

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 627**

51 Int. Cl.:

C04B 38/00 (2006.01)

C04B 41/50 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/583 (2010.01)

C01B 31/00 (2006.01)

C04B 41/85 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2011 E 11190322 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2013 EP 2455356**

54 Título: **Material carbonoso poroso monolítico modificado con azufre, procedimiento para su preparación y sus usos para el almacenamiento y la recuperación de energía**

30 Prioridad:

23.11.2010 FR 1004550

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

26.02.2014

73 Titular/es:

**HUTCHINSON (100.0%)
2, Rue Balzac
75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**AYME-PERROT, DAVID;
DIEUDONNÉ, MARIE;
SONNTAG, PHILIPPE y
PASQUIER, ANNE-CAROLINE**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 444 627 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

Material carbonoso poroso monolítico modificado con azufre, procedimiento para su preparación y sus usos para el almacenamiento y la recuperación de energía

5

Descripción

La invención tiene por objeto un nuevo procedimiento para la preparación de materiales carbonosos porosos monolíticos modificados con azufre, que comprenden un porcentaje atómico superficial de azufre que varía entre 10 0,01 y 0,5 %, y que presentan una densidad relativa comprendida entre 0,5 y 1,3, en donde los materiales son susceptibles de ser obtenidos de acuerdo con este procedimiento, presentando dichos materiales unas propiedades supercapacitivas optimizadas, y el uso de estos materiales para producir electrodos destinados a sistemas de almacenamiento de energía. La presente invención también se refiere a electrodos constituidos por materiales carbonosos porosos monolíticos modificados con azufre de acuerdo con la invención, así como a baterías de litio y 15 supercondensadores, también conocidos como condensadores electroquímicos, que comprenden tales electrodos.

Los supercondensadores consisten generalmente en la asociación de dos electrodos conductores con alta superficie específica, sumergidos en un electrolito iónico y separados por una membrana aislante llamada «separador», la cual hace posible la conductividad iónica y evita el contacto eléctrico entre los electrodos. Cada electrodo está en 20 contacto con un colector metálico que hace posible el intercambio de corriente eléctrica con un sistema exterior. Bajo la influencia de una diferencia de potencial aplicada entre los dos electrodos, los iones presentes en el interior de un electrolito son atraídos por la superficie que presenta una carga opuesta, formando así una doble capa electroquímica en la interfase de cada electrodo. De esta manera, la energía eléctrica se almacena electrostáticamente por la separación de las cargas.

25

La expresión de la capacidad de tales supercondensadores es idéntica a la de los condensadores eléctricos convencionales, a saber:

$$C = \epsilon S / e$$

30

en la que:

ϵ : la permitividad del medio,
S: la superficie ocupada por la doble capa, y
35 e: el grosor de la doble capa.

Las capacidades alcanzables dentro de los supercondensadores son mucho mayores que las comúnmente logradas por los condensadores convencionales, siendo esto el resultado del uso de electrodos porosos con alta superficie específica (maximización de la superficie) y de la extrema estrechez de la doble capa electroquímica (unos pocos 40 nanómetros).

Por otra parte, la energía almacenada en el condensador se define de acuerdo con la siguiente expresión:

$$E = 1/2 C.V^2,$$

45

en la que V es el potencial de la supercapacidad.

La capacidad y el potencial son dos parámetros esenciales que es necesario optimizar con el fin de favorecer las prestaciones de los supercondensadores, dependiendo el potencial directamente de la estabilidad del electrolito bajo 50 la influencia del campo eléctrico.

Por lo tanto, los electrodos utilizados deben ser necesariamente:

- conductores, con el fin de asegurar el transporte de las cargas eléctricas,
- 55 - porosos, con el fin de asegurar el transporte de las cargas iónicas y la formación de la doble capa eléctrica sobre una gran superficie, y

- químicamente inertes, con el fin de evitar cualquier reacción parásita con consumo energético.

Por consiguiente, los sistemas de almacenamiento de energía son particularmente interesantes para las aplicaciones que requieran potencias elevadas y, al tiempo, transporten energías significativas. Las posibilidades de 5 cargas y descargas rápidas, la mayor vida útil con respecto a una batería, así como la posibilidad de tener sistemas basados en productos no tóxicos, hacen que los supercondensadores sean candidatos prometedores para numerosas aplicaciones.

Los materiales carbonosos porosos, en forma de polvo o monolitos, parecen ser los más adecuados para este tipo 10 de aplicaciones. Entre los materiales carbonosos porosos descritos en la técnica anterior, los aerogeles de carbono presentan características interesantes para las aplicaciones supercapacitivas debido a su alta porosidad (R. W. Pekala y cols., *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 3221; C. Lin y cols., *Carbon* 35 (1997) 1271 ; B. Mathieu y cols., *Ann. Chim. Fr.* 22 (1997) 19).

15 La superficie específica de los materiales carbonosos y la porosidad realmente accesible por el electrolito son factores esenciales para la creación y la optimización de la doble capa electroquímica. La capacidad resultante se expresa comúnmente con respecto a la masa seca del material. El término utilizado es capacidad específica, expresada en F/g de carbono seco. Sin embargo, este método de cálculo no es satisfactorio en la medida en que no es representativo de las prestaciones del material cuando se emplea como electrodo. Es posible conseguir una 20 mejor adecuación entre la evaluación numérica cuantitativa y la realidad de las prestaciones mediante la evaluación de la capacidad másica total del material, que tiene en cuenta el volumen de poros de este material. Idealmente, para maximizar las prestaciones de los electrodos carbonosos es necesario conseguir aumentar esta capacidad, que es función de la superficie accesible, al tiempo que se reduce el volumen de poros de los materiales. Este volumen está ocupado en efecto por el electrolito (lo que aumenta el peso final de los electrodos), hecho que reduce la 25 capacidad másica total (expresada en F/g de carbono relleno de electrolito). Al considerar que los dos electrodos de un mismo sistema tienen la misma capacidad específica, se habla de capacidad específica media.

El documento WO 2009/125094 describe materiales carbonosos resultantes de la pirólisis de tipo resorcinol-formaldehído-látex (RFL), mostrando estos últimos una porosidad ajustada. Sin embargo, las capacidades medias 30 de estos materiales todavía pueden ser mejoradas.

