

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 495 722**

51 Int. Cl.:

H01M 4/583 (2010.01)
C01B 31/00 (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2006** **E 06851180 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.07.2014** **EP 1976792**

54 Título: **Fluoración de nanomateriales de carbono multicapa**

30 Prioridad:

16.11.2005 US 737186 P
21.02.2006 US 775110 P
22.02.2006 US 775559 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.09.2014

73 Titular/es:

CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY
(33.3%)
1200 East California Blvd. MS 201-85
Pasadena, CA 91125, US;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (CNRS) (33.3%) y
UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL (33.3%)

72 Inventor/es:

YAZAMI, RACHID y
HAMWI, ANDRÉ

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 495 722 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

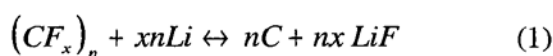
Fluoración de nanomateriales de carbono multicapa

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se ubica en el campo de los nanomateriales de carbono multicapa fluorados, en particular nanotubos de carbono multipared, nanofibras de carbono multicapa, nanopartículas de carbono multicapa, nanohilos de carbono y nanobarras de carbono fluorados.

10 Los carbonos fluorados se utilizan comercialmente como material de electrodo positivo en baterías primarias de litio. La fluoración del grafito posibilita la intercalación de flúor entre las capas de carbono. Otras aplicaciones industriales de los carbonos fluorados incluyen su uso como lubricantes sólidos o como reservorios para oxidantes moleculares muy activos, tales como BrF_3 y ClF_3 .

En una celda de litio/ CF_x , la reacción de descarga global de la celda, postulada por primera vez por Wittingham (1975) *Electrochem. Soc.* 122:526, puede esquematizarse mediante la ecuación (1):



Así, la capacidad de descarga específica teórica Q_{th} , expresada en $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, viene dada por la ecuación (2):

$$Q_{th}(x) = \frac{xF}{3.6(12 + 19x)} \quad (2)$$

15

donde F es la constante de Faraday y 3.6 es una constante de conversión de unidad.

Por consiguiente, la capacidad teórica de los materiales $(CF_x)_n$ con distinta estequiometría es como sigue: $x = 0,25$, $Q_{th} = 400 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; $x = 0,33$, $Q_{th} = 484 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; $x = 0,50$, $Q_{th} = 623 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; $x = 0,66$, $Q_{th} = 721 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ y $x = 1,00$, $Q_{th} = 865 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.

20 La reactividad de las formas alotrópicas del carbono con el gas de flúor difiere en gran medida, debido al grado de grafitización o al tipo del material de carbono (Hamwi A. et al.; *J. Phys. Chem. Solids*, 1996, 57(6-8), 677-688). En general, cuanto mayor sea el grado de grafitización, tanto mayor es la temperatura de la reacción. Los fluoruros de carbono se han obtenido mediante fluoración directa en presencia de flúor o de mezclas de flúor y un gas inerte. Si se utiliza grafito como material de partida, no se observa fluoración significativa por debajo de 300°C . Entre 350 y 640°C se forman dos fluoruros de grafito, los cuales se diferencian principalmente en su estructura cristalina y su composición: poli(monofluoruro de dicarbono) $(C_2F)_n$ y poli(monofluoruro de carbono) $(CF)_n$ (Nakajima T.; Watanabe N. *Graphite fluorides and Carbon-Fluorine compounds*, 1991, CRC Press, Boston; Kita Y.; Watanabe N.; Fujii Y.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 3832). En ambos compuestos, los átomos de carbono adoptan la hibridación sp^3 con distorsión asociada de los hexágonos de carbono de una configuración plana a una configuración «en forma de silla» o «en forma de barco». El poli(monofluoruro de dicarbono) se obtiene a 350°C y presenta una estructura característica, en la que dos capas de flúor adyacentes están separadas por dos capas de carbono ligadas por enlaces C-C fuertemente covalentes a lo largo del eje c de la estructura reticular hexagonal (fase 2). Por otra parte, el poli(monofluoruro de carbono), obtenido a $\sim 600^\circ\text{C}$, posee una estructura con una sola capa de carbono entre dos capas de flúor adyacentes (fase 1). Los fluoruros de grafito obtenidos a entre 350 y 600°C presentan una composición intermedia entre $(C_2F)_n$ y $(CF)_n$ y constan de una combinación de estas dos fases (Kita, 1979). La fase s denota el número de capas de carbono que separan dos capas sucesivas de flúor. Así, un compuesto de la fase 1 presenta una secuencia de apilamiento de las capas como FCF/FCF, mientras que un compuesto de la fase 2 presenta la secuencia FCCF/FCCF. Se sabe que tanto el poli(monofluoruro de dicarbono) como el poli(monofluoruro de carbono) poseen una conductividad eléctrica relativamente pobre.

40 El uso de nanotubos de carbono fluorado en baterías ha sido descrito en la literatura de patentes. La publicación de patente japonesa JP2005285440, Mashushita Electric Ind. Co. Ltd., revela una batería de electrolito no acuoso que incluye un electrodo positivo hecho de un fluorocarbono que incluye nanotubos de carbono fluorado y un electrodo negativo realizado en materiales que pueden aportar una fuente de iones de litio.

45 La reacción de los nanotubos de carbono de pared múltiple (NCPM) con flúor ha sido descrita en la literatura científica. Hamwi et al. (1997) describen la fluoración de nanotubos de carbono con un diámetro exterior de entre 20 y 40 nm , preparados mediante descomposición térmica de acetileno sobre catalizadores de cobalto soportados por sílice. La fluoración a una temperatura aproximada de 500°C durante cuatro horas en atmósfera de flúor puro dio

como resultado compuestos blancos, indicativos de una fluoración completa. (A. Hamwi, H. Alvergnat, S. Bonnamy, F. Beguin, 1997, Carbon, 35, 723). Touhara et al. (2002) describen la fluoración de nanotubos de carbono sintetizados con plantilla con un diámetro exterior de 30 nm a temperaturas de entre 50 °C y 200 °C durante 5 días bajo 1 atm de gas de flúor (H. Touhara et al., 2002, J. Fluorine Chem, 114,181 -188).

5 También se ha descrito la reacción de fibras de carbono con flúor. La Patente estadounidense 6.841.610 sobre Yanagisawa et al. describe fibras de carbono fluorado en las que los bordes expuestos de las capas de carbono están fluorados. El material de partida de fibra de carbono virgen presentaba una estructura de «espiga» y un diámetro promedio de aproximadamente 100 nm. Se describieron una temperatura de fluoración de 340 °C, una presión parcial de flúor de 460 mm Hg, una presión parcial de nitrógeno de 310 mm Hg y un tiempo de reacción de 72 horas. Touhara et al. (1987) describieron la reacción de flúor elemental y fibras de carbono crecidas en fase de vapor sometidas a tratamiento térmico con un diámetro de aproximadamente 10 micras a temperaturas de entre 330 °C y 614 °C. No se confirmó grafito residual en ninguno de los compuestos. Las ratios F/C observadas se situaron entre 0,53 (a 345 °C) y 0,99 a 614 °C (Touhara et al 1987 Electrochemica Acta, Vol. 32, n.º 2, 293-298).

15 También se han obtenido compuestos de intercalación de carbono-flúor incorporando a la mezcla de gas otros compuestos capaces de actuar como catalizador de la fluoración, tales como HF u otros fluoruros. Estos métodos pueden posibilitar la fluoración a temperaturas más bajas. Estos métodos también han posibilitado la preparación de compuestos de intercalación distintos a $(C_2F)_n$ y $(CF)_n$ (N. Watanabe et al., «Graphite Fluorides», Elsevier, Ámsterdam, 1988, pp. 240-246). Estos compuestos de intercalación preparados en presencia de HF o de un fluoruro metálico poseen carácter iónico cuando el contenido de flúor es muy bajo ($F/C < 0,1$), o bien carácter iónico-covalente en caso de contenidos de flúor más elevados ($0,2 < F/C < 0,5$). En cualquier caso, la energía de enlace medida mediante Espectroscopia Electrónica para Análisis Químico (ESCA) arroja un valor inferior a 687 eV para el pico principal de la línea de F_{1s} y un valor inferior a 285 eV para el de la línea de C_{1s} (T. Nakajima, Fluorine-carbon and Fluoride-carbon, Chemistry, Physics and Applications, Marcel Dekker 1995 p. 13).

25 Hamwi et al. han observado fluoración de nanotubos de pared múltiple (MWNT) a temperatura ambiente bajo atmósfera gaseosa de F_2 , HF e IF_5 durante aproximadamente 10 horas. La ratio F/C, determinada por absorción de masa, se situó en 0,4. Se informó de que los espectros de Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier presentaron un amplio rango centrado en aproximadamente 1100 cm^{-1} , indicando la presencia de enlaces C-F semiiónicos (Hamwi 1997 *ibid.*).

30 La Patente estadounidense 5.106.606 para Endo et al. revela fibras de grafito fluoradas con una composición de C_5F a $C_{30}F$. Los ejemplos describen fluoración a temperatura ambiente en presencia de un catalizador de fluoruro de plata.

Resumen de la invención

35 La invención da a conocer nanomateriales de carbono multicapa fluorados. Los materiales de carbono multicapa apropiados para el uso con la invención incluyen nanotubos de carbono de pared múltiple (NCPM), nanofibras de carbono multicapa (NFC), cebollas de carbono, nanohilos de carbono y nanobarras de carbono. Estos materiales fluorados están indicados para el uso en dispositivos electroquímicos tales como baterías primarias y baterías secundarias. En particular, el uso de nanomateriales parcialmente fluorados en baterías de litio puede proporcionar un buen rendimiento de la batería con coeficientes de descarga elevados.

40 En una realización, la invención da a conocer un nanomaterial de carbono multicapa fluorado obtenido mediante fluoración directa y que tiene una composición química media CF_x donde x es la proporción atómica entre flúor y carbono. En un aspecto de la invención, x se sitúa entre 0,6 y 0,8. En una realización, el nanomaterial de carbono presenta una estructura multicapa sustancialmente ordenada antes de la fluoración.

45 En una realización, la invención da a conocer nanomateriales de carbono multicapa parcialmente fluorados que contienen carbono tanto no fluorado (sin reaccionar) como fluorado. La fase de carbono que no ha reaccionado posee una mayor conductividad eléctrica que el producto de carbono fluorado. Cuando el material parcialmente fluorado se usa en el cátodo de una celda Li/CF_x , el componente no fluorado del material garantiza la conductividad electrónica, mientras que el componente fluorado es electroquímicamente activo durante la descarga, conforme a la Ecuación 1. Para estos nanomateriales parcialmente fluorados, la combinación de estos dos fenómenos permite obtener densidades de energía elevadas durante la la descarga.

50 En otra realización, la invención da a conocer nanomateriales de carbono multicapa fluorados que contienen como mínimo dos productos de carbono fluorados: un producto menos fluorado y más conductivo eléctricamente y un producto más fluorado y menos conductivo eléctricamente. Estos materiales de carbono fluorados también pueden contener carbono no fluorado. Como se ha descrito previamente, se espera que la presencia de un componente con mayor conductividad eléctrica aumente el rendimiento de la celda Li/CF_x con coeficientes de descarga elevados.

