierto por la pasta de material compuesto de la invención.

En una realización preferida, el electrodo de la invención comprende la pasta de material compuesto y una lámina de aluminio, en el que la lámina de aluminio está recubierta por el material compuesto de la invención. Preferiblemente, la lámina de aluminio tiene desde aproximadamente 10 μm hasta aproximadamente 30 μm de grosor, más preferiblemente de aproximadamente 20 μm .

El material compuesto de la invención puede aplicarse al soporte metálico mediante cualquiera de una variedad de métodos de recubrimiento bien conocidos, y secarse usando técnicas convencionales. Los métodos de recubrimiento adecuados incluyen, pero no se limitan al uso de un recubrimiento por rodillos, recubrimiento por huecograbado, recubrimiento en cortina, recubrimiento por perlas o recubrimiento por extrusión de ranura. Además, los métodos adecuados para secar incluyen, pero no se limitan a, condición de aire caliente, calor, radiación infrarroja, gases de flujo, vacío, presión reducida, extracción y secado al aire. Preferiblemente, el material compuesto aplicado al soporte metálico se seca mediante una pistola sin aire.

Batería

El electrodo que comprende el material compuesto de la invención puede usarse en un batería. Por tanto, en una realización la invención se refiere al uso del material compuesto de la invención como electrodo para baterías.

En una realización particular, la invención se refiere al uso del material compuesto de la invención en un electrodo para baterías, en el que las baterías son baterías de litio o baterías de ión de litio. En una realización preferida, la invención se refiere a baterías de litio o baterías de ión de litio que comprenden un cátodo que comprende el material compuesto de la invención y un ánodo que comprende litio o un material que contiene litio.

La batería que comprende el material compuesto de la invención comprende además un electrolito interpuesto entre dicho ánodo y dicho cátodo en la batería. Los electrolitos usados en las células de batería separan el ánodo y el cátodo y actúan como medio para el almacenamiento y transporte de iones. El electrolito también debe
 5 ser no electrónicamente conductor para evitar el cortocircuito entre el ánodo y el cátodo. En el caso de células de Li-S, el electrolito se selecciona particularmente debido a la alta reactividad química de polisulfuros y litio metálico, y a la escasa cinética electroquímica de azufre y sulfuro de litio. Los ejemplos de electrolitos útiles en la batería incluyen, pero no se limitan a, materiales líquidos, sólidos o de tipo sólido
 10 que pueden almacenar y transportar iones, siempre que el material de electrolito sea estable electroquímica y químicamente con respecto al material compuesto de cátodo, y el material de electrolito facilite el transporte de iones.

Los ejemplos de disolventes de electrolito líquido útiles incluyen pero no se limitan a electrolitos a base de éter seleccionados 1,2-dimetoxietano (DME), 1,3-dioxolano
 15 (DOL), dimetil éteres de polietilenglicol (PEDGME), dimetil éteres de dietilenglicol, dimetil éteres de trietilenglicol, dimetil éteres de tetraetilenglicol (TEGDME), 2-etoxietil éter (EEE) y tetrahidrofurano. Otros ejemplos de disolventes de electrolito líquido útiles incluyen pero no se limitan a electrolitos a base de carbonato seleccionados de carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC) y carbonato de dietilo (DEC).
 20 Los electrolitos líquidos que tienen bajas tensiones superficiales y bajas viscosidades proporcionan una buena humectabilidad para obtener un contacto favorable entre el electrolito y el electrodo.

Los ejemplos de disolventes de electrolito líquido útiles incluyen pero no se limitan a electrolitos a base de líquidos iónicos seleccionados de Py14TFSI y PP13-TFSI.

25 El electrolito comprende además sales de litio que tienen una alta estabilidad química y electroquímica, considerable solubilidad y un alto grado de disociación en disolvente específico para garantizar buena conductividad de iones. Los ejemplos de sales de litio incluyen pero no se limitan a perclorato de litio (LiClO_4), hexafluorofosfato de litio (LiPF_6), trifluorometanosulfonato de litio (LiCF_3SO_3 , LiTFS), y
 30 bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI).

El electrolito puede comprender además aditivos que protegen el ánodo de litio y que potencian la solubilidad y estabilidad de polisulfuros. En particular, los aditivos a modo de ejemplo incluyen pero no se limitan a LiNO_3 , P_2S_5 y polisulfuros.

Los ejemplos de electrolitos sólidos útiles incluyen pero no se limitan a electrolitos de polímeros sólidos seleccionados de poli(óxido de etileno) (PEO), poli(óxido de propileno) (PPO), poliacrilonitrilo (PAN), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), PVC, poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) y poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno (PVDF-HFP).

Procedimientos para preparar el material compuesto de la invención

Un aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar el material compuesto de la invención, que comprende la etapa de colocar azufre en los poros internos de una matriz gráfica porosa fibrosa que contiene mesoporos con un tamaño promedio de entre 2 y 50 nm, y microporos con un tamaño promedio por debajo de 2 nm, y que tiene un área superficial específica comprendida entre 100 y 500 m²/g.

En el contexto de la presente invención, el tamaño de poro interno de la matriz gráfica porosa aumenta habitualmente cuando se acomoda azufre en los poros de la matriz gráfica. Por tanto, por ejemplo, el tamaño de poro de la matriz gráfica fibrosa puede aumentar desde 5 nm hasta 30 nm tras colocar azufre en los poros.

La presente invención proporciona diferentes procedimientos como alternativas adecuadas para preparar el material compuesto de la invención.

Método físico

El azufre puede colocarse en los poros de la matriz gráfica porosa mediante un método físico. El método físico proporcionado por la presente invención comprende las siguientes etapas:

- a) preparar una disolución de azufre elemental en un disolvente, preferiblemente disulfuro de carbono,
- b) añadir una matriz porosa gráfica fibrosa a la disolución obtenida de la etapa a) para obtener una mezcla, y
- c) agitar la mezcla obtenida en la etapa b) y evaporar el disolvente para precipitar azufre elemental en los poros de la matriz porosa gráfica fibrosa.