Así pues, se han descrito en la bibliografía diferentes tratamientos químicos que permiten aumentar las prestaciones capacitivas de los materiales carbonosos. Típicamente, implican la activación utilizando CO_2 , HNO_3 , H_2O_2 o KOH (J. L. Figueiredo, *Carbon* 37 (1999) 1379). En la mayoría de los casos, estos tratamientos consisten en la creación de 35 porosidad adicional mediante la destrucción local del carbono (C. Lin y cols. *Carbon* 38 (2000) 849). El inconveniente de esta estrategia es el aumento simultáneo de la capacidad y del volumen de poros. Por lo tanto, el aumento de la capacidad específica total (expresada en F/g de carbono relleno de electrolito) no es sistemático, ya que la masa del material aumenta paralelamente a la capacidad.

40 Por otro lado, el tratamiento de activación tiene como resultado la oxidación de la superficie de los carbonos, lo que se traduce en un injerto más o menos significativo de grupos funcionales oxigenados que presentan una actividad redox (B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and Technological Applications*, pp. 186-190). Dado que los fenómenos generados son farádicos y de superficie, son rápidos y asimilables a una contribución capacitiva (se habla de pseudocapacidad).

45 De igual manera, la presencia de grupos funcionales oxigenados puede afectar a la capacidad de humectación, o incluso a la reactividad química y electroquímica en la interfase electrodo/electrolito y, por consiguiente, favorecer la creación de la doble capa electroquímica (C. T. Hsieh, *Carbon* 40 (2002) 667). Sin embargo, aún sigue siendo necesario mejorar la pseudocapacidad de tales materiales injertados.

50 La patente de EE. UU. n.º 5.993.996 se refiere a dispositivos de almacenamiento de energía. Este documento describe un procedimiento para el tratamiento de materiales carbonosos porosos resultantes de resinas fenólicas, comprendiendo dicho procedimiento una etapa de hidrogenación a una temperatura comprendida entre 650 y 900 °C (se trata de una etapa de reducción destinada a eliminar los grupos funcionales oxigenados de la superficie del 55 material carbonoso), seguida de una etapa de sulfonación realizada con ayuda de una solución de ácido sulfúrico concentrado a una temperatura que puede alcanzar los 290 °C. Sin embargo, este procedimiento sigue siendo complejo en la medida en que comprende necesariamente una etapa previa de hidrogenación.

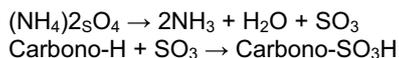
Otros documentos de la técnica anterior dan a conocer procedimientos para el injerto y la maximización del 60 contenido de azufre en el interior de los materiales carbonosos porosos.

Baker y cols. (W. S. Baker y cols., J. Non-Cryst. Solids 350 (2004) 80-87) describen, en particular, la modificación de superficies carbonosas mediante la reacción de geles de resorcinol-formaldehído (RF) con 3-tiofenocarboxaldehído, insertándose este último en el interior de la red después de la gelificación del sistema de RF. De esta manera, se incorporan grupos tiofeno en la estructura del gel, lo que se traduce, después de la pirólisis, en la aparición de grupos funcionales sulfurosos residuales. Las principales desventajas de los materiales resultantes del procedimiento anterior son sus muy bajas densidades relativas y capacidades volumétricas. Por otra parte, este procedimiento implica numerosas etapas y requiere un tiempo de realización muy largo (varios días).

10 Zhang y cols. (B. Zhang y cols., Electrochimica Acta 54 (2009) 3708-3713) describen la preparación de materiales carbonosos sulfurosos obtenidos por tratamiento térmico de mezclas de negro de acetileno y de azufre. Esta técnica permite obtener materiales carbonosos grafiticos que comprenden una cantidad significativa de azufre (36 % en peso). Estos materiales (mezclados con un aglutinante de tipo PTFE) se utilizan como cátodos en los sistemas farádicos, es decir, en las baterías de Li-S. En tales sistemas, la difusión de las especies es lenta (cinética global del electrodo limitada), lo que no los hace adecuados para aplicaciones supercapacitivas.

Valenzuela Calahorro y cols. (C. Valenzuela Calahorro y cols., Carbon Vol. 28, Nos. 2/3, pp. 321-335, 1990) describen la introducción de azufre en materiales carbonados activados usando los agentes gaseosos H₂S y SO₂, en diferentes condiciones de calentamiento. Sin embargo, los procedimientos industriales basados en el uso de tales gases son tóxicos y su puesta en práctica sigue siendo compleja.

Lakshmi y cols. (N. Lakshmi y cols., J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) 2785-2790) describen materiales carbonosos en forma de polvo destinados a ser utilizados en pilas de combustible, estando sometidos los materiales carbonosos a un tratamiento con sulfato de amonio a una temperatura de 235 °C, generando así trióxido de azufre SO₃. Este último reacciona posteriormente con los hidrógenos situados en la superficie de los materiales:



30 Sin embargo, los materiales RF o RCF tratados con sulfato de amonio (NH₄)₂SO₄ presentan capacidades muy bajas.

No obstante, contrariamente a las soluciones de la técnica anterior, la presente invención da a conocer un nuevo procedimiento que permite obtener de materiales carbonosos porosos monolíticos que tiene propiedades supercapacitivas optimizadas como resultado de la presencia de un contenido de azufre controlado en la superficie de los mismos, obteniéndose estos materiales por contacto con un ácido fuerte sulfuroso, seguido de una etapa de tratamiento térmico específico.

Uno de los objetivos de la presente invención consiste en el desarrollo de un procedimiento para la preparación de un material carbonoso poroso modificado con azufre, en el que los materiales obtenidos de acuerdo con este procedimiento presentan prestaciones energéticas notablemente mejoradas en comparación con los materiales de la técnica anterior, y todo ello optimizando la cantidad de azufre presente en dichos materiales. En efecto, los inventores han demostrado que el procedimiento de la invención permite maximizar las prestaciones energéticas y, más particularmente, la capacidad y el rendimiento energético de los materiales resultantes del procedimiento.

45 Además, una gran parte de los materiales carbonosos de la técnica anterior presentan una resistencia mecánica limitada que no permite su mecanización. Con el fin de producir electrodos a partir de tales materiales, es necesario en primer lugar reducirlos a un polvo que, seguidamente, se comprime como una mezcla con un aglutinante, generalmente un fluoropolímero. Dado que el aglutinante es un material no conductor, la capacidad másica de tales electrodos es limitada e inferior a la del material carbonoso propiamente dicho si se presentase en forma de un monolito.

Así pues, los inventores han tratado de desarrollar un material que tenga al mismo tiempo una alta densidad relativa y, por lo tanto, una alta resistencia mecánica, y que también presente una capacidad mejorada. La invención se refiere en particular a un material carbonoso monolítico mecanizable.