La invención también da a conocer métodos para la fluoración de nanomateriales de carbono multicapa. En una realización, los métodos de la invención implican poner los nanomateriales de carbono multicapa con flúor o con una mezcla de gas de flúor a una temperatura superior a aproximadamente 375 °C durante un tiempo superior a cuatro horas.

- 5 La invención también da a conocer dispositivos electroquímicos que convierten la energía química en corriente electroquímica, estando tales dispositivos ejemplificados por las baterías de litio. Un dispositivo de este tipo incorpora un primer electrodo que comprende como mínimo un nanomaterial de carbono multicapa fluorado conforme a la invención, un segundo electrodo; un material transportador de iones denominado electrolito y un material separador que separa físicamente los dos electrodos y previene el contacto eléctrico directo entre ambos.
- 10 En otra realización, el electrolito y el separador pueden estar compuestos por un material, como por ejemplo polímero de estado sólido (POE, PPE), un electrolito gelificado o un electrolito de estado sólido (película fina de oxinitruro de litio fósforo (LiPON)). En una batería de litio, el segundo electrodo comprende una fuente de iones de litio. En una realización, el primer electrodo es un cátodo o electrodo positivo y el segundo electrodo es un ánodo o electrodo negativo. El ánodo puede comprender una fuente de un ión correspondiente a un metal de los grupos 1, 2
- 15 o 3 de la tabla periódica de los elementos.

En otro aspecto de la invención, se da a conocer un electrodo que comprende un nanomaterial de carbono multicapa fluorado. Generalmente, el nanomaterial de carbono multicapa fluorado está presente en una composición que incluye adicionalmente un diluyente conductor y un aglutinante. Tales electrodos pueden emplearse en dispositivos electroquímicos que convierten energía química en corriente eléctrica y en dispositivos electrónicos.

20 Descripción breve de los dibujos

Figura 1. Evolución de la proporción molar F:C en función de la temperatura, estimada tanto por absorción de masa (o) como mediante datos de RMN cuantitativos (•).

Figura 2. Imágenes MET de campo claro de las nanofibras de carbono vírgenes (a) y (b); de las muestras fluoradas a 420 °C (c) y 480 °C (d).

- 25 Figura 3. Funciones de densidad espectral de potencia (DEP) calculadas para las imágenes MET de la Fig. 2: nanofibras de carbono vírgenes (1), muestra fluorada tratada a 420 °C (2 y 3). Las curvas 2 y 3 se corresponden con la totalidad de la imagen 2c y con el núcleo de la fibra exclusivamente. Las curvas están desplazadas verticalmente para mayor claridad. La línea punteada indica la periodicidad de las capas grafiticas.

- Figura 4. Patrones de difracción de rayos X de NFC fluoradas a temperaturas de entre 380 y 480 °C en comparación con los patrones de NFC.
- 30

Figura 5. Espectros Raman de NFC fluoradas a temperaturas de entre 380 y 465 °C en comparación con los patrones de NFC.

Figura 6. Espectros estáticos RMN ^{19}F de NFC-FT_F (380 < T_F < 480 °C). El inserto muestra los espectros de las muestras menos fluoradas (T_F = 380 y 390 °C).

- 35 Figura 7. Espectros RMN MAS ^{19}F de NFC-FT_F y de fluoruro de grafito (C₂F)_n con una velocidad de rotación de 10 kHz; los marcadores * y o identifican bandas laterales de rotación relacionadas con los picos isotrópicos a -190 y -120 ppm, respectivamente.

Figura 8. Evolución del tiempo de relajación spin-retículo T₁ como función de la temperatura de fluoración (a) y de la curva de magnetización ^{19}F inicial de NFC-F420,

$$1 - \frac{M_z(t)}{M_0} \text{ vs } t^{1/2} \text{ (b).}$$

- 40 Figure 9. (a) Espectros RMN ^{13}C de NFC fluoradas a temperaturas de entre 380 y 480 °C en comparación con el espectro de fluoruro de grafito (C₂F)_n, (b) espectros RMN MAS ^{13}C de NFC-T_F y de fluoruro de grafito (C₂F)_n obtenidos mediante polarización cruzada de ^{19}F a ^{13}C (la velocidad de rotación es de 10 kHz).

- 45 Figure 10. (a) Evolución temporal de la magnetización ^{13}C para átomos de carbono con enlace covalente a flúor (o) y enlazados exclusivamente a carbonos (sp³ C) (•) de NFC-F472 con una velocidad de rotación de 14,5 kHz

cumpliendo la condición Hartmann-Hahn $n=1$, (b) transformada de Fourier de la oscilación resultante como función de la temperatura de fluoración. Se añade para la comparación la curva del fluoruro de grafito (C_2F_n).

Figura 11. Espectros RPE de las NFC fluoradas (a) (para facilitar la comparación, las intensidades están divididas por la masa de la muestra) y simulaciones de las muestras seleccionadas, NCF-F380 (b), NFC-F472 (c) y NCF-F480 (d).

Figura 12. Evolución con la temperatura de fluoración de los parámetros RPE, ancho de línea (ΔH_{pp}) y proporción A/B (a) y densidad de spin D_s (b).

Figura 13. Curva de descarga de celda con un ánodo de litio y un cátodo de nanofibra de carbono fluorada, con una proporción flúor/carbono de las nanofibras fluoradas de 0,21.

Figura 14. Curva de descarga de celda con un ánodo de litio y un cátodo de nanofibra de carbono fluorada, con una proporción flúor/carbono de las nanofibras fluoradas de 0,59.

Figura 15. Curva de descarga de celda con un ánodo de litio y un cátodo de nanofibra de carbono fluorada, con una proporción flúor/carbono de las nanofibras fluoradas de 0,76.

Figura 16. Curva de descarga de celda con un ánodo de litio y un cátodo de nanofibra de carbono fluorada, con una proporción flúor/carbono de las nanofibras fluoradas de 0,82.

Figura 17. Curva de descarga de celda con un ánodo de litio y un cátodo de fluoruro de carbono convencional, con una proporción flúor/carbono del fluoruro de carbono de 1,0.

Figura 18. Perfiles de tensión de circuito abierto de celdas de litio/ CF_x a diferentes temperaturas.

Descripción detallada de la invención

La presente invención es tal como se describe en las reivindicaciones.

En un primer aspecto de la presente invención, se da a conocer un nanomaterial de carbono fluorado obtenido mediante fluoración directa de un nanomaterial de carbono y que posee una composición química promedio CF_x donde x es la proporción atómica entre flúor y carbono y tiene un valor de entre 0,6 y 0,8, donde el nanomaterial de carbono tiene una estructura multicapa sustancialmente ordenada antes de la fluoración y es seleccionado del grupo compuesto por nanotubos de carbono de pared múltiple, nanofibras de carbono multicapa, cebollas de carbono, nanohilos de carbono y nanobarras de carbono.

En una realización, la invención da a conocer un nanomaterial de carbono fluorado de pared múltiple o multicapa. Tal como se entiende en el presente documento, un nanomaterial de carbono tiene al menos una dimensión situada entre un nanómetro y una micra. En una realización, al menos una dimensión del nanomaterial se sitúa entre 2 nm y 1000 nm. En los nanotubos, las nanofibras, los nanohilos o las nanobarras de carbono, el diámetro del tubo, la fibra, los nanohilos o las nanobarras se sitúa dentro de este rango de tamaños. En las nanopartículas de carbono, el diámetro de la nanopartícula se sitúa dentro de este rango de tamaños. Los nanomateriales de carbono aptos para el uso con la invención incluyen materiales con niveles de impureza totales inferiores al 10 % y materiales de carbono dopados con elementos tales como boro, nitrógeno, silicón, estaño y fósforo.

Los nanomateriales de carbono aptos para el uso con la invención poseen múltiples capas de carbono antes de la fluoración. En los nanotubos de pared múltiple, las capas están formadas por las capas de grafeno que conforman las paredes del nanotubo. En las partículas multicapa, las capas están formadas por fullerenos multicapa.

Tal como se entiende en el presente documento, el término «nanotubo» se refiere a una fibrilla discreta en forma de tubo, caracterizada por un diámetro situado típicamente entre aproximadamente 1 nm y aproximadamente 20 nm. Además, el nanotubo presenta típicamente una longitud superior a aproximadamente 10 veces su diámetro, preferiblemente superior a aproximadamente 100 veces su diámetro. El término "pared múltiple", tal como se usa para describir nanotubos, se refiere a nanotubos con una estructura por capas, de modo que nanotubo comprende una región exterior formada por múltiples capas continuas de átomos ordenados y una región central interior claramente diferenciada o lumen. Las capas están dispuestas de maneras sustancialmente concéntricas alrededor del eje longitudinal de la fibrilla. En los nanotubos de carbono, las capas son capas de grafeno. Los nanotubos de carbono han sido sintetizados en diferentes formas como nanotubos de carbono de pared simple, doble y múltiple, abreviados como NCPS, NCPD y NCPM respectivamente. El diámetro varía desde aproximadamente 2 nm en los NCPS y los NCPD hasta aproximadamente 20 nm en los NCPM. En una realización, los NCPM utilizados en la invención tienen un diámetro superior a 5 nm, superior a 10 nm, de entre 10 y 20 nm o de aproximadamente 20 nm.

Los nanotubos de carbono de pared múltiple pueden producirse mediante deposición catalíticaquímica al vapor (DQV). En una realización, los nanotubos de carbono producidos mediante DQV son tratados térmicamente para mejorar sus características estructurales y microtexturales antes de someterlos al proceso de fluoración de la invención. En concreto, se calientan los nanotubos de carbono hasta una temperatura lo suficientemente elevada, de modo que las capas de grafeno se vuelvan sustancialmente rectas y bien alineadas con el eje del tubo. En una realización, los NCPM se calientan para obtener una estructura sustancialmente bien ordenada. Tal como se entiende en el presente documento, una nanoestructura de carbono está sustancialmente bien ordenada cuando presenta como mínimo un pico en su patrón de difracción de rayos X, pico que 1) aparece en el área angular comprendida entre 24,5 grados y 26,6 grados en el ángulo de difracción 2 theta, utilizando una radiación monocromática de cobre, y 2) tiene una anchura a media altura máxima de menos de 4 grados en el ángulo de difracción 2 theta.

Tal como se entiende en el presente documento, las nanofibras de carbono se refieren a fibras de carbono con un diámetro superior a 20 nm e inferior a 1000 nm. En diferentes realizaciones, las nanofibras de carbono utilizadas en la invención son de entre 20 y 1000 nm, de entre 40 y 1000 nm o de entre 80 y 350 nm. Mediante deposición catalíticaquímica al vapor y tratamiento término se pueden producir nanofibras de carbono con capas de carbono concéntricas similares a las de los nanotubos de pared múltiple. En concreto, se calientan las nanofibras de carbono producidas mediante DQV hasta una temperatura lo suficientemente elevada, de modo que las capas de carbono se vuelvan sustancialmente rectas y bien alineadas con el eje de la fibra. En diferentes realizaciones, se calientan las nanofibras de carbono hasta una temperatura superior a 1800 °C o superior a 2500 °C para obtener una estructura sustancialmente bien ordenada.