Según la etapa a) del método físico, se prepara una disolución de azufre en un disolvente, tal como disulfuro de carbono. El azufre puede estar en forma de azufre

elemental o compuestos que contienen azufre tales como compuestos organosulfurados o compuestos de azufre inorgánicos. La concentración de azufre en la disolución de sulfuro de carbono está comprendida entre el 5 y el 20% p/p. Preferiblemente, la concentración de azufre en la disolución es de aproximadamente el 5 10% p/p.

En una realización preferida, se prepara la disolución agitando partículas de azufre en un disolvente. Los métodos de agitación adecuados incluyen pero no se limitan a agitación mecánica y ultrasonificación. La agitación de los componentes puede lograrse usando una variedad de condiciones siempre que se obtenga la disolución o 10 dispersión deseada de los componentes. Preferiblemente, la disolución se agita a una velocidad comprendida entre 50 y 500 rpm, preferiblemente entre 100 y 300 rpm. Preferiblemente, la disolución se agita a 100 rpm durante 1 hora.

En la etapa b), la matriz gráfica porosa se añade a la disolución obtenida de la etapa a) para obtener una mezcla. En una realización particular, la mezcla obtenida tras la 15 adición del material gráfico se agita adicionalmente durante 15 minutos.

En la etapa c) la mezcla obtenida en la etapa b), que comprende azufre elemental y matriz gráfica porosa, se agita y el disolvente se evapora para precipitar azufre en los poros de la matriz gráfica.

En una realización particular, la mezcla obtenida en la etapa b) se agita mediante 20 ultrasonidos en la etapa c) durante 30 min.

Según la etapa c), el disolvente se evapora para precipitar azufre de la mezcla obtenida en la etapa b), de modo que se coloca azufre en los poros de la matriz porosa gráfica fibrosa para formar el material compuesto. En una realización particular, el disolvente se evapora calentando. En una realización preferida, el 25 disolvente se evapora calentando a temperaturas de entre 40 y 50°C, más preferiblemente a 45°C o 50°C durante 24 h.

En una realización particular, el método físico de la invención comprende las siguientes etapas:

- a) preparar una disolución añadiendo polvo de azufre elemental a disulfuro de carbono,
- 30 b) agitar la disolución obtenida de la etapa a),

c) añadir nanofibras de carbono a la disolución obtenida de b) para obtener una mezcla,

d) agitar la mezcla obtenida de la etapa c) mediante ultrasonidos, y evaporar el disolvente calentando a 45°C.

- 5 El método físico proporcionado permite preparar el material compuesto de la invención a temperatura ambiente y no requiere una atmósfera inerte, con la consiguiente ventaja de reducción en costes y tiempo.

Método químico

- 10 En una realización particular, la invención se refiere a un método químico en el que el azufre elemental se precipita *in situ* usando un precursor. El método químico proporcionado por la presente invención comprende las siguientes etapas:

- a) preparar una disolución acuosa de un precursor químico de azufre,
- b) preparar una dispersión acuosa de una matriz porosa gráfica,
- 15 c) mezclar la dispersión acuosa de la matriz gráfica obtenida de la etapa b), y la disolución acuosa del precursor químico de azufre de la etapa a) en presencia de un ácido, para precipitar azufre en los poros de la matriz gráfica.

- Según la etapa a) del método químico proporcionado, se prepara una disolución acuosa de un precursor químico de azufre elemental. En una realización particular, el precursor químico es tiosulfato de sodio o sulfuro de sodio. Preferiblemente, la disolución acuosa comprende además un surfactante o tensioactivo no iónico, tal como Triton X-100. En una realización preferida, la disolución acuosa comprende tiosulfato de sodio y Triton X-100. En una realización particular, la disolución acuosa se prepara agitando una disolución acuosa de tiosulfato de sodio y Triton X-100 al 1% a 100 rpm durante 15 min.

- 25 Se prepara una dispersión acuosa de una matriz gráfica porosa fibrosa en la etapa b). En una realización particular, la dispersión acuosa se prepara aplicando ultrasonidos durante 1 h. En una realización, se prepara la disolución acuosa añadiendo 1 g de nanofibras de carbono en 500 ml de agua destilada, y aplicando ultrasonidos de baja potencia durante 1 h.

Según la etapa c), se mezclan la dispersión acuosa de la matriz gráfica porosa fibrosa obtenida de la etapa b) y la disolución acuosa del precursor químico de azufre elemental de la etapa a) en presencia de un ácido, para precipitar azufre en los poros de la matriz gráfica. Preferiblemente, la mezcla se calienta en un baño de aceite a 70°C. En una realización particular, las disoluciones acuosas se mezclan en presencia de un ácido. En una realización preferida, las disoluciones acuosas se mezclan en presencia de un ácido seleccionado de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido fórmico.

Este procedimiento alternativo evita el uso de disolventes tales como disulfuro de carbono que tienen una alta toxicidad.

Método mecánico en seco

El azufre también puede colocarse en los poros de una matriz gráfica porosa en condiciones secas, evitando el uso de disolventes.

El método mecánico en seco proporcionado por la presente invención comprende mezclar físicamente azufre elemental y la matriz porosa gráfica fibrosa, por ejemplo, mediante molino de bolas planetario.

En una realización preferida, se usa una pequeña cantidad de disolvente para ayudar en el procedimiento físico. Se prefiere disulfuro de carbono como disolvente.

Método mecánico en húmedo

El azufre elemental puede colocarse en los poros de una matriz gráfica porosa fibrosa en condiciones húmedas siguiendo un método mecánico. El método mecánico en húmedo proporcionado por la presente invención comprende mezclar azufre elemental y la matriz gráfica porosa fibrosa en presencia de un disolvente orgánico. Preferiblemente, el disolvente orgánico se selecciona de etanol, tetrahidrofurano (THF), 1-propanol y cloroformo.