Los inventores también han buscado productos y procedimientos que sean económicas, fáciles de poner en práctica y aplicables a escala industrial. En efecto, contrariamente a ciertos procedimientos de la técnica anterior, el procedimiento de la invención presenta la ventaja de no requerir una etapa de hidrogenación previa.

60 Por lo tanto, un primer objeto de la invención es un procedimiento de preparación de un material carbonoso poroso

monolítico modificado con azufre, que comprende un porcentaje atómico superficial de azufre que varía entre 0,01 y 0,5 %, y con una densidad relativa comprendida entre 0,5 y 1,3, que presenta propiedades supercapacitivas mejoradas, comprendiendo dicho procedimiento al menos las siguientes etapas:

- 5 (i) el secado de un gel que comprende al menos un polímero hidrófilo de tipo polihidroxibenceno/formaldehído,
 (ii) la pirólisis del material obtenido en la etapa (i),
 (iii) la impregnación del material carbonoso monolítico obtenido en la etapa (ii) con un ácido fuerte sulfuroso,
 (iv) el tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 300 y 500 °C, preferentemente entre 350 y 500 °C,
 10 y aún más preferentemente entre 300 y 400 °C, del material modificado con azufre obtenido en la etapa (iii),
 en donde dicho procedimiento no incluye una etapa de hidrogenación.

Se entiende por gel la mezcla de un material coloidal y de un líquido, que se forma de manera espontánea o bajo la acción de un catalizador, por la floculación y la coagulación de una solución coloidal.

- 15 Los polímeros hidrófilos de tipo polihidroxibenceno/formaldehído (RF) utilizados son polímeros que resultan de la policondensación de al menos un monómero de tipo polihidroxibenceno y de al menos un monómero de formaldehído, siendo posible que en esta reacción de polimerización participen más de dos monómeros distintos, siendo los monómeros adicionales de tipo polihidroxibenceno o no.
- 20 Los polihidroxibencenos utilizados en el contexto de la presente invención son, preferentemente, di- o trihidroxibencenos y ventajosamente resorcinol (1,3-dihidroxibenceno) o una mezcla de resorcinol con otro compuesto seleccionado de entre catecol, hidroquinona o floroglucinol.

El sistema polimérico, preferentemente un sistema de resorcinol/formaldehído, puede además estar mezclado con un látex.

Por látex se entiende una dispersión acuosa de un elastómero. Ventajosamente, según la invención, se usa un látex con un pH comprendido entre 3 y 7,5, ventajosamente entre 5,5 y 7,5.

- 30 Preferentemente, el látex es un látex nitrogenado, es decir un látex portador de grupos funcionales nitrogenados, tales como grupos funcionales nitrilo, azo, amina, amida.

El látex nitrogenado de la invención se caracteriza preferentemente por una cantidad de monómeros nitrogenados que representan entre el 0,1 y el 95 % en moles, con respecto al conjunto de monómeros del látex. Estas cantidades se evalúan con respecto al material activo, excluyendo el agua en la que se dispersa el látex.

Según la invención, el látex puede ser una mezcla de al menos dos látex, un látex nitrogenado y un látex no nitrogenado. Ventajosamente, el látex nitrogenado representa entre el 5 y el 100 % del peso del látex.

- 40 Entre los látex nitrogenados susceptibles de ser usados se pueden citar los siguientes: cauchos de nitrilo, copolímeros de acrilonitrilo y butadieno (NBR), copolímeros de acrilonitrilo y butadieno hidrogenados (HNBR), copolímeros de estireno y acrilonitrilo (SAN), terpolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS), terpolímeros de estireno, acrilonitrilo y estireno (SAS) o elastómeros de poliuretano. Estos polímeros se pueden presentar en forma de látex u opcionalmente en forma de una suspensión de partículas o fibras. Estos pueden estar parcialmente
 45 prerreticulados o no, e incluso se pueden presentar en forma de microgeles.

Tales productos están disponibles comercialmente con las siguientes referencias: NIPOL®, LIPOLAN®, PERBUNAN-N®. Los productos NBR hidrogenados (HNBR), NBR carboxilados (XNBR) y HXNBR son fabricados por las empresas Polymer Latex, Lanxess, Sumitomo y Nippon Zeon.

- 50 Los látex de estireno/acrilonitrilo (SAN) se describen en la publicación Colloid and Polymer Science (1975) vol. 253 p. 538-54, los látex de núcleo/corteza SAN butadieno estireno se describen en la patente de EE. UU. n.º 6.753.382.

En el gel de la invención, la relación molar entre el polihidroxibenceno, denotado como R, y que es preferentemente resorcinol, y el formaldehído, denotado como F, es de $0,4 \leq R/F \leq 0,6$, preferentemente $0,45 \leq R/F \leq 0,55$. De forma ventajosa: $R/F \approx 0,5$.

La proporción en masa de las partículas de látex (M_L) a la suma de todos los componentes $M_L + M_R + M_F$, en la que M_R = masa de polihidroxibenceno (preferentemente resorcinol) y M_F = masa de formaldehído, está comprendida
 60 dentro de los siguientes límites:

$$0,1 \leq \frac{M_L}{M_L + M_R + M_F} \leq 95\%$$

preferentemente, esta relación está comprendida entre el 1 y el 40 %, más preferentemente entre el 1 y el 30 %, y aún más preferentemente entre el 2 y el 15 %, con el fin de favorecer el aumento de la densidad relativa del producto y, en consecuencia, su resistencia mecánica.

En este cálculo, la masa de las partículas del látex M_L se evalúa sin disolvente. La masa de las partículas de látex se calcula restando la masa de agua de la masa total de la dispersión de látex.

10

La etapa (i) de secado del gel que comprende al menos un polímero hidrófilo de tipo polihidroxibenceno/formaldehído se realiza preferentemente a volumen constante, ventajosamente a presión, en una estufa, a una temperatura que oscila entre 70 y 90 °C, durante un período comprendido entre 12 y 72 horas. A escala industrial, la etapa de secado puede llevarse a cabo en una atmósfera controlada.

15

Se pueden considerar diferentes modos de secado: por intercambio de disolventes seguido de secado en un medio de CO₂ supercrítico, o por secado por convección en una corriente de gas o en una cámara climática con una tasa de humedad controlada, o por liofilización.