Como ya se conoce en la técnica, mediante deposición catalíticaquímica al vapor también pueden producirse fibras de carbono crecidas en fase de vapor (FCCFV) con diámetros mayores (p. ej. 10 micras). Estas fibras pueden tener una estructura de anillos de crecimiento similares a capas, dispuestos concéntricamente unos sobre otros (Endo, M., 1988, Chemtech, 568-576). Tal como se usa en la presente invención, el término «nanomateriales de carbono» no pretende englobar las FCCFV con un diámetro de una micra o superior.

Las nanopartículas de carbono pueden concebirse como estructuras relacionadas con grandes fullerenos multicapa más bien imperfectos (Harris, P., 1999, «Carbon Nanotubes and Related Structures», Cambridge University Press, Cambridge, p. 103). A una forma de nanopartícula de carbono se la conoce como «cebolla de carbono». Cuando están totalmente formadas, las cebollas de carbono se muestran altamente perfectas en cuanto a su estructura y presentan pocos defectos obvios (Harris 1999). Se han formado cebollas de carbono con diámetros superiores a 5 nm (Harris 1999). Nasibulin et al. describen la formación de cebollas de carbono de entre 5 nm y 30 nm (Nasibulin, A.G., et al, 2005, Colloid J., 67(1), 1-20), mientras que Sano et al. describen la formación de cebollas de carbono de entre 4 y 36 nm (Sano, N. et al, 2002, J. Appl. Phys., 92(5), 2783). En diferentes realizaciones, las nanopartículas de carbono de pared múltiple utilizadas en la invención tienen un diámetro superior a 5 nm, superior a 10 nm, superior a 20 nm, de entre 5 y 35 nm o de entre 10 y 30 nm.

Una forma de nanobarras de carbono, crecidas mediante deposición química en fase de vapor activada por resonancia ciclotrónica de electrones, fue descrita por Woo et al. El carbono filamentosos no formó un tubo hueco. Se ha utilizado microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para revelar paredes cristalinas, con las capas de grafeno algo desordenadas e inclinadas alrededor del eje de la barra. Se determinó que la distancia promedio entre las capas de grafeno era superior a la que se da en NCPM (Woo, Y. et al., 2003 J. Appl. Phys. 94(10), 6789).

Los hilos de carbono, también denominados hilos de grafito, son conocidos en la técnica. Estos materiales parecen tener una estructura semejante a un pergamino, formada por una estructura gráfica esencialmente continua (Harris 1999).

Tal como se entiende en el presente documento, la fluoración de un material implica la introducción de flúor en el material. En la presente invención, la fluoración implicará típicamente la formación de enlaces entre el carbono y el flúor. Como ya se conoce en la técnica, el flúor es capaz de formar enlaces tanto iónicos como covalentes con el carbono. En algunos casos, los enlaces C-F también han sido clasificados como intermedios en cuanto a fuerza entre los enlaces iónicos y los covalentes (p. ej. parcialmente iónico, semiiónico, semicovalente). El método de fluoración puede influir en el tipo de enlace presente en el producto de la fluoración.

En la presente invención, los nanomateriales de carbono multicapa fluorados se producen mediante fluoración directa. En la fluoración directa, los enlaces C-F tienden a ser de mayor energía y tienen un carácter más covalente que los enlaces C-F obtenidos mediante intercalación de flúor a baja temperatura. Se espera que los compuestos de intercalación de flúor-grafito tengan un enlace flúor-carbono que varíe entre el iónico y el semicovalente, dependiendo del contenido de flúor (Matsuo, Y. et al, 1995 Z. Anorg. Allg. Chemie, 621, 1943-1950). Por ejemplo, Matsuo et al. (1995) clasifican picos espectrales de XPS F_{1s} a 687 eV, 685 eV y 683 eV, respectivamente, como

semicovalentes, casi iónicos e iónicos. En contraste, el pico F_{1s} en el fluoruro de grafito con enlace covalente se sitúa en 689.3-689.6 eV (Watanabe 1988 *ibid.*).

En un aspecto de la invención, como mínimo parte del carbono en el producto de fluoración presenta enlaces covalentes o casi covalentes con el flúor. En otro aspecto de la invención, como mínimo parte del carbono en el producto de fluoración presenta enlaces covalentes con el flúor. En una realización, el carbón enlazado de forma covalente o casi covalente al flúor está situado bajo la superficie del nanomaterial de carbono fluorado.

Tal como se entiende en el presente documento, un enlace carbono-flúor en el producto de fluoración está clasificado como casi covalente si el enlace tiene una energía mayor que la energía de los enlaces carbono-flúor «semiiónicos» o «semicovalentes» en compuestos de flúor de intercalación de grafito obtenidos mediante fluoración del grafito a baja temperatura, pero menor que la energía típica de los enlaces carbono-flúor covalentes en la región no superficial del poli(monofluoruro de dicarbono) $(C_2F)_n$ o del poli(monofluoruro de carbono) $(CF)_n$.

La naturaleza del enlace C-F en el producto de fluoración puede determinarse aplicando las técnicas de análisis adecuadas. Tales técnicas son conocidas por los expertos en la técnica, e incluyen, pero sin limitarse a ellas, la espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR), la espectroscopia por resonancia magnética nuclear (RMN), la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) o la espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA). La magnitud de la covalencia en los enlaces C-F puede evaluarse mediante la comparación de los resultados del análisis del producto de la fluoración con los obtenidos para un «estándar» generalmente aceptado como poseedor de enlaces C-F covalentes. Una coincidencia (dentro del error experimental) entre los resultados del análisis del producto de la fluoración y los del «estándar» podría considerarse indicativa de un enlace covalente. Está generalmente aceptado que los fluoruros de grafito poli(monofluoruro de dicarbono) $(C_2F)_n$ y poli(monofluoruro de carbono) $(CF)_n$ tienen enlaces C-F covalentes.

Tal como se discute en el Ejemplo 1, los espectros RMN ^{19}F de estado sólido que presentan un pico de desplazamiento químico centrado en aproximadamente -190 ppm / $CFCl_3$ indican la presencia de átomos de flúor enlazados de forma covalente con átomos de carbono. Como ejemplo adicional, los espectros RMN ^{13}C que presentan una resonancia a un desplazamiento químico de 84-88 ppm /TMS indican la presencia de átomos de carbono enlazados de forma covalente con átomos de flúor. Los espectros de espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) que muestran bandas de vibración centradas en aproximadamente 1215 cm^{-1} también son indicativos de enlaces C-F covalentes.

Tal como se entiende en el presente documento, un material de carbono parcialmente fluorado incluye parte de material de carbono que ha reaccionado con flúor y parte de material de carbono que no ha reaccionado con flúor. Los materiales de carbono parcialmente fluorados incluyen materiales en los que principalmente la porción exterior ha reaccionado con flúor, mientras que la región interior permanece en su gran parte sin reaccionar.

La proporción promedio entre flúor y carbono puede utilizarse como medida de la magnitud de la fluoración. Esta proporción promedio puede determinarse mediante mediciones por absorción de peso o mediante mediciones por RMN, tal como se describe en el Ejemplo 1. Si el flúor no está distribuido uniformemente por todo el grosor de la pared del material de carbono, esta proporción promedio puede diferir respecto de las proporciones entre flúor y carbono en la superficie, las cuales pueden determinarse mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) o ESCA.

En un aspecto de la presente divulgación, se da a conocer un nanomaterial de carbono fluorado obtenido mediante fluoración directa y que posee una composición química promedio CF_x donde x es la proporción atómica entre flúor y carbono y tiene un valor de entre 0,06 y 0,95, donde el nanomaterial de carbono tiene una estructura multicapa sustancialmente ordenada antes de la fluoración. En otros aspectos de la presente divulgación, x se sitúa entre 0,06 y 0,68, entre 0,3 y 0,66 y 0,95.

En un aspecto de la presente divulgación, x se sitúa entre 0,006 y 0,68 y el material fluorado presenta a) un pico de difracción de rayos X en el rango angular de 24,5-26,6 grados utilizando una fuente de radiación monocromática de Cu y b) un pico RMN ^{19}F en el rango entre (-160) ppm y (-200) ppm/ $CFCl_3$. Se espera que el pico DRX para nanomateriales de carbono no fluorados se sitúe dentro del rango citado.

En otro aspecto de la presente divulgación, x se sitúa entre 0,39 y 0,95 y el material fluorado presenta a) un pico de difracción de rayos X en el rango angular de 9,8-15 grados, b) un pico RMN ^{19}F en el rango entre (-180) ppm y (-200) ppm/ $CFCl_3$ y c) tres picos RMN ^{13}C : un primer pico en el rango a 100-150 ppm/TMS, un segundo pico en el rango 84-88 ppm/TMS y un tercer pico en el rango 42-48 ppm/TMS.

En otro aspecto de la presente divulgación, se da a conocer un nanomaterial de carbono fluorado que comprende una fase de carbono no fluorada y como mínimo un producto de carbono fluorado en el que como mínimo parte del

carbono está enlazado de forma covalente o casi covalente al flúor, y donde el nanomaterial de carbono tiene una estructura multicapa sustancialmente ordenada antes de la fluoración. En diferentes aspectos de la presente divulgación, la proporción promedio entre flúor y carbono se sitúa entre 0,06 y 0,68, entre 0,3 y 0,66 o entre 0,3 y 0,6.

- 5 En otro aspecto de la presente divulgación, se da a conocer un nanomaterial de carbono que ha sido parcialmente fluorado y que comprende una fase de carbono no fluorada y un producto de carbono fluorado, donde la proporción promedio entre flúor y carbono es inferior a 0,4 y el nanomaterial de carbono tiene una estructura multicapa sustancialmente ordenada antes de la fluoración.

- 10 En otro aspecto de la invención, la invención da a conocer un nanomaterial de carbono fluorado que comprende como mínimo un producto de carbono fluorado en el que como mínimo parte del carbono está enlazado de forma covalente o casi covalente al flúor, y donde el espaciado entre capas es intermedio entre el del poli(monofluoruro de dicarbono) de grafito y el del poli(monofluoruro de carbono) de grafito, donde el nanomaterial de carbono tiene una estructura multicapa antes de la fluoración. En diferentes aspectos de la presente divulgación, la proporción promedio entre flúor y carbono es inferior a 1,0, de entre 0,3 y 0,8, entre 0,6 y 0,8 (en una realización de la presente invención), entre 0,39 y 0,95, entre 0,39 y 0,86, entre 0,39 y 0,68, entre 0,68 y 0,86, o de entre 0,74 y 0,86.