Por ejemplo, se mezclan azufre elemental y la matriz gráfica porosa en presencia de un disolvente orgánico mediante molino de bolas planetario a una velocidad comprendida entre 100 y 500 rpm durante al menos 1 h. Preferiblemente, se mezclan azufre elemental y los materiales gráficos mediante molino de bolas planetario a una velocidad de 300 rpm durante 3 h. La mezcla obtenida mediante este método puede secarse a temperatura ambiente durante 12 h.

En un aspecto adicional la invención se refiere al material compuesto obtenido mediante uno cualquiera de los procedimientos descritos anteriormente.

El material compuesto de la presente invención es útil en una amplia variedad de aplicaciones en las que serían deseables materiales con una elevada área superficial, conductividad eléctrica o bajo peso. En una posible aplicación, el material compuesto de la presente invención puede servir como componente de electrodo en una batería, tal como una batería de ión de litio, de litio y azufre o de litio y oxígeno.

En otra realización, el material compuesto de la invención se usa como electrodo en una batería inductiva, en la que la carga se lleva a cabo de manera inalámbrica a través de acoplamiento inductivo usando un campo electromagnético.

Además, la estructura de material compuesto de la presente invención garantiza un buen rendimiento de capacitancia específica, debido a su porosidad que permite el transporte rápido de electrolitos, y la elevada área superficial. Considerando que la densidad de energía de un condensador se determina generalmente por $E=CV^2/2$, donde C es la capacitancia, los materiales compuestos de la presente invención con una alta capacitancia específica son de gran interés para aplicaciones de dispositivos de alta densidad de energía. Por tanto, según un aspecto de la invención el material compuesto de la invención se usa como supercondensador para un almacenamiento de energía mejorado.

En otra realización particular, el electrodo que comprende el material compuesto de la invención puede usarse en un dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica.

En una realización particular, el dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica es un supercondensador que comprende al menos un electrodo con el material compuesto de la invención. En otra realización particular, el supercondensador comprende dos electrodos con el material compuesto de la invención, separados entre sí por un separador y sumergidos en un electrolito.

Tal como se usa en el presente documento, el término “aproximadamente” significa una ligera variación del valor especificado, preferiblemente dentro del 10 por ciento del valor especificado. No obstante, el término “aproximadamente” puede significar una mayor tolerancia de variación según, por ejemplo, la técnica experimental usada. Dichas variaciones de un valor especificado las entiende el experto y están dentro del

contexto de la presente invención. Además, para proporcionar una descripción más concisa, algunas de las expresiones cuantitativas facilitadas en el presente documento no se califican con el término “aproximadamente”. Se entiende que, si se usa explícitamente o no el término “aproximadamente”, toda cantidad dada en el presente documento pretende referirse al valor dado real, y también pretende referirse a la aproximación a tal valor dado que sería razonable inferir basándose en la experiencia en la técnica, incluyendo equivalentes y aproximaciones debido a las condiciones experimentales y/o de medición para tal valor dado.

La invención se ilustrará adicionalmente por medio de ejemplos, que no han de interpretarse como limitativos del alcance de las reivindicaciones.

EJEMPLOS

En los ejemplos, los datos correspondientes a la densidad, diámetro de poros y área superficial específica proporcionados en la presente solicitud, se miden con un analizador de fisisorción, en particular con el sistema Accelerated Surface Area and Porosimetry (ASAP 2020) de Micromeritics. Previamente, el material compuesto o las nanofibras se calientan hasta 150°C a una velocidad de 5°C/min, y se mantienen a dicha temperatura durante 240 min. El material compuesto o las nanofibras se desgasifican entonces hasta 50 $\mu\text{m Hg}$ a una velocidad de 1,0 mmHg/s.

Se midieron la longitud y el diámetro de las nanofibras mediante un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 2100 a 200 kV.

EJEMPLO 1: MATERIALES COMPUESTOS OBTENIDOS MEDIANTE UN MÉTODO FÍSICO

Se prepararon materiales compuestos de la presente invención mediante un método físico que comprende las siguientes etapas:

- a) Se introducen 60 g de azufre y 427 ml de disulfuro de carbono (CS_2) en un recipiente de vidrio. Se agita la mezcla a 100 rpm durante 1 hora para obtener una disolución del 10% p/p de azufre.
 - b) Se añaden 40 g de nanofibras de grafeno que tienen un diámetro de 80 nm y una longitud entre 500 nm y 2 micrómetros a la mezcla obtenida en la etapa a).
- Las nanofibras de grafeno tienen un área superficial específica de 300 m^2/g , un tamaño de mesoporos promedio de 5 nm, un tamaño de microporos promedio

de 1,5 nm y un volumen de poro de 0,36 cm³/g. Aproximadamente el 90% del volumen de poro corresponde a mesoporos y aproximadamente el 10% a microporos. Los mesoporos representan aproximadamente el 85% del área superficial específica, y los microporos aproximadamente el 15% del SSA.

- 5 Se agita la mezcla resultante durante 15 min a temperatura ambiente.
 - c) Se aplican ultrasonidos a la mezcla obtenida en la etapa b) durante 30 minutos,
 - d) se evapora el disolvente en la mezcla obtenida en la etapa d) agitando la mezcla obtenida en la etapa c), y
 - e) se seca la mezcla obtenida de d) calentando a 50°C.
- 10 Se miden el volumen de poro, tamaño de poro y área superficial específica del producto obtenido mediante este método usando el método de Brunauer-Emmet-Teller ("BET") tal como se describió anteriormente. Además, la composición del producto obtenido también se confirma mediante difracción de rayos X. Las figuras 2 a) y b) (perfiles A) muestran el correspondiente análisis termogravimétrico y el patrón
- 15 de difracción de rayos X.

El producto de material compuesto obtenido contiene aproximadamente el 60% p/p de azufre y aproximadamente el 40% p/p de nanofibras de grafeno, se pierde una pequeña cantidad del azufre durante el procedimiento.