20 Preferentemente, se toma la decisión de aplicar el secado por intercambio de disolventes seguido de secado en un medio de CO₂ supercrítico, o un secado por convección en una cámara climática con una tasa de humedad controlada, permitiendo estos dos modos de secado obtener productos sin deformación ni grietas. El secado por convección es el más preferente, en la medida en que es el modo de secado más barato.

25 Los geles secos obtenidos al término de la etapa (i) se pirolizan posteriormente durante una etapa (ii).

La etapa (ii) se lleva a cabo de forma ventajosa en una atmósfera de nitrógeno de acuerdo con el siguiente protocolo:

30 - un aumento lento de la temperatura a una velocidad comprendida entre 1 y 5 °C/min hasta una temperatura de 400-500 °C, pudiendo mantenerse esta temperatura durante un período de aproximadamente una hora, seguido por
 - un aumento más rápido de la temperatura, a una velocidad comprendida entre 5 y 20 °C/min, hasta una temperatura de 800-1500 °C, pudiendo mantenerse esta temperatura durante un período de aproximadamente dos horas.

35

La etapa (ii) del procedimiento de la invención tiene como resultado una carbonización de todos los componentes presentes en el material, sufriendo este último una reducción de volumen. El material se presenta en forma de un monolito de alta resistencia mecánica, lo que permite su mecanizado. Sin embargo, de acuerdo con una variante de la invención, si así se desea, dicho material carbonoso se puede reducir a un polvo.

40

La etapa (iii) del procedimiento de la invención es una etapa de postratamiento que consiste en poner el material carbonoso obtenido durante la etapa (ii) en contacto con un ácido fuerte sulfuroso.

Se entiende por ácido fuerte sulfuroso un ácido a base de azufre que tiene un pH <1. De acuerdo con una realización ventajosa, el ácido fuerte sulfuroso se presenta en forma de solución. Este se puede seleccionar entre el ácido sulfúrico, el ácido sulfúrico fumante, el ácido clorosulfónico y el ácido fluorosulfónico, siendo el ácido fuerte sulfuroso más preferente el ácido sulfúrico. El ácido fuerte sulfuroso usado se emplea preferentemente en forma de una solución que tiene una concentración comprendida entre 0,5 M y la saturación, preferentemente entre 1 M y la saturación.

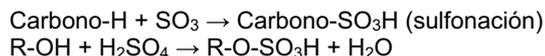
50

De acuerdo con una realización preferente, la etapa (iii) se lleva a cabo por inmersión en una solución de ácido fuerte sulfuroso durante un período comprendido entre 1 hora y 24 horas.

El material obtenido tras la etapa (iii) del procedimiento de la invención se somete posteriormente a una etapa (iv) de tratamiento térmico, realizándose dicho tratamiento térmico preferentemente en una corriente de nitrógeno (caudal comprendido entre 0,1 y 1 l·min⁻¹), a una velocidad comprendida entre 1 y 20 °C/min, hasta una meseta que puede variar entre 300 y 500 °C, y preferentemente entre 300 y 400 °C, durante un período que puede estar comprendido entre 1 minuto y 12 horas, y preferentemente inferior o igual a 2 horas. De esta forma, se puede controlar la difusión

de los gases resultantes de la descomposición del ácido fuerte sulfuroso en el interior del material variando la velocidad, la temperatura y/o la duración del tratamiento térmico.

Durante el tratamiento térmico, el ácido sulfúrico se descompone para dar trióxido de azufre (la reacción es prácticamente completa a 450 °C). Dependiendo de los grupos funcionales presentes en la superficie del material carbonoso, pueden tener lugar en particular las siguientes reacciones:



10

Así pues, el trióxido de azufre liberado se difunde a través de todos los poros del material.

Otro objeto de la invención es un material carbonoso poroso modificado con azufre, susceptible de ser obtenido de acuerdo con el procedimiento de la invención, comprendiendo dicho material un porcentaje atómico superficial de azufre que varía entre 0,01 y 0,5 %, y que presenta una densidad relativa comprendida entre 0,5 y 1,3 y preferentemente entre 0,7 y 1,3. De forma ventajosa, el porcentaje atómico superficial de azufre varía entre 0,1 y 0,5 %, y la densidad relativa entre 0,75 y 1,1. La optimización de estas características y, en particular, de la densidad relativa, es esencial con el fin de permitir el almacenamiento de energía en el menor volumen posible y, por lo tanto, responder a las limitaciones de volumen, presentando al mismo tiempo una resistencia mecánica satisfactoria.

20

El material carbonoso de la invención se caracteriza además por un volumen de poros (medido por el método BET o impregnación en seco) que puede variar entre 0,4 y 1 cm³·g⁻¹, y aún más preferentemente entre 0,4 y 0,75 cm³·g⁻¹.

El material carbonoso de la invención es un monolito de carbono. Se entiende por monolito de carbono un material de un solo bloque constituido esencialmente de átomos de carbono. No obstante, el material carbonoso de la invención puede presentar una concentración superficial de átomos de oxígeno comprendida entre el 16 y el 23 % y de átomos de nitrógeno comprendida entre el 0 y el 1 %.

25

Los materiales porosos se caracterizan por el tamaño de los poros que comprenden.

30

Los materiales cuyos diámetros de los poros son inferiores a 2 nm se denominan microporosos. Aquellos que tienen diámetros de los poros comprendidos entre 2 y 50 nm se denominan mesoporosos. Por último, los materiales cuyos poros tienen un diámetro superior a 50 nm se clasifican como macroporosos.

De forma ventajosa, el material carbonoso de la invención presenta una red de poros, de los cuales al menos el 10 % es mesoporoso (con un tamaño de poro con un diámetro comprendido entre 2 y 50 nm), y preferentemente más del 20 %.

35

De acuerdo con una realización ventajosa, el material carbonoso de la invención presenta una superficie específica, medida de acuerdo con el método BET, superior o igual a 500 2 -1 m²·g⁻¹.

40

El material de la invención también se caracteriza por una capacidad másica media total (lleno de electrolito) preferentemente superior o igual a 140 F/g, medida en una solución acuosa molar de H₂SO₄ 1 M, o superior o igual a 120 F/g, medida en una solución acuosa de KOH 6 M.

45

La capacidad másica media total es la capacidad másica media del material medida en el material lleno de electrolito. Se mide después de la inmersión del material en una solución de electrolito. Esta varía de acuerdo con el electrolito utilizado y, en particular, en función de la densidad relativa del electrolito.

El uso de un material carbonoso poroso monolítico modificado con azufre, tal como se define de acuerdo con la invención, para producir electrodos destinados a sistemas de almacenamiento de energía supercapacitivos, también forma parte de la invención.