- 15 En una realización, el producto de carbono fluorado tiene algunas características similares a las que serían producidas por una mezcla fluoruros de grafito (C_2F_n) y $(CF)_n$. El análisis por difracción de rayos X revela que este producto tiene 2 θ picos centrados en 12,0 grados y 41,5 grados. El espaciado entre capas es intermedio de este compuesto es de aproximadamente 0,72 nm. Los espectros RMN ^{13}C de este compuesto tienen una resonancia presente a 42 ppm, lo cual indica la presencia de átomos de carbono sp^3 no fluorados. El análisis por RMN también indica la existencia de enlace covalente entre el carbono y el flúor. También puede haber presentes grupos CF_2 y CF_3 en pequeñas cantidades.

- 20 Otro producto de carbono fluorado puede tener similitudes estructurales con $(CF)_n$. El análisis por difracción de rayos X revela que este compuesto tiene 26 picos centrados en más de 12,0 grados y menos de 41,5 grados. El espaciado entre capas de este compuesto es de aproximadamente 0,60 nm. El análisis por RMN también indica la existencia de enlace covalente entre el carbono y el flúor. También puede haber presentes grupos CF_2 y CF_3 en pequeñas cantidades. Sin ánimo de ceñirnos a ninguna teoría en particular, se cree que la fluoración de nanomateriales de carbono multicapa fluorados a temperaturas relativamente bajas (p. ej. temperaturas inferiores a 420 °C para NFC con un diámetro promedio de aproximadamente 150 nm) resulta principalmente en la fluoración de la superficie del material de carbono. El resto del material de carbono permanece sin fluorar. Esta fluoración de la superficie puede incluir la formación de grupos tales como CF_2 , y CF_3 . En una realización, la proporción entre flúor y carbono asociada a este régimen se sitúa entre 0 y 0,16.

- 25 A temperaturas intermedias (p. ej. temperaturas de entre 420 °C y 465 °C para NFC con un diámetro promedio de aproximadamente 150 nm) se cree que la fluoración penetra más allá de la superficie del material. En una realización, el producto fluorado tiene algunas similitudes cristalográficas con una mezcla de fluoruros de grafito (C_2F_n) y $(CF)_n$. En una realización, los nanomateriales de carbono multicapa están parcialmente fluorados y contienen una cierta cantidad de carbono que no ha reaccionado. En otra realización, un segundo producto de fluoración en el que parte del carbono está «ligeramente fluorado» y tiene predominantemente enlaces no covalentes está presente además del primer producto de fluoración, el cual tiene como mínimo algunos de los átomos de carbono enlazados de manera covalente o casi covalente con el flúor. En un aspecto de la presente divulgación, la proporción entre flúor y carbono asociada a este régimen se sitúa entre 0,31 y 0,79.

- 30 A temperaturas superiores (p. ej. temperaturas por encima de 465 °C para NFC con un diámetro promedio de aproximadamente 150 nm), el producto de fluoración empieza a manifestar una mayor similitud cristalográfica con el fluoruro de grafito $(CF)_n$. Sin ánimo de ceñirnos a ninguna teoría en particular, se cree que las fases similares $(C_2F)_n$ presentes en el material inician la conversión a una fase similar a $(CF)_n$ que también presenta enlaces covalentes. La conversión va acompañada de exfoliación. En una realización, la cantidad de carbono no fluorado es tan pequeña que no puede detectarse mediante DRX. En un aspecto de la presente divulgación, la proporción entre flúor y carbono es superior a 0,86.

- 35 Los nanomateriales de carbono multicapa fluorados de la invención se preparan utilizando un método de fluoración directa, en el que los nanomateriales de carbono multicapa son puestos en contacto con una fuente gaseosa de flúor elemental. Las condiciones de fluoración (incluyendo la temperatura, tiempo y presión del flúor) se seleccionan para obtener el grado deseado de fluoración de los materiales de carbono. En una realización, se seleccionan las condiciones de fluoración adecuadas para la fluoración de NFC con un diámetro promedio de entre 80 y 350 nm.

- 40 En diferentes realizaciones, la temperatura de fluoración puede situarse entre 375 °C y 480 °C, entre 400 °C y 475 °C, entre 405 °C y 465 °C, o entre 420 °C y 465 °C.

En diferentes realizaciones, el periodo de tiempo es superior a 4 horas, de entre 4 y 40 horas, de entre 4 y 20 horas, de entre 4 y 16 horas, de entre 4 y 12 horas, de entre 8 y 20 horas, de entre 8 y 16 horas, de entre 8 y 12 horas, o de aproximadamente 16 horas.

- 5 En una realización, la fluoración se lleva a cabo a presión atmosférica con una mezcla de gas consistente esencialmente en F_2 y gas inerte. El porcentaje de flúor en la mezcla puede situarse entre el 5% y el 100%, entre el 10% y el 90%, entre el 20% y el 80%, entre el 20% y el 60%, entre el 20% y el 50% o en aproximadamente el 20%.

En otras realizaciones, la fluoración se puede llevar a cabo a una presión inferior a la presión atmosférica. En una realización, la fluoración se puede llevar a cabo a presiones de entre 1 atm y 0,1 atm, o de entre 1 atm y 0,25 atm.

- 10 Los expertos en la técnica conocerán una fuente gaseosa adecuada de flúor elemental, un ejemplo de tal fuente es una mezcla de F_2 y un gas lo suficientemente inerte. Los gases inertes adecuados incluyen, pero sin limitarse a ellos, el nitrógeno y el argón. Preferentemente, en la mezcla de gas están presentes tan solo trazas de HF o de otros fluoruros clasificados como catalizadores de intercalación.

- 15 En una realización, la invención da a conocer un método para la fluoración de nanomateriales de carbono multicapa, que comprende los pasos de exponer los nanomateriales de carbono a una fuente gaseosa de flúor elemental a una presión de entre 1 atm y 0,1 atm a una temperatura de entre 375 °C y 480 °C durante un periodo de entre 4 y 20 horas.

Los nanomateriales de carbono multicapa fluorados de la invención pueden ser sometidos a tratamiento térmico tras la fluoración.

- 20 En los dispositivos electroquímicos de la invención, los nanomateriales de carbono multicapa fluorados están presentes normalmente en una composición que incluye también un diluyente conductor que puede seleccionarse de entre, por ejemplo, negro de acetileno, negro de carbón, grafito en polvo, coques, fibras de carbono y polvos metálicos tales como níquel, aluminio, titanio y acero inoxidable en polvo. El diluyente conductor mejora la conductividad de la composición y está presente típicamente en una cantidad que representa entre aproximadamente el 1 % en peso y aproximadamente el 10 % en peso de la composición, preferentemente entre aproximadamente el 1 % en peso y aproximadamente el 5 % en peso de la composición. La composición que contiene el nanomaterial de carbono multicapa fluorado y el diluyente conductor también contiene típicamente un aglutinante polimérico, siendo los aglutinantes poliméricos preferidos al menos parcialmente fluorados. Así, entre los ejemplos de aglutinantes se incluyen, pero sin limitarse a ellos, poli(óxido de etileno) (PEO), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), un poli(acrilonitrilo) (PAN), poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) y poli(etileno-co-tetrafluoroetileno) (PETFE). Los aglutinantes, si están presentes, representan entre aproximadamente el 1 % en peso y aproximadamente el 5 % en peso de la composición, mientras que el nanomaterial de carbono multicapa fluorado representa entre aproximadamente el 85 % en peso y aproximadamente el 98 % en peso de la composición, preferentemente entre aproximadamente el 90 % en peso y aproximadamente el 98 % en peso de la composición.

- 35 A continuación, el nanomaterial de carbono multicapa fluorado resultante se añade y mezcla con un diluyente conductor y un aglutinante como los anteriormente descritos, con las proporciones en peso preferidas situadas entre aproximadamente el 85 % en peso y aproximadamente el 98 % en peso, más preferentemente entre aproximadamente el 90 % en peso y aproximadamente el 98 % en peso del nanomaterial de carbono multicapa fluorado; entre aproximadamente el 1 % en peso y aproximadamente el 10 % en peso, preferentemente entre aproximadamente el 1 % en peso y aproximadamente el 5 % en peso de diluyente conductor y entre aproximadamente el 1 % en peso y aproximadamente el 5 % en peso de aglutinante.

- 45 Típicamente, a continuación la suspensión formada tras la adición y la mezcla de los componentes mencionados se deposita o se aplica de otra manera sobre un sustrato conductor para formar el electrodo. Un sustrato conductor particularmente preferido es el aluminio, si bien también pueden utilizarse diversos otros sustratos conductores, como p. ej. acero inoxidable, titanio, platino, oro y similares. El nanomaterial de carbono multicapa fluorado puede ser como mínimo parcialmente alineado durante el proceso de deposición. Por ejemplo, se puede utilizar la alineación por corte para alinear el nanomaterial de carbono multicapa fluorado.

En otro aspecto de la presente divulgación, se da a conocer un método para preparar un electrodo para su uso en un dispositivo electroquímico, que comprende los siguientes pasos:

fluorar un nanomaterial de carbono multicapa conforme a los métodos de la invención;

- 50 añadir y mezclar el nanomaterial de carbono multicapa fluorado con un diluyente conductor y un aglutinante para formar una suspensión; y

aplicar la suspensión a un sustrato conductor.

En una realización, la invención da a conocer un dispositivo electroquímico que comprende un primer electrodo y un segundo electrodo, y un material transportador de iones dispuesto entre ambos electrodos, donde el primer electrodo comprende un nanomaterial de carbono multicapa fluorado conforme a la presente invención.

- 5 En una batería de litio primaria, por ejemplo, el electrodo previamente mencionado actúa como cátodo, mientras que el ánodo proporciona una fuente de iones de litio, donde el material transportador de iones es típicamente un material microporoso o no tejido saturado con un electrolito no acuoso. El ánodo puede comprender, por ejemplo, una lámina o película de litio o de una aleación metálica de litio (LiAl, por ejemplo), o de carbono-litio, preferentemente una lámina de metal de litio. El material transportador de iones comprende un material «separador»
- 10 convencional que tiene una baja resistencia eléctrica y posee una elevada resistencia, buena estabilidad química y física y propiedades en general uniformes. Como se ha señalado anteriormente, los separadores preferidos son materiales microporosos y no tejidos, p. ej. poliolefinas no tejidas tales como polietileno no tejido y/o polipropileno no tejido, y películas de poliolefina microporosa tales como polietileno microporoso. Un ejemplo de material de polietileno microporoso es el obtenido con el nombre comercial Celgard® (p. ej., Celgard® 2400, 2500 y 2502) de
- 15 Hoechst Celanese. El electrolito es necesariamente no acuoso, dado que el litio es reactivo en medios acuosos. Los electrolitos no acuosos adecuados se componen de sales de litio disueltas en un disolvente orgánico aprótico como por ejemplo carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), carbonato de etilmetilo (EMC), éter de dimetilo (DME) y sus mezclas. Las mezclas de PC y DME son comunes, típicamente en una proporción en peso de entre aproximadamente 1:3 y aproximadamente 2:1. Entre las sales de litio adecuadas para este propósito se incluyen, sin limitarse a ellas, LiBF₄, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiClO₄, LiAlCl₄, y similares. Se apreciará que, durante el uso, una tensión aplicada provoca la generación de iones de litio en el ánodo y la migración de los iones a través del separador empapado en electrolito hacia el cátodo de nanomaterial de carbono multicapa fluorado, «descargando» la batería.