- 20 El material compuesto que comprende azufre presenta un volumen de poro de 0,001 cm³/g, un tamaño de poro promedio de 30 nm y un área superficial específica de 1 m²/g. La figura 1 muestra la correspondiente imagen de SEM del material compuesto obtenido.

EJEMPLO 2: PREPARACIÓN DE ELECTRODOS

- 25 Se preparan los electrodos combinando el material compuesto obtenido en ejemplo 1 con aglutinante de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) y negro de carbono en una razón en peso de 80:10:10 en un mezclador planetario a 50 rpm durante 15 min. Se dispersan los sólidos en N-metil-2-pirrolidona (NMP) a una razón de 200 g con respecto a 1 litro de NMP, agitando a una velocidad de 100 rpm durante 24 horas.

La suspensión obtenida se recubre sobre una lámina de aluminio de 20 μm de grosor con una cuchilla de altura controlada. Se seca el electrodo resultante calentando a 50°C durante 12 h.

Se miden las propiedades electroquímicas del material compuesto obtenido en el ejemplo 1 usando pilas de botón. Se ensamblan 2032 pilas de tipo botón que tienen 20 mm de diámetro y 3,2 mm de grosor en una caja de guantes llena de Ar apilando el electrodo preparado como electrodo de trabajo, con una lámina de litio como contraelectrodo y electrodo de referencia, una película de polietileno porosa como separador (PE); y bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio 1 M (LiTFSI) en 1,3-dioxolano (DOL)/dimetoxietano (DME) (1:1 v/v) incluyendo LiNO_3 0,4 M, como electrolito.

Se cargaron y descargaron las células de manera galvanostática usando un sistema de pruebas de batería automático con el fin de medir la capacidad de la batería y la durabilidad con el número de ciclos a diferentes densidades de corriente. La figura 3 muestra la capacidad específica y el rendimiento de ciclo del material compuesto obtenido a una densidad de corriente de 100 mA/g dentro de una ventana de voltaje de 1,6-2,7 V. Las curvas de descarga presentan múltiples fases correspondientes a la reducción secuencial de S a Li_2S , mientras que una línea sencilla (solapada) en el proceso de carga revela un proceso de oxidación rápido. El rendimiento del ciclo de la célula a una velocidad de 100 mA/g se muestra en la figura 3b.

Las figuras muestran que el material compuesto que comprende nanofibras de grafeno y azufre elemental muestra una alta capacidad específica, de alrededor de 700 mAh/g, y que esta capacidad permanece estable a través de un alto número de ciclos de carga y descarga.

25 **EJEMPLO 3: MATERIALES COMPUESTOS OBTENIDOS MEDIANTE UN MÉTODO FÍSICO**

Se prepararon materiales compuestos de la presente invención mediante un método físico que comprende las siguientes etapas:

- 30 a) Se introducen 60 g de azufre y 427 ml de disulfuro de carbono (CS_2) en un recipiente de vidrio. Se agita la mezcla a 100 rpm durante 1 hora para obtener una disolución del 10% p/p de azufre.

- 5 f) Se añaden 40 g de nanofibras de grafeno que tienen un diámetro promedio de 20 nm y una longitud de entre 1 micrómetro y 10 micrómetros a la mezcla obtenida en la etapa a). Las nanofibras de grafeno añadidas a la mezcla tienen un área superficial específica de 130 m²/g, un tamaño de mesoporos promedio de 10 nm, un tamaño de microporos promedio de 1,0 nm y un volumen de poro de 0,50 cm³/g. Aproximadamente el 95% del volumen de poro corresponde a mesoporos y aproximadamente el 5% a microporos. Los mesoporos también representan aproximadamente el 95% del área superficial específica, y los microporos aproximadamente el 5% del SSA.
- 10 Se agita la mezcla resultante durante 15 min a temperatura ambiente.
- b) Se aplican ultrasonidos a la mezcla obtenida en la etapa b) durante 30 minutos,
- c) se evapora el disolvente en la mezcla obtenida en la etapa d) agitando la mezcla obtenida en la etapa c), y
- d) la mezcla obtenida de d) se seca calentando a 50°C.
- 15 El producto de material compuesto obtenido es 100 g de un material que contiene aproximadamente el 60% p/p de azufre y aproximadamente el 40% p/p de nanofibras de grafeno. El material compuesto material presenta un volumen de poro de 0,05 cm³/g, un tamaño de poro promedio de 35 nm y un área superficial específica de 7 m²/g.
- 20 El volumen de poro, tamaño de poro y área superficial específica del producto obtenido se miden tal como se describió anteriormente. Además, la composición del producto obtenido también se confirma mediante difracción de rayos X.

EJEMPLO 4: ELECTRODO

- 25 Se fabrican los electrodos combinando el material compuesto del ejemplo 3 con aglutinante de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) y negro de carbono en una razón en peso de 80:10:10 en un mezclador planetario a 50 rpm durante 15 min. Se dispersan los sólidos en N-metil-2-pirrolidona (NMP) a una razón de 200 g con respecto a 1 l de NMP, agitando a una velocidad de 100 rpm durante 24 horas.

La pasta o suspensión obtenida se deposita sobre una lámina de aluminio de 20 μm de grosor con una cuchilla de altura controlada. Se seca el electrodo resultante calentando a 50°C durante 12 h.

Se miden las propiedades electroquímicas del material compuesto obtenido en ejemplo 3 usando pilas de botón. Se ensamblan 2032 pilas de tipo botón que tienen 20 mm de diámetro y 3,2 mm de grosor en una caja de guantes llena de Ar que tiene menos de 1 ppm de humedad y oxígeno, y apilando el electrodo preparado como electrodo de trabajo, con lámina de Li como electrodo aplanado y electrodo de referencia, una película de polietileno porosa como separador (PE) y bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio 1 M (LiTFSI) en 1,3-dioxolano (DOL)/dimetoxietano (DME) (1:1 v/v) incluyendo LiNO_3 0,4 M.