50

Por último, la invención también se refiere a electrodos constituidos por un material carbonoso poroso modificado de azufre de acuerdo con la invención para baterías de litio que comprenden al menos un electrodo de acuerdo con la invención.

55

Los electrodos de la invención también se pueden preparar reduciendo los materiales de la invención a un polvo y, seguidamente, comprimiéndolos como una mezcla con un aglutinante, habitualmente un fluoropolímero. Esta etapa adicional puede llevarse a cabo antes o después de la etapa (iii) de postratamiento del material carbonoso con un

60

ácido fuerte sulfuroso.

Además de las disposiciones anteriores, la invención comprende también otras disposiciones que surgirán del resto de la descripción que sigue, que se refiere a ejemplos que muestran las propiedades ventajosas de los materiales carbonosos obtenidos de acuerdo con el procedimiento de la invención, así como a las figuras adjuntas, en las que:

- la figura 1 representa el análisis de XPS de un material carbonoso poroso modificado con azufre que corresponde a la definición de la invención (material carbonoso del ejemplo 1),
- la figura 2 representa cronopotenciogramas obtenidos, respectivamente, para un material carbonoso preparado de acuerdo con el procedimiento de la invención y para un material carbonoso obtenido de acuerdo con un procedimiento representativo de la técnica anterior,
- la figura 3 representa el rendimiento energético como función de la tasa de azufre injertado en la superficie de los materiales carbonosos, después de un postratamiento con azufre (materiales carbonosos del ejemplo 2).

15

PARTE EXPERIMENTAL

Ejemplo 1:

20 I - Protocolo de síntesis

Los geles son el resultado de la policondensación del resorcinol con el formaldehído, en presencia de partículas de látex, un elastómero NBR.

25 Las relaciones molares de resorcinol/formaldehído (R/F) y de resorcinol/catalizador (R/C), y la relación másica de resorcinol/agua (R/W), se fijaron en 0,5, 600 y 0,4, respectivamente.

El formaldehído se usa en forma de una solución acuosa (estabilizada en presencia de entre el 10 y el 15% de metanol) y la cantidad de agua que contiene se tiene en cuenta en el volumen total de agua presente en la formulación y, por lo tanto, en la relación R/W.

30

En primer lugar, el resorcinol (10,204 g, suministrado por la empresa Acros, calidad del 98 %) se disuelve en agua destilada. Seguidamente, se añade la solución acuosa de formaldehído (Riedel de Haën, como una solución al 36,5 %): 14,944 g.

35

El contenido de partículas de látex (látex Perbunan® RN-2890) añadidas al sistema se define según la relación:

$$\frac{M_L}{M_L + M_R + M_F}$$

40 Esta masa calculada representa la masa de partículas de látex y no la masa global de la solución de látex. El contenido de látex presente en el gel es del 5%.

La mezcla final se vierte en el interior de las cámaras herméticas, las cuales se colocan en un horno a 90 °C durante 1 día. Los geles obtenidos se lavan por inmersión en agua destilada durante 2 horas, con el fin de eliminar las trazas de reactivos aún presentes.

45

Seguidamente, los geles se colocan en una cámara climática controlada a 85 °C que presenta una tasa de humedad del 85 %.

50 Posteriormente, los geles secos se pirolizan en una corriente de nitrógeno de 0,15 l·min⁻¹ de acuerdo con el protocolo siguiente:

- un aumento de la temperatura a 5 °C/min hasta una temperatura de 400 °C, pudiendo mantenerse esta temperatura durante un período de una hora, seguido por

55

- un aumento de la temperatura a 5 °C/min hasta una temperatura de 800 °C, pudiendo mantenerse esta temperatura durante un período de dos horas, tras lo cual los geles se llevan de nuevo a temperatura ambiente.

El material carbonoso obtenido de este modo se coloca en una solución de ácido sulfúrico 18 M, se somete a un tratamiento con ultrasonidos durante un período de 15 minutos (lo que se hace con el fin de acelerar el llenado de los poros del material) y luego se deja sumergido en la solución de ácido sulfúrico durante un período de 12 horas, lo que se hace con el fin de optimizar el llenado de los poros por la solución de ácido sulfúrico.

El material carbonoso empapado de ácido se coloca posteriormente en un horno en una corriente de nitrógeno de $0,15 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$, se somete a un aumento de temperatura de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta una meseta de $350 \text{ }^\circ\text{C}$, y después se mantiene a esta temperatura durante un período de una hora.

10

II - Análisis XPS

El análisis XPS se lleva a cabo utilizando un instrumento PHI Quantera SXM que tiene una fuente monocromática A1 K α . La profundidad del análisis por los fotones de rayos X es inferior a 10 nm (aproximadamente 3 nm) y el ángulo de detección es de $45 \text{ }^\circ\text{C}$ con respecto a la muestra.

15

Este análisis muestra un pico centrado a aproximadamente 169 eV, característico del azufre en la forma oxidada. La figura 1 representa la región del espectro de energía de enlace donde se puede observar el pico característico. El análisis cuantitativo indica una tasa de azufre del 0,45 %.

20

III - Mediciones del volumen de poros y de la superficie BET

Las propiedades de textura de los materiales carbonosos (superficie específica y volumen de poros) se analizaron por manometría de adsorción de nitrógeno a 77 K en un aparato Micromeritics ASAP 2010. La superficie específica de los materiales carbonosos se deduce a partir de la isoterma de adsorción utilizando el método BET (S. Brunauer y cols., J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 309). El volumen total de poros se determina directamente sobre la isoterma mediante la conversión del valor del volumen adsorbido a $P/P^0 = 0,95$.

25

Los valores obtenidos son los siguientes:

30

- Superficie específica: $S_{\text{esp}} = 675 \pm 50 \text{ M}^2\cdot\text{g}^{-1}$,
- Volumen de poros: $V_{\text{tot}} = 0,54 \pm 0,06 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$.

IV - Mediciones de las capacidades y densidades de energía

35

Las capacidades de los materiales carbonosos porosos modificados con azufre se caracterizan en un dispositivo electroquímico de tres electrodos usando un potenciostato VMP3 (Biologic) controlado por el software EC-lab. Los materiales carbonosos se caracterizan en particular por cronopotenciometría usando densidades de corriente que van desde 0,125 hasta 0,5 A/g de electrodo.

40

El electrodo de trabajo y el contraelectrodo están constituidos por una placa de carbono monolítica (de masa y superficie conocidas) que se pone en contacto con una malla de platino que actúa como colector. El sistema es perfectamente simétrico. El electrodo de referencia se cortocircuita con el contraelectrodo.