- En un aspecto de la presente divulgación, se da a conocer un dispositivo electroquímico que es una batería de litio primaria en la que el primer electrodo actúa como el cátodo, el segundo electrodo actúa como el ánodo y comprende una fuente de iones de litio, y el material transportador de iones separa físicamente el primer electrodo del segundo e impide el contacto eléctrico directo entre ambos.
- 25

- En otro aspecto de la presente divulgación, se utiliza el NCPM o NFC como mínimo parcialmente fluorado en una batería secundaria, esto es, una batería recargable como por ejemplo una batería de litio recargable. En este caso, los cationes, p. ej. iones de litio, se transportan a través de un electrolito de polímero sólido - que actúa también como separador físico - al electrodo de NCPM o NFC como mínimo parcialmente fluorado, donde son intercalados y desintercalados por el material NCPM o NFC como mínimo parcialmente fluorado. Ejemplos de electrolito de polímero sólido incluyen los poliéteres químicamente inertes, p. ej. poli(óxido de etileno) (PEO), poli(óxido de propileno) (PPO) y otros poliéteres, donde el material polimérico está impregnado o asociado de otro modo a una sal, p. ej. una sal de litio como las mencionadas en el párrafo anterior.
- 30

- En otro aspecto de la presente divulgación, la invención da a conocer un dispositivo electroquímico que es una batería de litio secundaria en la que el segundo electrodo comprende una fuente de iones de un metal seleccionado de los grupos 1, 2 y 3 de la Tabla periódica de los elementos y el material transportador de iones comprende un electrolito de polímero sólido que permite el transporte de dichos cationes metálicos y separa físicamente el primer electrodo del segundo.
- 35

- En otro aspecto de la presente divulgación, se da a conocer una batería recargable que incluye:
- 40

un primer electrodo que comprende un NCPM o NFC como mínimo parcialmente fluorado, siendo dicho electrodo capaz de recibir y liberar cationes de un metal seleccionado de los grupos 1, 2 y 3 de la Tabla periódica de los elementos, un segundo electrodo que comprende una fuente de los cationes metálicos y un electrolito de polímero sólido que permite el transporte de los cationes metálicos y separa físicamente el

45 primer electrodo del segundo.

En la Fig. 14 se muestra un perfil de descarga característico de una celda NFC Li/fluorada; la proporción entre flúor y carbón es de aproximadamente 0,59. Estas celdas presentan una meseta característica correspondiente a la formación de LiF conforme a la Ecuación 1. El valor de la tensión de meseta depende de la velocidad de descarga. Para la comparación, en la Figura 17 se muestra un perfil de descarga característico de una celda Li/CF comercial.

- Los perfiles de descarga de las celdas de Li/NFC fluoradas difieren dependiendo de la proporción entre flúor y carbón de la NFC. En general, cuanto más elevada es la proporción F/C, tanto mayor es la capacidad de descarga, tal como indica la Ecuación 2. Las muestras con proporciones entre flúor y carbón de 0,15 o menos pueden no mostrar un potencial de descarga constante.
- 50

Los NCPM y NFC parcialmente fluorados pueden presentar un sobrepotencial para tiempos de descarga bajos en comparación con materiales totalmente fluorados. Esto está relacionado con la disminución de la conductividad eléctrica de la muestra cuando las partes fluoradas avanzan, esto es, la disminución de la cantidad de carbono virgen en la muestra.

- 5 Además, las celdas que incluyen Li y NFC que están parcialmente fluoradas pueden mostrar un mejor rendimiento en comparación con las celdas Li/CF comerciales a velocidades de descarga más elevadas (p. ej. por encima de 1C).

10 En un aspecto de la presente divulgación, una vez ensamblada la celda electroquímica, esta podría «predescargarse» antes de su uso. El paso de predescarga implica la descarga de entre el 1 % y el 5 % de la capacidad de la celda. La predescarga de la celda puede eliminar el retardo de tensión inicial previo al establecimiento de la meseta de tensión que se observa en el perfil de descarga característico de una celda de Li/NFC fluorada.

15 En los siguientes ejemplos, se ha procurado garantizar la exactitud en cuanto a los números utilizados (p. ej. cantidades, temperatura, etc.), pero debería considerarse la posibilidad de cierto grado de error experimental y de desviación. A no ser que se indique otra cosa, la temperatura se expresa en grados Celsius y la presión es atmosférica o casi atmosférica. Todos los disolventes fueron adquiridos como grado HPLC, y todos los reactivos se obtuvieron comercialmente a no ser que se indique otra cosa.

Ejemplo 1: reactividad de nanofibras de carbono con gas de flúor

Visión general

20 El siguiente estudio muestra la reactividad de las nanofibras de carbono o nanofibras (NFC) con gas de flúor. Se trataron CNF altamente purificadas y grafitizadas bajo una corriente de gas de flúor durante 16 horas a temperaturas de entre 380 y 480 °C. Se han revelado diferentes zonas de temperatura de fluoración mediante análisis físicoquímico directo, como por ejemplo DRX, espectroscopia Raman, RPE y RMN de estado sólido (¹³C y ¹⁹F). La comparación entre varios parámetros, tales como covalencia del enlace C-F, tiempo T₁ de relajación nuclear spin-
25 retículo, densidad y entorno de los enlaces libres, entre otros, posibilita la determinación del mecanismo de fluoración, esto es, la formación de fluoruro de grafito del tipo (C₂F)_n como precursor del compuesto (CF)_n más rico. Así lo respalda la caracterización MET a medida que la fluoración avanza desde las partes externas de las nanofibras de carbono y a continuación se propaga a través del núcleo sin grandes cambios estructurales de las partes fluoradas. Es necesaria una leve exfoliación de las láminas para lograr una fluoración ampliada y la
30 conversión en (CF)_n; esto tiene lugar a temperaturas de fluoración superiores a 472 °C, con desaparición concomitante de la estructura gráfica.

1. Introducción

La reactividad de las formas alotrópicas del carbono con el gas de flúor difiere en gran medida, debido bien al grado de grafitización o al tipo del material de carbono. Cuanto mayor sea el grado de grafitización o el número de capas,
35 tanto mayor es la temperatura requerida para la fluoración. La temperatura de fluoración de los NCPM es significativamente más elevada en comparación con los NCPS, debido a la presencia de multicapas gráficas rodeando al núcleo del nanotubo. Esta temperatura depende del número de capas NCPM y generalmente es cercana a 400 °C (Hamwi A.; Alvergnat H.; Bonnamy S.; Beguin F.; Carbon 1997, 35, 723; Nakajima T.; Kasamatsu S.; Matsuno Y.; Eur. J. Solid. State Inorg. Chem. 1996, 33, 831).

40 En comparación con la fluoración de los NCPM, la estructura de los NCPS favorece la fluoración para temperaturas de tan solo 50 °C (Mickelson E.T.; Huffman C.B.; Rinzler A.G.; Smalley R.E. ; Hauge R.H.; Margrave J.L.; Chem. Phys. Lett. 1998, 296, 188; Kelly K.F.; Chiang I.W.; Mickelson E.T.; Hauge R.; Margrave J.L.; Wang X.; Scueria G.E.; Radloff C.; Halas N. J.; Chem. Phys. Lett. 1999, 313, 445. Sin embargo, esta estructura está parcialmente destruida por encima de 350 °C.

45 En este trabajo hemos estudiado la reactividad de las NFC con gas de flúor puro en el rango de temperaturas de 380-480 °C. Los compuestos fluorados se caracterizaron utilizando diversas técnicas, incluidas: (1) DRX, MET y espectroscopia Raman; (2) resonancia magnética nuclear de alta resolución ¹⁹F y ¹³C y, (3) resonancia paramagnética electrónica. El análisis de datos cruzados proporciona nueva información sobre el mecanismo de la fluoración, la estructura cristalina y la naturaleza del enlace C-F. Las propiedades de los materiales resultantes se
50 discutirán y compararán con las de los fluoruros de grafito (CF)_n y (C₂F)_n convencionales, también preparados para este estudio.

2. Experimental

15 Las nanofibras de carbono de alta pureza (> 90 %), de 2-20 micras de longitud, fueron proporcionadas por cortesía de MER Corporation, Tucson, Arizona, EE.UU. Se obtuvieron mediante deposición catalíticaquímica al vapor (DQV) y fueron sometidas a tratamiento térmico a 1800 °C en una atmósfera de argón para aumentar su cristalinidad. Se prepararon nanofibras de carbono fluoradas (representadas como NFC-FT_F) con 200 mg de NFC a
5 temperaturas (T_F) de entre 380 °C y 480 °C en una corriente de F₂. Se utilizó un tiempo de reacción de 16 h. El nivel de fluoración 'x' (esto es, la proporción molar F:C) se determinó mediante gravimetría (absorción de peso) y mediante mediciones cuantitativas RMN ¹⁹F. Se obtuvieron patrones de polvo por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Siemens D501 con radiación Cu(K_α) (λ = 1,5406 Å).

Los experimentos de RMN se realizaron con espectrómetros Tecmag Discovery y Bruker Avance, con frecuencias
10 de trabajo para ¹H, ¹³C y ¹⁹F de 300,1, 73,4 y 282,2 MHz, respectivamente. Se utilizaron dos muestras RMN Bruker: una muestra estática y una muestra especial de polarización cruzada/rotación en ángulo mágico con desacoplamiento de flúor en un rotor de 4 mm. La coincidencia ¹⁹F-¹³C se optimizó en politetrafluoroetileno (PTFE); la duración de impulso ¹⁹F π/2 fue de 4 s. Para espectros MAS, se utilizó una secuencia simple (adquisición μ) con
15 una duración de impulso τ/2 única de 3,5, 4 y 3,5 μs para ¹H, ¹⁹F y ¹³C, respectivamente. Se midió el tiempo de relajación spin-retículo T₁ utilizando una secuencia de recuperación por saturación y se calculó teniendo en cuenta una curva de magnetización con una evolución como exp(-t/T₁). Los desplazamientos químicos ¹H y ¹³C fueron referenciados externamente al tetrametilsilano (TMS). Los desplazamientos químicos ¹⁹F fueron referenciados con respecto a CFC_{l3}. A fin de confirmar la proporción molar F:C obtenida por absorción de peso y para determinar el
20 límite de este método, en particular para la temperatura de fluoración más elevada a la que puedan producirse exfoliación parcial y liberación de fluoruros volátiles, se llevaron a cabo mediciones ¹⁹F RMN cuantitativas aplicando las mismas condiciones para cada muestra, esto es, ganancia de receptor similar, tiempo de reciclaje D₁ (D₁ > 5T₁ utilizando el tiempo de relajación spin-retículo T₁ más largo que corresponde a NFC-F480, por consiguiente D₁ = 3 s) y número de escaneos. Las intensidades se dividen por la masa de la muestra. Con fines de comparación, también se analizaron mediante RMN cuantitativa dos muestras (CF)_n convencionales, obtenidas por reacción directa de
25 grafito natural y coque de petróleo con gas de flúor a 600 °C, y una muestra (C₂F)_n obtenida por reacción directa de grafito natural con gas de flúor a 380 °C, con composiciones CF_{1,1}, CF_{1,0} y CF_{0,6}, respectivamente. Se utilizó polivinildifluoruro -(CF₂-CH₂)-n como referencia para el contenido de flúor.