Se cargaron y descargaron las células de manera galvanostática usando un sistema de pruebas de batería automático con el fin de medir la capacidad de la batería y la durabilidad con el número de ciclos a diferentes densidades de corriente. La figura 4 muestra la capacidad específica de carga y descarga del material compuesto a una densidad de corriente de 100 mA/g dentro de una ventana de voltaje de desde 1,6 hasta 2,7 V.

Como en el ejemplo 2, las figuras muestran que el material compuesto que comprende nanofibras de grafeno de aproximadamente 20 nm de diámetro y azufre elemental muestran una alta capacidad específica, y que esta capacidad permanece estable a través de un alto número de ciclos de carga y descarga, aunque algo menos que con las nanofibras del ejemplo 2.

EJEMPLO 5: MATERIALES COMPUESTOS OBTENIDOS MEDIANTE UN MÉTODO QUÍMICO

Se prepararon materiales compuestos de la presente invención mediante un método químico que comprende las siguientes etapas:

- a) Se introducen 8 g de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 10 ml de Triton X-100 al 1% v/v y 500 ml de agua destilada en un recipiente de vidrio y se agitan a una velocidad de 100 rpm durante 15 min.
- b) Se introduce 1 g de nanofibras de carbono que tienen un diámetro de 80 nm y una longitud entre 500 nm y 2 micrómetros, y un tamaño de mesoporos

promedio de 5 nm, un tamaño de microporos promedio de 1 nm y un volumen de poro de 0,36 cm³/g, y 500 ml de agua destilada en un recipiente de vidrio adicional, y se aplican ultrasonidos de baja potencia a la mezcla durante 1 h.

- 5 c) Se añade la dispersión de nanofibras de carbono obtenida de la etapa b) a la disolución de la etapa a), y se calienta la mezcla resultante en un baño de aceite a 70°C.
- d) Se añaden 50 ml de ácido clorhídrico (35%) a la mezcla de la etapa c) mientras se agita a 100 rpm. Se mantiene la agitación durante 24 h.
- 10 e) Se filtra la mezcla obtenida de etapa d) a vacío y se lava en agua destilada, etanol y acetona para separar un filtrado.
- f) Se seca el filtrado obtenido calentando a 80°C durante 12 h.

El procedimiento produce 2 g de material compuesto, en el que aproximadamente el 60% p/p corresponde a azufre y aproximadamente el 40% p/p corresponde a las nanofibras de carbono. El volumen de poro, tamaño de poro y área superficial
15 específica del producto obtenido se miden usando el método de Brunnauer-Emmet-Teller ("BET") de adsorción física tal como se describió anteriormente. Las propiedades del material compuesto son muy similares a las del ejemplo 1. Además, la composición del producto obtenido también se confirma mediante difracción de rayos X. Las figuras 2 a) y b), (perfiles B) muestran el correspondiente análisis
20 termogravimétrico y el patrón de difracción de rayos X.

EJEMPLO 6: MATERIALES COMPUESTOS OBTENIDOS MEDIANTE UN MÉTODO MECÁNICO EN SECO

Se prepararon materiales compuestos de la presente invención mediante un método mecánico en seco que comprende las siguientes etapas:

- 25 a) Se introducen 0,6 g de azufre en polvo y 0,4 g de nanofibras de carbono que tienen un diámetro de 80 nm, una longitud de entre 500 nm y 2 micrómetros, un área superficial específica de 300 m²/g, un tamaño de mesoporos promedio de 5 nm, un tamaño de microporos promedio de 1 nm y un volumen de poro de 0,36 cm³/g en un envase de ágata de 50 ml,

b) mezclar la mezcla en un molino de bolas a una velocidad de 300 rpm durante 3 horas con giro inverso cada 15 min, y

c) calentar la mezcla a 50°C durante 12 h.

El procedimiento produce 1 g de material compuesto que contiene aproximadamente el 60% p/p de azufre y aproximadamente el 40% p/p de nanofibras de carbono. El volumen de poro, tamaño de poro y área superficial específica del producto obtenido se miden tal como se describió anteriormente. Las figuras 2 a) y b), (perfiles C) muestran el correspondiente análisis termogravimétrico y el patrón de difracción de rayos X.

10 **EJEMPLO 7: MATERIALES COMPUESTOS OBTENIDOS MEDIANTE UN MÉTODO MECÁNICO EN HÚMEDO**

Se prepararon materiales compuestos de la presente invención mediante un método mecánico en húmedo que comprende las siguientes etapas:

15 a) Se introducen 2,4 g de azufre en polvo y 1,6 g de nanofibras de carbono que tienen un diámetro de 80 nm y una longitud de entre 500 nm y 2 micrómetros, un área superficial específica de 300 m²/g, un tamaño de mesoporos promedio de 5 nm, un tamaño de microporos promedio de 1 nm y un volumen de poro de 0,36 cm³/g, en un envase de ágata de 50 ml,

b) se añaden 10 ml de etanol a la mezcla obtenida de a),

20 c) mezclar la mezcla en un molino de bolas a una velocidad de 300 rpm durante 3 horas con giro inverso cada 15 min, y

d) secar la mezcla a temperatura ambiente durante 12 h, y

e) triturar la mezcla de la etapa d) en un almirez de ágata.

El procedimiento produce 4 g de material compuesto que contiene aproximadamente el 60% p/p de azufre y aproximadamente el 40% p/p de nanofibras de carbono. El volumen de poro, tamaño de poro y área superficial específica del producto obtenido se miden tal como se describió anteriormente. Además, la composición del producto obtenido también se confirma mediante difracción de rayos X. Las figuras 2 a) y b), (perfiles D) muestran el correspondiente análisis termogravimétrico y el patrón de difracción de rayos X.