Las capacidades se miden en dos electrolitos acuosos diferentes: una solución de ácido sulfúrico H_2SO_4 1 M y una solución de hidróxido de potasio KOH 6 M, en donde estos electrolitos son electrolitos acuosos de referencia en los dominios de aplicación previstos.

La capacidad global del sistema se mide en faradios (F) a partir de las curvas de carga/descarga utilizando la siguiente ecuación:

50

$$C = It/(V_1 - V_2).$$

La capacidad específica media de los materiales carbonosos se deduce de la capacidad global de los dos electrodos en serie, con respecto a la masa de un material carbonoso relleno de electrolito.

55

Las densidades de energía se miden de acuerdo con el protocolo descrito en la publicación de J. R. Miller y A. F. Burke «Electric vehicle capacitor test procedure manual» 1994 DOE/ID10491, p. 21-25.

V - Resultados

Las mediciones también se llevan a cabo sobre materiales carbonosos porosos no modificados con azufre, después de haber preparado dichos materiales de acuerdo con el protocolo descrito anteriormente pero sin postratamiento con azufre ni tratamiento térmico posterior (procedimiento que no comprende ni la etapa (iii) ni la etapa (iv)).

Se realizan cronopotenciogramas durante una caracterización en modo galvanostático sometiendo la muestra a una corriente y observando la respuesta en términos del potencial. Para ello, los materiales carbonosos se someten a ciclos de carga/descarga a 0,25 A/G en un conjunto de dos electrodos.

10 Los cronopotenciogramas obtenidos en un sistema simétrico (electrolito de H₂SO₄ 1 M) para un material carbonoso preparado de acuerdo con un procedimiento de la técnica anterior y para un material carbonoso preparado de acuerdo con un procedimiento de la invención demuestran un aumento de la capacidad del 50 % para el material obtenido de acuerdo con el procedimiento de la invención (véase la figura 2).

15 Los resultados se resumen en la tabla 1 siguiente:

Tabla 1

Muestras	Representativo de la técnica anterior	Según el procedimiento de la invención
Capacidad media (en F/g de carbono relleno de H ₂ SO ₄ 1 M) (± 5 F/g)	75	140
Densidad de energía del sistema simétrico bajo carga a 1,1 V (en Wh/kg de carbono relleno de H ₂ SO ₄ 1 M)	2,95	6,0
Capacidad media (en F/g de carbono relleno de KOH 6 M) (± 5 F/g)	63	120
Densidad de energía del sistema simétrico bajo carga a 1,1 V (en Wh/kg de carbono relleno de KOH 6 M)	2,6	5,1

20 **Ejemplo 2: contraejemplo**

I - Protocolo de síntesis

25 Se preparan materiales carbonosos monolíticos usando cantidades idénticas a las utilizadas en el ejemplo 1 y aplicando diferentes condiciones de tratamiento.

Se preparan de este modo dos materiales carbonosos C1 y C2.

30 El C1 material se somete en primer lugar a una etapa de hidrogenación (aumento de temperatura de 1 °C/min hasta 730 °C y, a continuación, mantenimiento de esta temperatura durante 5 horas).

Los materiales se colocan posteriormente en una solución de ácido sulfúrico puro, se someten a un tratamiento con ultrasonidos durante un período de 15 minutos (lo que se hace con el fin de optimizar el llenado de los poros por la solución de ácido sulfúrico) y luego se deja sumergido en la solución de ácido sulfúrico durante un periodo de 12 horas.

35 Cada material carbonoso empapado de ácido se coloca posteriormente en un horno en una corriente de nitrógeno, y luego se somete a un aumento de temperatura de 5 °C/min, hasta una meseta de 125 °C, y después se mantiene a esta temperatura durante un período de 24 horas.

II - Medidas de la tasa de azufre

La tasa de azufre se determinaron por análisis XPS, como se describe en el ejemplo 1.

45 Los resultados se resumen en la tabla 2 siguiente y se comparan con las prestaciones del material carbonoso preparado de acuerdo con el procedimiento de la invención (véase el ejemplo 1).

III - Mediciones de la superficie específica y del volumen de poros

La superficie específica y el volumen de poros se determinaron de acuerdo con el mismo protocolo que el descrito en el ejemplo 1.

5

Las muestras presentaron las siguientes superficies específicas y volúmenes de poro:

- Superficie específica: $S_{esp} = 675 \pm 50 \text{ M}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
- Volumen de poros: $V_{tot} = 0,54 \pm 0,06 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

10

IV - Resultados

Las tasas de azufre, las capacidades totales y las densidades de energía obtenidas para los materiales carbonosos C1 y C2 se resumen en la tabla 2 siguiente:

15

Tabla 2

Muestras	Material C1	Material C2	Material carbonoso del ejemplo 1
Condiciones de tratamiento	Hidrogenación a 730 °C, seguida de tratamiento con una solución de H2SO4 a 125 °C durante 24 horas	Tratamiento con una solución de H2SO4 a 125 °C durante 24 horas	Tratamiento con una solución de H2SO4 a 350 °C durante 1 hora
% atómico de azufre	1,0	0,55	0,45
Capacidad media (en F/g de carbono relleno de H2SO4 1 M) ($\pm 5 \text{ F/g}$)	135	120	140
Densidad de energía del sistema simétrico bajo carga a 1,1 V (en Wh/kg de carbono relleno de H2SO4 1 M)	5,6	5,0	6,0

La comparación de las capacidades de los materiales carbonosos C1 y C2 muestra que, con un tratamiento térmico a 125 °C, es necesaria una etapa previa de hidrogenación con el fin de maximizar las prestaciones capacitivas. Por otro lado, las capacidades medias medidas siguen siendo inferiores a las de los materiales carbonosos preparados de acuerdo con el procedimiento de la invención.

La figura 3 muestra los rendimientos energéticos de los materiales carbonosos anteriores (C1, C2 y material carbonoso del ejemplo 1) en función de su tasa de azufre injertado. Se observa que la maximización de la tasa de azufre en la superficie de los materiales carbonosos (>0,5 %) no conduce necesariamente a un aumento de las prestaciones, ya que el rendimiento energético disminuye. Se producen fenómenos de autodescarga más importantes cuando aumenta el contenido de azufre (> 0,5 %): los grupos funcionales sulfurosos reaccionan espontáneamente en presencia de electrolito (reacciones redox parásitas), limitando así el rendimiento energético.