Se obtuvieron espectros RPE mediante un espectrómetro Bruker EMX de banda X digital (ν=9,653 GHz). Se utilizó
30 difenilpicrilhidrazil (DPPH) como referencia de calibración para determinar tanto la frecuencia de resonancia como las densidades de los portadores de spin.

Se registraron espectros Raman a temperatura ambiente utilizando un JOBIN YVON T64000 con un dispositivo de
carga acoplado como detector multicanal. La fuente de radiación era una línea de láser de argón de 514,5 nm. La potencia del láser se ajustó a10 mW.

Las distintas muestras fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de transmisión (MET, FEI CM200
35 funcionando a 200 kV). Las nanofibras de carbono fueron dispersadas en cloroformo utilizando tratamiento ultrasónico, y se depositaron unas cuantas gotas de suspensión sobre rejillas de observación de cobre recubiertas con películas de carbono/formvar ultrafinas. A continuación se secaron las rejillas en condiciones ambientales.

El análisis cuantitativo de las imágenes MET se llevó a cabo en espacio recíproco. Los detalles del método pueden consultarse en otras fuentes (Basire C; Ivanov D.A.; Phys. Rev. Lett. 2000, 85, 5587). La función de densidad
40 espectral de potencia bidimensional (P₂(s)) se calculó a partir de imágenes MET (u(r)) hasta la frecuencia crítica o de Nyquist, dependiendo del intervalo de muestreo experimental, como:

$$P_2(\underline{s}) \equiv \frac{1}{A} \left| \int_A u(\underline{r}) W(\underline{r}) \exp(2\pi i \underline{s} \cdot \underline{r}) d^2 \underline{r} \right|^2 \quad (3),$$

donde A expresa el área de imagen, W(r) la función de ventana (Press W. H.; Numerical Recipes in C, The Art of
45 Scientific Computing, 1988, Plenum Press, New York) y la $\underline{s}$ el vector de espacio recíproco 2D. A continuación se transformó la función P₂($\underline{s}$) en la densidad espectral de potencia monodimensional (P₁(s)), donde s representa la norma de s, conforme a la siguiente ecuación:

$$P_1(s) = (2\pi s)^{-1} \int P_2(\underline{s}') \delta(|\underline{s}'| - s) d\underline{s}' \quad (4).$$

3. Resultados

3.1 Proceso de fluoración

3.1.a.i Composición química en relación con la temperatura de fluoración (T_F)

La proporción F:C de la muestra, obtenida por absorción de peso y datos RMN, se representan gráficamente en la Fig. 1 como función de la temperatura de fluoración; asimismo se resumen los valores en la Tabla 1. Los dos métodos arrojan resultados similares para T_F hasta 450 °C. Sin embargo, a temperaturas más elevadas aparece una discrepancia pronunciada entre los dos métodos, dado que la gravimetría subestima la cantidad real de flúor, cuya determinación resulta más exacta mediante RMN. De hecho, se probó el método RMN con dos fluoruros de grafito estándar basados en compuestos de $(CF)_n$ y $(C_2F)_n$, y arroja la proporción F:C correcta. Con toda probabilidad, el origen de la discrepancia radica en la descomposición térmica de las NFC fluoradas a $T > 450$ °C, la cual genera fluoruros de alquilo volátiles tales como CF_4 , C_2F_6 y otros y, como consecuencia, provoca una pérdida de peso. Como conclusión, mediante los datos RMN cuantitativos, se demuestra claramente el incremento drástico del contenido de flúor para T_F superior a 420 °C. No obstante, entonces se registra un incremento progresivo del contenido de flúor en paralelo a la temperatura del tratamiento, al contrario de lo que se determina mediante la absorción de peso.

En la Figura 1 y la Tabla 4 cabe distinguir cuatro zonas de temperatura de fluoración:

- i) para T_F inferior a 420 °C, el nivel de fluoración es bajo: $0 < x < 0,2$;

En particular, para $T_F = 380$ °C la composición es de $CF_{0,04}$ mientras que para grafito a la misma temperatura de reacción alcanza $CF_{0,60}$ (Dubois M.; Giraudet J.; Guerin K.; Hamwi A.; Fawal Z.; Pirotte P.; Masin F.; J. Phys. Chem. B2006, 110, 11800).

- ii) cuando T_F se halla en el rango 420-435 °C, se incrementa drásticamente la proporción F:C: $0,31 < x < 0,7$.

- iii) cuando T_F se sitúa entre 435 y 450 °C, la proporción F:C es prácticamente constante: $x \sim 0,7-0,8$.

- iv) para T_F superior a 450 °C, se observa un salto en la composición hasta 465 °C, y posteriormente la proporción se estabiliza en torno a $x \sim 1,0$.

Al contrario que los NCPS, los NCPM y los nanotubos de carbono de mayor diámetro reaccionan con el flúor a temperaturas más elevadas debido a su estructura gráfica. Concretamente, los NCPS reaccionan con el flúor a temperaturas de tan solo 50 °C para formar el compuesto $CF_{0,114}$ (Mickelson 1998; Kelly 1999 *ibid.*). En el caso de los NCPM, cuanto mayor sea el número de capas, tanto mayor es la temperatura de reacción con el flúor (Hamwi 1997 *ibid.*). En nuestro caso, el número de capas de grafeno (similares a las capas en NCPM) de las NFC vírgenes es de aproximadamente 35. Este valor demuestra un alto grado de grafitización de las NFC.

Probablemente tiene lugar una fluoración de la superficie de las NFC durante el primer rango de temperatura, mientras que la fluoración de las capas de grafeno menos accesibles tiene lugar durante el segundo rango de temperatura. A fin de confirmar esta interpretación, se investigaron diversas caracterizaciones físicoquímicas con valores T_F crecientes.

3.1.a.ii Composición química en relación con el tiempo de fluoración

Para una temperatura de fluoración de 430 °C, se varió el tiempo de fluoración entre 4 y 16 horas (manteniendo inalteradas las demás condiciones de fluoración). Las proporciones F/C obtenidas mediante medición de la absorción de peso fueron las siguientes: 0,22 para un tiempo de fluoración de 4 horas, 0,38 para un tiempo de fluoración de 8 horas, 0,55 para un tiempo de fluoración de 12 horas y 0,60 para un tiempo de fluoración de 16 horas.

3.1.a.iii Composición química en relación con la presión de fluoración

Para una temperatura de fluoración de 430 °C y un tiempo de fluoración de 16 horas, se redujo la presión de fluoración a 0,3 atm (manteniendo inalteradas las demás condiciones de fluoración). Para esta presión, la proporción F/C obtenida mediante medición de la absorción de peso fue de 0,53, en comparación con una proporción F/C de 0,60 a 1 atm.

3.1.b. Estructura de apilamiento de capas y morfología

Las imágenes MET de campo claro de las nanofibras de carbono sometidas a tratamiento posterior confirman este orden estructural al revelar la presencia de capas gráficas (Fig. 2a). La periodicidad bien definida de las capas se

refleja en un pico de Bragg en la curva PED correspondiente (Fig. 3), posicionado en aproximadamente 0,34 nm. La distribución de diámetros es bastante estrecha, abarcando entre 80 y 350 nm (Fig. 2b). El diámetro promedio ($\langle\Phi\rangle$) se estima en torno a 150 nm a partir de observaciones de varias partes de la muestra bruta. Debido al acomodamiento de los átomos de flúor dentro de las capas de grafeno, la fluorización resulta en un incremento moderado del diámetro promedio tras la reacción a 420 °C ($\langle\Phi\rangle = 160$ nm), y en mayor medida a 480 °C ($\langle\Phi\rangle = 180$ nm). La estructura gráfica se mantiene con la fluoración a 420 °C (Fig. 2c), al contrario de lo que sucede en la fluoración a 480 °C (Fig. 2d). Para NFC-F420, la morfología de la fibra revela dos estructuras distintas presentes en la periferia y en el núcleo de la fibra. La función PED (Fig. 3) correspondiente a la imagen de la Fig. 1c muestra un pico amplio con un máximo a aproximadamente 1,5-2,0 nm⁻¹ además de la periodicidad habitual de la capa de grafeno determinada para la muestra no tratada (Fig. 2a). Esta característica adicional en la curva PED indica la presencia de capas, las cuales están menos ordenadas y más separadas en el espacio debido al acomodamiento de los átomos de flúor. Nótese que el núcleo de la fibra de la misma muestra no manifiesta este aumento de la periodicidad (Fig. 3).

Al considerar el orden cristalino y la orientación de las capas de grafeno resultante del tratamiento posterior a 1800 °C, se constata que las nanofibras vírgenes y los NCPM tienen muchas cosas en común. Así, en los siguientes apartados se presentarán cálculos similares a los aplicados para los NCPM.