EJEMPLO 8: ELECTRODO

Se fabrican electrodos combinando el material compuesto obtenido de los ejemplos 5, 6 ó 7 con aglutinante de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) y negro de carbono en una razón en peso de 80:10:10 en molino de bolas planetario a 50 rpm durante 15 min. Se dispersan los sólidos en N-metil-2-pirrolidona (NMP) a una razón de 200 g con respecto a 1 l de NMP, agitando a una velocidad de 100 rpm durante 24 horas.

La pasta o suspensión obtenida se recubre sobre una lámina de aluminio de 20 μm de grosor con una cuchilla de altura controlada. Se seca el electrodo resultante calentando a 50°C durante 12 h.

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto que puede obtenerse colocando azufre elemental en los poros internos de una matriz gráfica porosa, en el que los poros internos comprenden mesoporos con un tamaño promedio de entre 2 y 50 nm, y microporos con un tamaño promedio por debajo de 2 nm, en el que la matriz gráfica antes de la carga con azufre tiene un área superficial específica comprendida entre 100 y 500 m²/g, y en el que la matriz gráfica tiene forma de fibra.
2. Material compuesto según la reivindicación 1, en el que la matriz gráfica porosa se selecciona de nanofibras de carbono, nanovarillas de carbono, nanoalambres de carbono o nanotubos de carbono, y combinaciones de los mismos.
3. Material compuesto según la reivindicación 2, en el que la matriz gráfica porosa son nanofibras de carbono, preferiblemente nanofibras de grafeno.
4. Material compuesto según la reivindicación 3, en el que las nanofibras de carbono tienen un diámetro promedio comprendido entre 5 y 200 nm, y una longitud comprendida entre 500 nm y 5 µm.
5. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el volumen de poro de la matriz gráfica porosa antes de la carga con azufre está comprendido entre 0,2 y 1,0 cm³/g, preferiblemente entre 0,3 y 0,8 cm³/g, más preferiblemente entre 0,3 y 0,5 cm³/g.
6. Material compuesto según la reivindicación 5, en el que el volumen de poro de los microporos de la matriz gráfica porosa antes de la carga con azufre está comprendido entre el 5 y 10% v/v del volumen de poro total de la matriz gráfica.
7. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el área superficial específica de la matriz gráfica porosa antes de la carga con azufre está comprendida entre 200-400 m²/g, preferiblemente entre 250-350 m²/g.
8. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el área superficial específica del material compuesto cargado con azufre elemental está comprendida entre 0,1 y 10 m²/g, preferiblemente entre 0,5 y 2 m²/g.

9. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el volumen de poro del material compuesto cargado con azufre elemental está comprendido entre 0,0001 y 0,01 cm³/g.
- 5 10. Pasta de material compuesto que comprende el material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, un aditivo conductor y un aglutinante, preferiblemente que comprende desde el 70% hasta el 90% p/p del material compuesto, desde el 5% hasta el 15% p/p del aditivo conductor y desde el 5% hasta el 15% p/p del aglutinante.
- 10 11. Electrodo que comprende el material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9 y un soporte metálico, en el que el soporte metálico se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en películas de metal, láminas de metal, redes de metal y rejillas de metal expandidas, o combinaciones de las mismas.
- 15 12. Batería que comprende un cátodo que comprende el material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, y un ánodo que comprende litio o un material que contiene litio.
- 20 13. Procedimiento para preparar el material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende la etapa de colocar azufre en los poros internos de una matriz grafitica porosa fibrosa que comprende mesoporos con un tamaño promedio de entre 2 y 50 nm, y microporos con un tamaño promedio por debajo de 2 nm, y que tiene un área superficial específica comprendida entre 100 y 500 m²/g.
- 25 14. Procedimiento según la reivindicación 13, que comprende las siguientes etapas:
 - a) preparar una disolución de azufre elemental en un disolvente, preferiblemente disulfuro de carbono,
 - b) añadir la matriz porosa grafitica a la disolución obtenida de la etapa a) para obtener una mezcla, y
 - c) agitar la mezcla obtenida en la etapa b) y evaporar el disolvente para
- 30 15. Procedimiento según la reivindicación 13, que comprende las siguientes etapas:
 - a) preparar una disolución acuosa de un precursor químico de azufre,
 - b) preparar una dispersión acuosa de la matriz porosa grafitica, y

c) mezclar la disolución acuosa de la etapa a) y la dispersión acuosa de la etapa b), en presencia de un ácido, para precipitar azufre en los poros de la matriz porosa gráfica.

5 16. Procedimiento según la reivindicación 13, que comprende la etapa de mezclar partículas de azufre elemental sólidas y la matriz porosa gráfica mediante un molino de bolas.

17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 13-16, en el que la matriz porosa gráfica es nanofibra de carbono, preferiblemente nanofibra de grafeno.

10 18. Uso del material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 como electrodo para baterías, preferiblemente un electrodo para baterías de litio o baterías de ión de litio.

Resumen

La presente invención se refiere a materiales compuestos que comprenden una matriz porosa grafitica fibrosa que contiene mesoporos con un tamaño promedio de entre 2 y 50 nm, y microporos con un tamaño promedio por debajo de 2 nm, y azufre elemental
5 colocado en los poros de la matriz porosa. La invención también se refiere a procedimientos para preparar el material compuesto incluyendo métodos físicos y químicos así como métodos mecánicos usando condiciones en seco y en húmedo. Los materiales compuestos descritos son particularmente útiles en electrodos para baterías de litio y azufre.