30

Ejemplo 3:

I - Protocolo de síntesis

Se preparan materiales carbonosos monolíticos de acuerdo con el protocolo del ejemplo 1, modificando la naturaleza del ácido fuerte sulfuroso y la temperatura de tratamiento térmico: el ácido sulfúrico y el tratamiento térmico a 350 °C (durante una hora) se sustituyen por una solución saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y un tratamiento térmico a 235 °C (durante 30 minutos) (condiciones descritas en N. Lakshmi y cols., J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) 2785-2790).

40

La superficie específica y el volumen de poros se determinaron de acuerdo con el mismo protocolo que el descrito en el ejemplo 1.

Las muestras presentaron las siguientes superficies específicas y volúmenes de poro:

- Superficie específica: $S_{\text{esp}} = 675 \pm 50 \text{ M}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,
- Volumen de poros: $V_{\text{tot}} = 0,54 \pm 0,06 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

5 III - Resultados

Los resultados se resumen en la tabla 3 siguiente:

Tabla 3

10

Muestras	Material representativo de la técnica anterior	Material carbonoso del ejemplo 1
Condiciones de tratamiento	(NH ₄) ₂ SO ₄ saturado, 235 °C, 30 min	Según el procedimiento de la invención
% atómico de azufre	4	0,45
Capacidad media (en F/g de carbono relleno de H ₂ SO ₄ 1 M) (6 5 F/g)	80	140

Estos resultados demuestran que un aumento del contenido de azufre no implica necesariamente una ganancia de capacidad. Por el contrario, parece que la naturaleza de los grupos funcionales sulfurosos injertados también desempeña una función con respecto a la mejora de las prestaciones capacitivas. Además, parece que la naturaleza del precursor sulfuroso es un factor determinante en la efectividad del tratamiento, siendo recomendable el uso de una solución de ácido fuerte sulfuroso con un pH <1 para mejorar las prestaciones capacitivas de los materiales carbonosos.

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un material carbonoso poroso monolítico modificado con azufre, que comprende un porcentaje atómico superficial de azufre que varía entre 0,01 y 0,5 %, y con una densidad relativa
5 comprendida entre 0,5 y 1,3, **caracterizado porque** comprende al menos las etapas siguientes:
- (i) el secado de un gel que comprende al menos un polímero hidrófilo de tipo polihidroxibenceno/formaldehído,
- (ii) la pirólisis del material obtenido en la etapa (i),
10
- (iii) la impregnación del material obtenido en la etapa (ii) con un ácido fuerte sulfuroso,
- (iv) el tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 300 y 500 °C, preferentemente entre 350 y 500 °C,
15 y aún más preferentemente entre 300 y 400 °C, del material modificado con azufre obtenido en la etapa (iii),
en donde dicho procedimiento no incluye una etapa de hidrogenación.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho gel comprende
20 además al menos un látex.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** dicho látex es un látex nitrogenado, seleccionado preferentemente entre los cauchos de nitrilo.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la etapa de
25 secado (i) se lleva a cabo por intercambio de disolventes seguido de secado en un medio de CO₂ supercrítico, o por secado por convección en una corriente de gas o en una cámara climática con una tasa de humedad controlada, o por liofilización.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la etapa (ii) de
30 pirólisis se lleva a cabo en una atmósfera de nitrógeno de acuerdo con el siguiente procedimiento:
- un aumento lento de la temperatura a una velocidad comprendida entre 1 y 5 °C/min hasta una temperatura de 400-500 °C, pudiendo mantenerse esta temperatura durante un período de aproximadamente una hora, seguido por
- un aumento más rápido de la temperatura, a una velocidad comprendida entre 5 y 20 °C/min, hasta una
35 temperatura de 800-1500 °C, pudiendo mantenerse esta temperatura durante un período de aproximadamente dos horas.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el ácido fuerte sulfuroso es un ácido a base de azufre que se presenta en forma de una solución de pH <1.
40
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el ácido fuerte sulfuroso es un ácido 7 elegido entre el ácido sulfúrico, el ácido sulfúrico fumante, el ácido clorosulfónico y el ácido fluorosulfónico.
45
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** dicho ácido fuerte sulfuroso es una solución de ácido sulfúrico que tiene una concentración comprendida entre 0,5 M y la saturación, preferentemente entre 1 M y la saturación.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la etapa (iv) de
50 tratamiento térmico se lleva a cabo durante un período comprendido entre 1 minuto y 12 horas, y preferentemente inferior o igual a 2 horas.
10. Material carbonoso poroso monolítico modificado con azufre, susceptible de ser obtenido de acuerdo
55 con el procedimiento de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** comprende un porcentaje atómico superficial de azufre que varía entre 0,01 y 0,5 %, y que presenta una densidad relativa comprendida entre 0,5 y 1,3.
11. Material de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** comprende un porcentaje atómico superficial de azufre que varía entre 0,1 y 0,5 %, y una densidad relativa comprendida entre 0,75 y 1,1.
60

12. Material de acuerdo con la reivindicación 10 o la reivindicación 11, **caracterizado porque** presenta un volumen de poros que varía entre 0,4 y 1 cm³.g⁻¹, y preferentemente entre 0,4 y 0,75 cm³.g⁻¹.
13. Material de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizado porque** al menos el 10 % de sus poros tiene un diámetro comprendido entre 2 y 50 nm.
14. Material de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 13, **caracterizado porque** presenta una superficie específica superior o igual a 500 m².g⁻¹.
- 10 15. Material de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 14, **caracterizado porque** presenta una capacidad másica media total superior o igual a 140 F/g, medida en una solución acuosa de H₂SO₄ 1 M, o superior o igual a 120 F/g, medida en una solución acuosa de KOH 6 M.
- 15 16. Uso de un material carbonoso poroso monolítico modificado con azufre de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 15, para producir electrodos destinados a sistemas de almacenamiento de energía supercapacitivos.
17. Electrodo **caracterizado porque** está constituido por un material carbonoso poroso monolítico modificado con azufre, tal como se define en una de las reivindicaciones 10 a 15.
- 20 18. Supercondensador **caracterizado porque** comprende al menos un electrodo de acuerdo con la reivindicación 17.
19. Batería de litio **caracterizada porque** comprende al menos un electrodo de acuerdo con la 25 reivindicación 17.