3.2 Evolución estructural

Los patrones DRX de las nanofibras de carbono vírgenes y fluoradas se comparan en la Fig. 4. El patrón de las nanofibras de carbono vírgenes es similar al de los NCPM sintetizados mediante descarga en arco (Okotrub A.V.; Yudanov N.F.; Chuvin A.L.; Asanov I.P.; Shubin Y.V.; Bulusheva L.G.; Gusel'nikov A.V.; Fyodorov I.S.; Chem. Phys. Lett. 2000, 323, 231) o mediante DQV (Nakajima 1996, *ibid.*). Los picos principales corresponden a las líneas de difracción del grafito (002), (100), (101), (004) y (110) para los valores 2θ de 26°3' (distancia entre capas $d = 0,338$ nm), 43°5' (0,207 nm), 45° (0,201 nm), 54°4' (0,169 nm) y 77°9' (0,123 nm), respectivamente. La reflexión más pronunciada (002) está asociada a un espaciado promedio entre capas de 0,338 nm, en concordancia con los resultados de la MET de campo claro. La anchura del pico (002) ($\Delta 2\theta = 0,72^\circ$) caracteriza tanto el número promedio de capas de carbono (aproximadamente 35) y la longitud de coherencia L_c a lo largo del eje c (11,8 nm). Por lo que respecta a los NCPM, la simetría de las líneas (hk0) y la intensidad débil de los picos (hkl) reflejan la ausencia de una correlación posicional entre los átomos de carbono en diferentes capas de una nanopartícula. La fluoración de nanofibras de carbono cambia progresivamente la estructura como una función de T_F , tal como muestra la DRX. Con 405 < T_F < 420 °C, aparece una nueva fase con picos correspondientes en 2θ valores centrados en 12,0° y 41,5° atribuidos a los picos (001) y (100) de una matriz de fluorografita en un sistema hexagonal. Esta fase coexiste con la de las nanofibras de carbono vírgenes. No obstante, el ensanchamiento del pico observado en esta nueva fase podría ser causado por un menor orden de apilamiento de las capas fluoradas. Con 435 < T_F < 450 °C, la fase de nanofibras de carbono vírgenes desaparece y tan solo está presente la fase de nanofibras fluoradas. Las nanofibras de carbono fluoradas presentan un espaciado entre capas de 0,72 nm, que varía entre el de (C₂F)_n (espaciado d de 0,81 nm) y el de (CF)_n (espaciado d igual a 0,60 nm) (Nakajima *et al.*, 1991, *ibid.*). Con T_F de aproximadamente 480 °C, se obtiene una estructura similar a (CF)_n con un espaciado entre capas de 0,60 nm. En la Figura 5, los espectros Raman de las nanofibras de carbono fluoradas se comparan con los de las nanofibras de carbono de partida. Esta última presenta dos bandas: una a 1345 cm⁻¹ atribuida al modo D y una segunda a 1570 cm⁻¹ correspondiente al modo G y asignada a un efecto Raman de doble resonancia en átomos de carbono sp². En los NCPM, la banda D probablemente se origina principalmente a partir de defectos en las paredes del tubo (Osswald S.; Flahaut E.; Ye H.; Gogotsi Y.; Chem. Phys. Lett. 2005, 402, 422). Sin embargo, tanto en las paredes del tubo como en otras formas de carbono, todavía no se entiende completamente la contribución de los defectos a la banda D. El modo G se debe a una vibración de retículo en el plano óptico con simetría E_g del modo gráfico activo en Raman. Tal como revelaron Rao *et al.*, no existen modos de vibración activos en Raman ni para el flúor ni para los enlaces de carbono-flúor entre 1250 y 1700 cm⁻¹ (Rao A.M.; Fung A.W.P.; di Vittorio S.L.; Dresselhaus M.S.; Dresselhaus G.; Endo M.; Oshida K.; Nakajima T.; Phys. Rev. B 1992, 45, 6883).

A medida que aumenta la proporción F:C, también lo hace la intensidad de la banda D. Para temperaturas inferiores a 420 °C, los espectros NFC-FT_F son similares a los de las NFC. Más particularmente, la proporción I_D/I_G de la intensidad integrada de las bandas D y G es prácticamente constante (I_D/I_G = 0,30, Tabla 1) dentro de los márgenes de error experimentales. Esta proporción está relacionada con el desorden estructural en las NFC. Por consiguiente, a medida que avanza la fluoración, la proporción I_D/I_G aumenta al igual que lo hace el desorden. Con 420 < T_F < 435 °C se incrementa drásticamente el desorden (véase la Tabla 1) y aparece un nuevo modo a aproximadamente 1620 cm⁻¹. Esta característica de intensidad débil se constató utilizando una elevada densidad de estados de fonones para fonones de centro de zona (Chien T.C.; Dresselhaus M.S.; Endo M. Phys. Rev. B 1982, 26, 5867). Con 435 < T_F < 465 °C, la banda D inducida por el desorden aumenta pero lo hace moderadamente, y la proporción I_D/I_G alcanza un máximo de 1.12. Finalmente, para T_F superior a 465 °C, no se pueden registrar espectros Raman de los materiales resultantes debido a fenómenos de fluorescencia.

Como complemento de las mediciones por DRX, la espectroscopia Raman subraya la disminución de la coherencia estructural causada por el enlace con flúor. Esta evolución se demuestra además mediante la investigación del tamaño promedio de dominio coherente de cristal (L_a) obtenido utilizando la relación inversa entre el tamaño de dominio y la proporción de intensidad I_D/I_G formulada por Knight y White (Knight D.D.; White W.S.; J. Mater. Res. 1989, 4, 385). El valor L_a disminuye sustancialmente desde 14,7 nm para las NFC hasta 3,9 nm para NFC-F480.

3.3 RMN de estado sólido

Excepto en el caso de NFC-F380, para el que el espectro estático RMN ^{19}F revela dos contribuciones asimétricas en -170 y -190 ppm/ CFCl_3 , todos los espectros presentan una forma similar con independencia de la temperatura de fluoración (Fig. 6). La anchura a media altura máxima de la RMN ^{19}F , con un valor similar ($5,10^4$ Hz) para todas las muestras, se explica por un fuerte acoplamiento homonuclear dipolar entre los núcleos de flúor como el que se encuentra en otros carbonos fluorados, tales como los fluoruros de gráfito covalentes: $(\text{C}_2\text{F})_n$ y $(\text{CF})_n$ (Dubois, 2006 *ibid.*; Panich A.M.; Synth. Metals 1999, 100, 169; Touhara H.; Okino F.; Carbon 2000, 38, 241; Panich A.M.; Shames A.I.; Nakajima T.; J. Phys. Chem. Solids 2001, 62, 959; Krawietz T.R.; Haw J.F.; Chem. Commun. 1998, 19, 2151; Dubois M.; Guerin K.; Pinheiro J.P.; Fawal Z.; Masin F.; Hamwi A.; Carbon 2004, 42, 1931; Giraudet J.; Dubois M.; Guerin K.; Pinheiro J.P.; Hamwi A.; Stone W.E.E.; Pirotte P.; Masin F.; J. Solid State Chem. 2005, 118, 1262. en adelante Giraudet 2005a), compuestos semiiónicos (Guerin 2004 y Giraudet 2005a *ibid.*) y carbón vegetal fluorado (Touhara 2000 *ibid.*; Hagaman E.W.; Murray D.K.; Cul G.D.D.; Energy & Fuels 1998, 12, 399). El centro de este pico de resonancia simétrica se sitúa en -190 ppm y se atribuye a los átomos de flúor enlazados de forma covalente a átomos de carbono (Dubois 2006; Dubois 2004; Giraudet 2005a *ibid.*). El aumento del contenido de núcleos de flúor se produce sin cambios significativos en la forma del pico, lo cual indica un entorno similar para los átomos de flúor pese a que las proporciones F:C son diferentes. El caso de CNF-F380 es diferente, puesto que se detectan dos grupos de núcleos de flúor ($\delta = -170$ y -190 ppm) (inserto en la Fig. 6); son el resultado de diferentes interacciones entre los átomos de flúor y los de carbono o bien de diferentes entornos. No puede descartarse la intercalación de F-móvil resultante de trazas de moléculas de HF, como es el caso en el tipo $(\text{C}_4\text{F})_n$ (Panich 1999 *ibid.*). El bajo contenido de flúor (F:C = 0,04) puede conducir entonces a una fluoración inhomogénea en las superficies de la NFC.

Los espectros RMN MAS ^{19}F de NFC-FTa temperatura ambiente registrados a una velocidad de rotación de 10,0 kHz se muestran en la Fig. 7. También se ha añadido el espectro para $(\text{C}_2\text{F})_n$ a fin de mostrar su gran similitud con las NFC fluoradas. La anchura a media altura máxima de NFC-F428 (6800 Hz) es mayor que la de las demás muestras fluoradas (4100 Hz). Esto puede explicarse por la eficiencia del experimento MAS, que depende del orden estructural de la muestra estudiada; este compuesto en particular está menos ordenado, tal como revela la DRX. $(\text{C}_2\text{F})_n$ y todos los tipos de FCN estudiados por encima de 428 °C presentan espectros más similares, y por lo tanto no se ven afectados por el grado de fluoración. Esto confirma que tanto el enlace C-F como el entorno de flúor son similares en estas muestras. Está presente un pico isotrópico pronunciado a -190 ppm/ CFCl_3 junto con sus bandas laterales de rotación. Este pico corresponde a átomos de flúor implicados en enlaces C-F covalentes. Este carácter covalente fue confirmado mediante espectroscopia FT-IR (no mostrado aquí), que revela una banda de vibración a 1215 cm^{-1} , atribuida al enlace C-F covalente en $(\text{C}_2\text{F})_n$ (Kita 1979 *ibid.*).

Una segunda resonancia menos intensa a -120 ppm (visible como un hombro sobre una de las bandas laterales de rotación de la línea C-F) indica la presencia de grupos CF_2 . No obstante, el contenido de los grupos CF_2 es pequeño pero suficiente para ser detectado mediante RMN MAS ^{19}F . Las bandas laterales de la resonancia $>\text{CF}_2$ también están presentes, en particular la banda superpuesta sobre el lado izquierdo del pico isotrópico de los grupos C-F y que resulta en un hombro. Estos grupos podrían ser atribuidos a átomos de flúor situados en el borde de las capas de gráfito o bien a defectos estructurales. Estos experimentos ^{19}F MAS permiten detectar otros grupos ($-\text{CF}_3$) pese a su cantidad muy escasa. Varias líneas estrechas están presentes en el rango -60 / -90 ppm, superpuestas con bandas laterales de rotación de los picos C-F y $>\text{CF}_2$. Estos grupos pueden estar localizados en los bordes de la lámina de fluorocarbono, y probablemente presentan un movimiento rotatorio alrededor de los enlaces C-C, lo cual explicaría la estrechez de la resonancia.

La evolución del tiempo de relajación spin-retículo (T_1) con la temperatura de fluoración mostrada en la Fig. 8a proporciona información complementaria sobre el acomodamiento del flúor si se comparan los valores con los obtenidos para tipos de fluoruros de gráfito a alta temperatura convencionales $(\text{CF})_n$ y $(\text{C}_2\text{F})_n$, los cuales arrojan 450 y 210 ms, respectivamente (Dubois 2006 *ibid.*; Giraudet J.; Dubois M.; Guerin K.; Hamwi A.; Masin F.; J. Phys. Chem. Solids 2006, 67(5-6), 1100.). Para un amplio rango de temperaturas de fluoración ($405 < T_F < 450$ °C), es decir, en correspondencia con un amplio rango de proporciones F:C que va desde 0,16 hasta 0,74, los tiempos de relajación spin-retículo se aproximan al valor determinado para $(\text{C}_2\text{F})_n$ (Fig. 8a). Este hecho, junto con las demás caracterizaciones, sugiere un mecanismo de fluoración que implica la formación de $(\text{C}_2\text{F})_n$ y su propagación hacia el núcleo sin grandes cambios estructurales. Esta presuposición se confirmará más abajo mediante experimentos RMN MAS ^{13}C . Por consiguiente, cuando se aumenta la temperatura de reacción hasta 480 °C, T_1 se aproxima progresivamente a un valor de 450 ms, similar al medido en $(\text{CF})_n$ preparado utilizando coque de petróleo. La

conversión desde la estructura del tipo $(C_2F)_n$ a la estructura del tipo $(CF)_n$ pasa por una exfoliación parcial de capas fluoradas para permitir la absorción adicional de flúor.

El caso de NFC-F390 es especial, puesto que el contenido de flúor es muy bajo ($F:C = 0,09$) y las partes fluoradas están ubicadas esencialmente en la superficie de la NFC. Creemos que la superficie externa está fuertemente fluorada y ello podría explicar el elevado valor T_1 (492 ms) registrado para este compuesto.