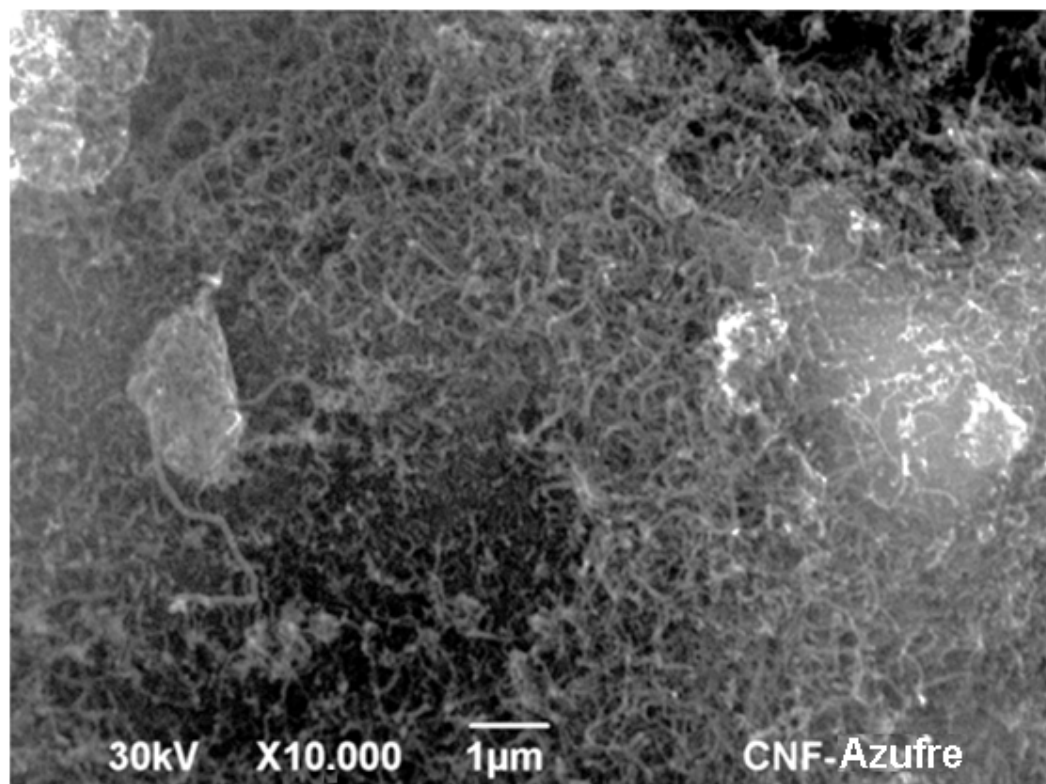


Figura 1

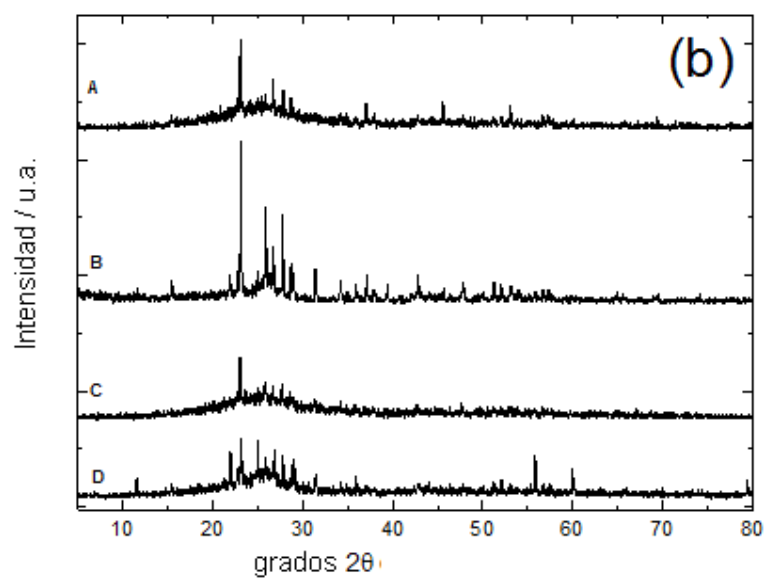
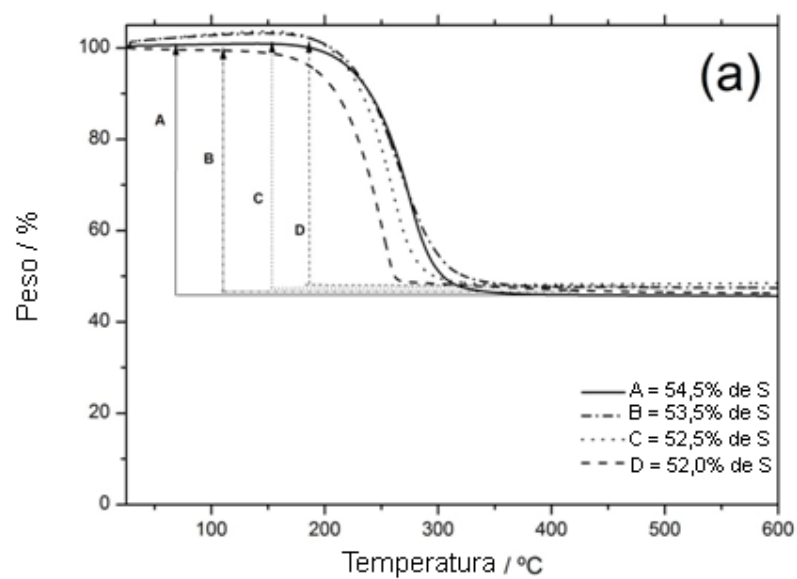