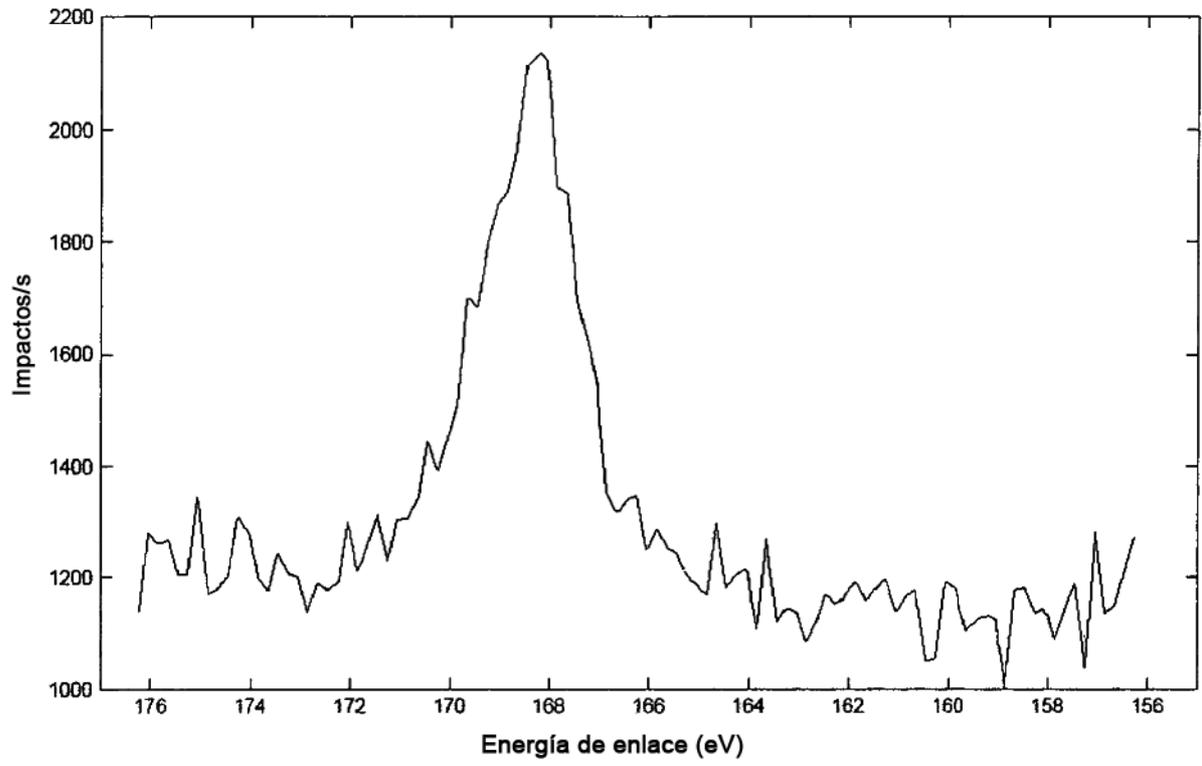


FIGURA 1

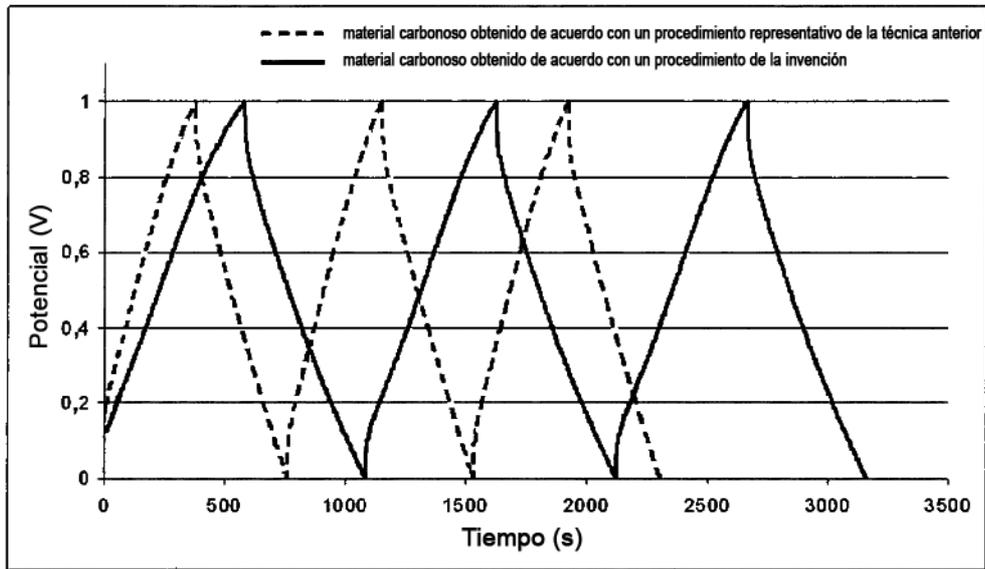


FIGURA 2

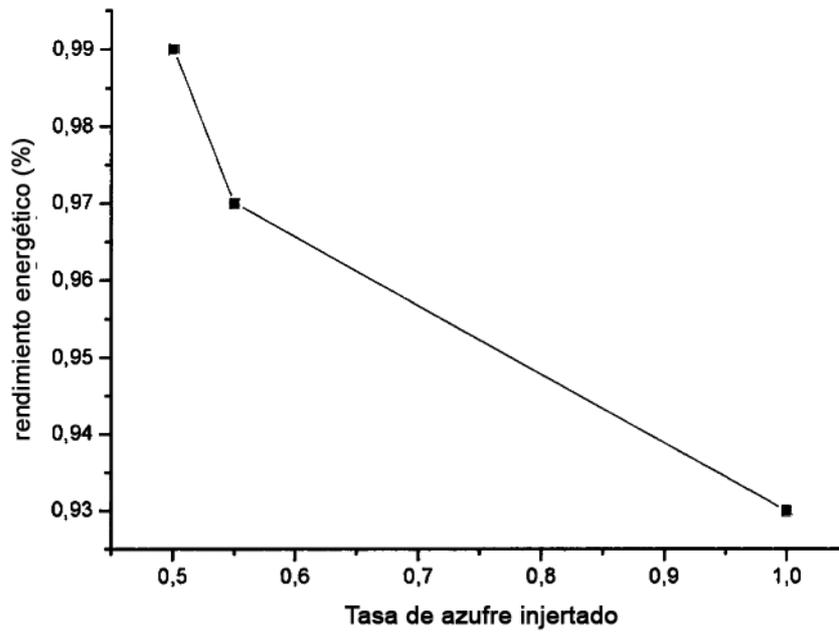


FIGURA 3