Figura 2

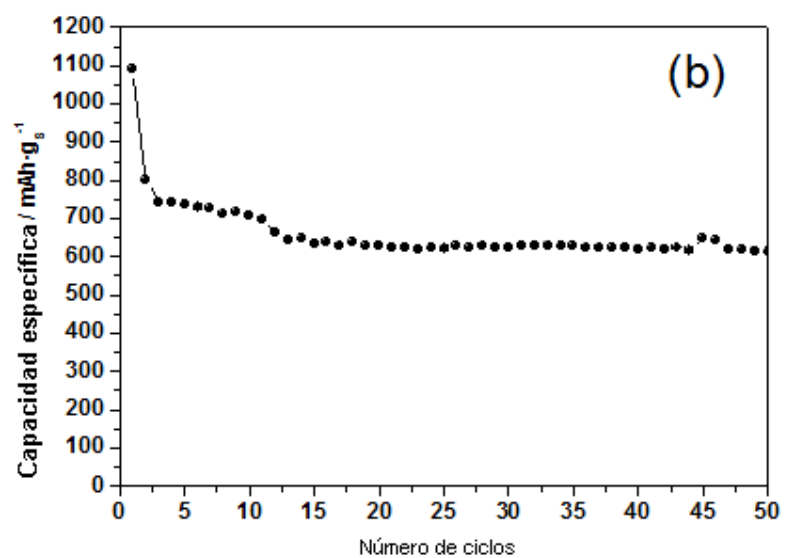
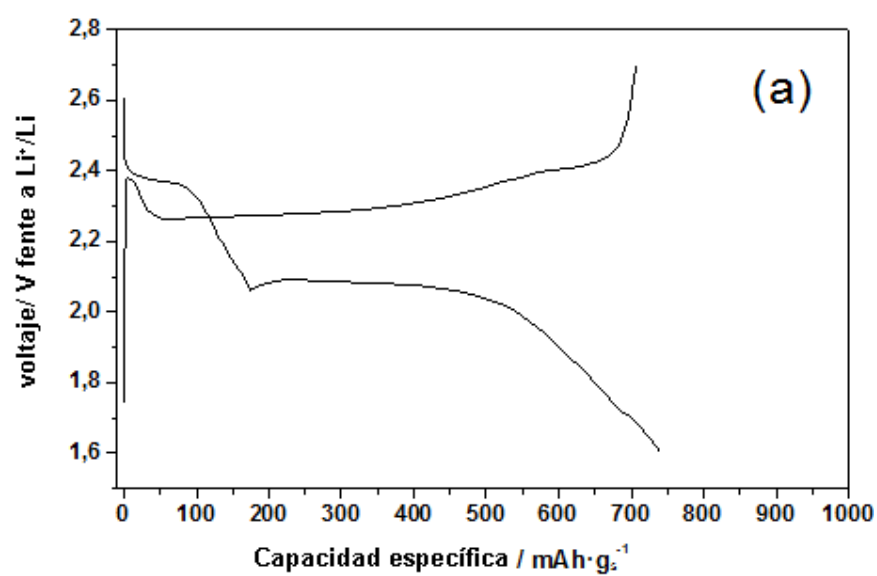


Figura 3

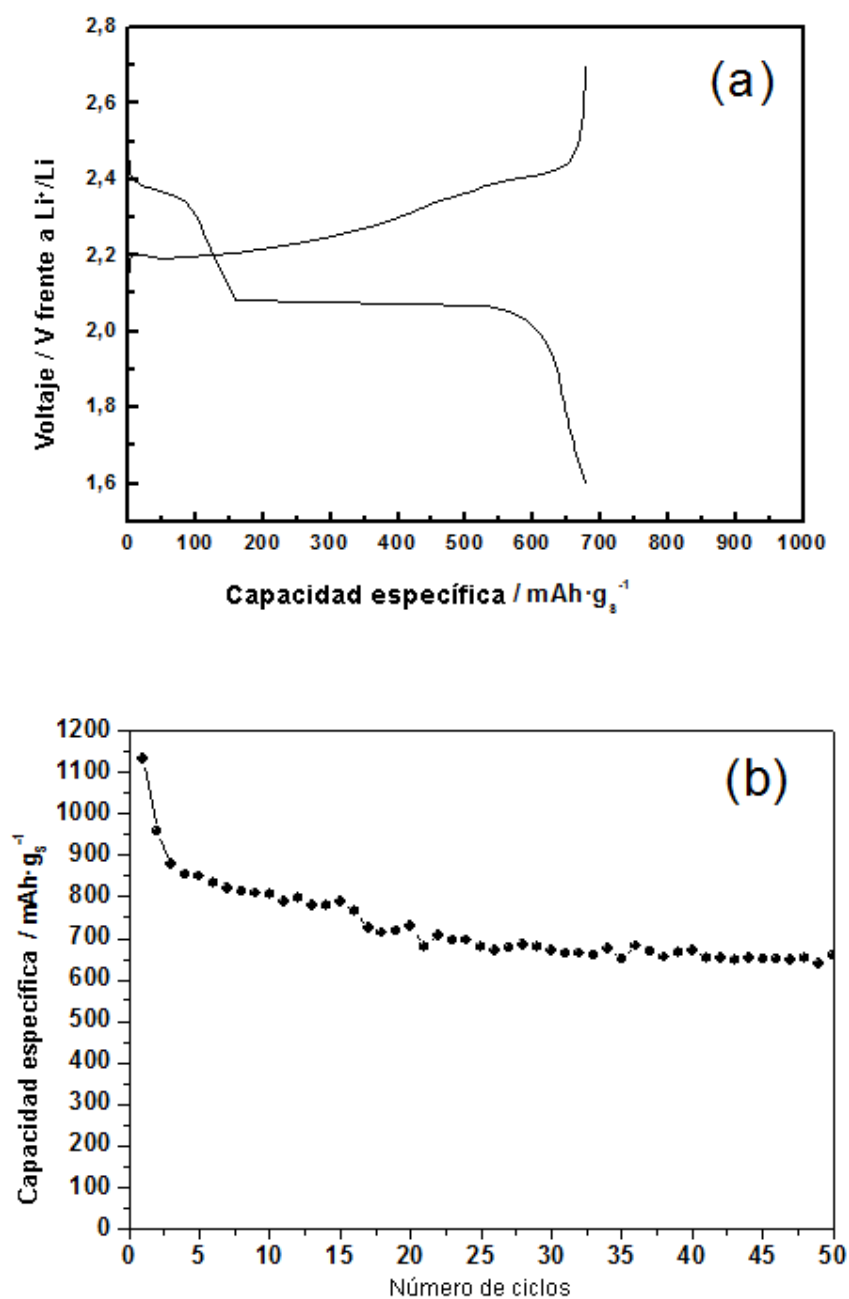


Figura 4