Al contrario de lo que ocurre en el fluoruro de carbono $(CF)_n$ (coque fluorado), la presencia de centros paramagnéticos constituye un importante factor de relajación en el caso de $(C_2F)_n$ (Dubois 2006*ibid.*; Panich

$M_z(t)$

2001*ibid.*; Giraudet 2006 *ibid.*). Este proceso es subrayado por la linealidad de la curva de magnetización $1-M_z$ vs $t^{1/2}$ para tiempos de recuperación cortos (Fig. 8b). De hecho, en determinadas condiciones, cuando la constante de difusión de spin tiene el valor adecuado, la magnetización para periodos de recuperación cortos evoluciona como $t^{1/2}$ (Blumberg W.E.; Phys. Rev. 1960, 119, 79). Esta curva es lineal para todas las NFC fluoradas, tal como ejemplifica la muestra obtenida a 420 °C, que aporta una demostración adicional de las similitudes estructurales entre NFC-FT_F y $(C_2F)_n$.

La RMN ^{13}C proporciona información adicional sobre la naturaleza de la interacción entre los átomos de carbono y de flúor, esto es, el enlace C-F, y sobre la presencia de átomos de carbono no fluorados. De nuevo en este caso, la muestra menos fluorada (CNF-F380) difiere de las otras NFC-FT_F dado que presenta una única resonancia ancha centrada cerca de 120 ppm/TMS (Fig. 9a). Esta forma es similar a la del grafito puro. Debido al bajo contenido de flúor, tan solo una pequeña parte de los átomos de carbono están ligados a átomos de flúor. Cuando el contenido del flúor alcanza 0,16, la línea se vuelve asimétrica y se muestran dos resonancias bien definidas en 84-88 y 42 ppm para $F:C \geq 0,31$, ambas relacionadas con átomos de carbono que manifiestan hibridización sp^3 . La primera línea (con área representada como SCF) se atribuye a átomos de carbono enlazados de forma covalente con átomos de flúor, como cabe esperar en vista del contenido de flúor encontrado en este rango de temperaturas (Panich 1999; Dubois 2004.; Giraudet 2005a *ibid.*). El otro pico está relacionado con átomos de carbono sp^3 no fluorados (Csp^3) como es el caso de $(C_2F)_n$ (Dubois 2006 *ibid.*). Un desplazamiento químico de 42 ppm corresponde a átomos de carbono sp^3 , tal como postulan Wilkie *et al.* para $(C_xF)_n$ ($x > 1$) (Wilkie C.A.; Yu G.; Haworth D.T.; J. Solid State Chem. 1979, 30,197). 1979, 30,197). Conforme al modelo estructural propuesto de $(C_2F)_n$ que consiste en capas de fluorografito conectadas por pares mediante enlaces covalentes C-C intercapas (Watanabe N.; Physica B1981, 105, 17; Sato Y.; Itoh K.; Hagiwara R.; Fukunaga T.; Ito Y.; Carbon 2004, 42, 3243), esta línea podría ser atribuible a átomos de carbono sp^3 . Dado que tan solo la mitad de los átomos de carbono están fluorados, los átomos de carbono sp^3 hibridizados están ligados exclusivamente a otros átomos de carbono. El pico de resonancia del diamante puro se espera a 35 ppm (Duijvestijn M.J.; Van der Lugt C; Smidt J.; Wind R.A.; Zilm K.W.; Staplin D.C.; Chem. Phys. Lett. 1983, 102, 25), por consiguiente una interacción débil entre el flúor y el carbono puede dar lugar a un valor de desplazamiento químico similar al observado en el caso de $(C_2F)_n$ ($\delta = 42$ ppm) (Hamwi 1996 *ibid.*; Dubois 2004 *ibid.*).

El tercer gran pico de resonancia centrado cerca de 120 ppm se atribuye principalmente a átomos de carbono sp^2 no fluorados, pero también a átomos de carbono en interacción débil con el flúor (≈ 140 ppm) (Hamwi 1996 *ibid.*; Dubois 2004 *ibid.*).

La proporción de área de las dos resonancias de carbono sp^3 es prácticamente constante con independencia del contenido de flúor; tenemos $S_{C-F}/S_{CSP^3} = 2,43, 2,37$ y $2,34$ para NFC fluoradas a 428, 465 y 472 °C, respectivamente. Con fines de comparación, se muestra también el espectro de fluoruro de grafito $(C_2F)_n$ (esta muestra se obtuvo mediante fluoración de grafito a 380 °C, presenta una proporción F:C de 0,60 y se ha identificado una escasa cantidad de sp^2 C (Dubois 2006 *ibid.*). En este caso, la proporción S_{C-F}/S_{CSP^3} está próxima a 1,5.

Por otra parte, el contenido de átomos de carbono sp^2 disminuye continuamente a medida que aumenta la temperatura de fluoración, es decir, aumenta el contenido de F:C. Cabe señalar que este proceso también tiene lugar con $(C_2F)_n$ cuando se aumenta la temperatura desde 350 hasta 380 °C ($CF_{0,51}$ y $CF_{0,60}$, respectivamente) (Dubois 2006 *ibid.*). Entonces, la fluoración de FNC tiene como resultado un incremento de la proporción F:C sin modificación estructural significativa. Los enlaces C-F formados son mayoritariamente covalentes.

Las mediciones por RMN realizadas utilizando MAS y polarización cruzada $^{19}F \rightarrow ^{13}C$ podrían diferenciar entre los diversos átomos de carbono. Una comparación de los espectros obtenidos mediante MAS y CP-MAS para NFC-FT_F y $(C_2F)_n$ (Figs. 9a y 9b) confirma nuestras atribuciones para los tres tipos de átomos de carbono. Dado que los grupos C-F resultan favorecidos con CP-MAS en comparación con sus segundos vecinos de carbono, esto es, los átomos de carbono sp^3 , tan solo se incrementa el pico correspondiente a los enlaces C-F procedentes de la matriz de fluorocarbono, al contrario que los dos átomos de carbono sp^3 hibridizados ligados exclusivamente a otros átomos de carbono (S_{C-c}) y a átomos de carbono grafitico sp^2 (S_C), desapareciendo este último por completo.

Considerando el pico a 145 ppm, revelado aplicando estas condiciones, las mediciones también revelan la presencia de átomos de carbono sp^2 en interacción débil con flúor, como es el caso de los fluoruros de grafito a temperatura ambiente (Dubois 2004.; 2005a *ibid.*). Sin embargo, tales átomos tan solo están presentes en una concentración muy baja.

- 5 Además, la resonancia de grupos $>CF_2$ también se ve favorecida por CP-MAS y se observa una pequeña línea a 110 ppm como hombro del pico S_{C-F} (Fig. 9b). Tales grupos ya han sido observados en otros estudios en diversos $(CF)_n$ (Kita 1979; Touhara 2000; Panich 2001; Krawietz 1998; Wilkie 1979 all *ibid.*).

- 10 Mientras que los espectros MAS son similares para muestras tratadas entre 428 y 472 °C, la intensidad del pico relacionado con átomos de carbono sp^3 disminuye significativamente para NFC-F480, confirmando que la naturaleza de esta muestra ha cambiado. El espectro de NFC-F480 está muy cercano al observado para $(CF)_n$, al contrario que los demás espectros, los cuales presentan similitudes con el espectro de $(C_2F)_n$.

- 15 La longitud del enlace C-F puede determinarse mediante RMN dado que estos datos se incluyen en la expresión del acoplamiento dipolar. Esta última información se pierde al utilizar la polarización cruzada de Hartmann-Hahn (CP) asociada a MAS, pero el acoplamiento dipolar puede ser reintroducido en el espectro gracias a la secuencia de polarización cruzada inversa (PCI). Este método y las condiciones experimentales se explican íntegramente en una publicación previa acerca de $(CF)_n$ (Giraudet J.; Dubois M.; Hamwi A.; Stone W.E.E.; Pirotte P.; Masin F.; J. Phys. Chem. B 2005, 109,175, en adelante Giraudet 2005b).

- 20 Para tiempos de contacto cortos, se observa que la amplitud de la señal CP es oscilante, con una frecuencia relacionada con la longitud del enlace C-F (Bertani P.; Raya J.; Reinheimer P.; Gougeon R.; Delmotte L.; Hirschinger J.; Solid State Magn. Res. 1999,13, 219). Este comportamiento se observa únicamente en carbono enlazado de forma covalente con flúor, y no en los átomos de carbono sp^3 . Utilizando la secuencia PCI, se calculó la intensidad de pico integrada de los espectros de carbono como función del tiempo de contacto, revelando así la dinámica CP (Fig. 10a); la frecuencia obtenida fue $\varphi=3976,0 \pm 18,6$ Hz. A partir de

$$r_{CF} = \sqrt[3]{\frac{10.0463}{\varphi}} \quad r_{CF} = 0.136 \pm 0.001 \text{ nm} \quad (\text{Dubois 2006; Giraudet 2005b; Bertani 1999, all } ibid.).$$

- 25 Por lo que respecta a $(C_2F)_n$ (Dubois 2006 *ibid.*) y $(CF)_n$ (Giraudet 2005b *ibid.*), la transformada de Fourier de la evolución de magnetización ^{13}C para grupos C-F arroja la estructura tipo Pake para todos los grados de fluoración de las NFC (Fig. 10b). La longitud del enlace C-F (r_{CF}) puede deducirse de la estructura de Pake utilizando las alas, las cuales están relacionadas con la fluctuación dipolar. S1 es la separación entre dichas alas. La longitud del enlace

- 30 puede estimarse a partir de la ecuación: $r_{CF} = \sqrt[3]{\frac{20.0926}{S1}} \quad (\text{nm})$ (Dubois 2006; Giraudet 2005b; Bertani 1999, todos *ibid.*).

- 35 El valor S1 es de 7700 Hz para todas las muestras de NFC fluoradas. En todos los casos estudiados se determina una distancia del enlace C-F de $0,138 \pm 0,002$ nm. Cabe señalar que estos valores estimados mediante RMN podrían estar sobrestimados debido a posibles movimientos moleculares que reducen el valor del segundo momento, inversamente proporcional a la distancia C-F. Las longitudes de enlace C-F en NFC-FT_F están próximas a las obtenidas mediante el mismo procedimiento RMN para $(C_2F)_n$ (Dubois 2006 *ibid.*) y $(CF)_n$ (0,138 nm) (Giraudet 2005b *ibid.*) indicando que la naturaleza del enlace C-F es similar en estos tres tipos de compuestos.

3.4 Estudio RPE

- 40 La muestra virgen no presenta señal RPE dentro de los límites de detección del espectrómetro. La Figura 11a muestra los espectros RPE de NFC fluorados. El origen de la línea ancha principal se atribuyó a enlaces libres de carbono que tienen un spin localizado. Tales portadores de spin han sido postulados para otros carbonos fluorados obtenidos en atmósfera F_2 a 600 °C, empezando por el grafito (Panich 2001 *ibid.*) o el fluoruro de grafito a temperatura ambiente (Dubois 2004; Giraudet 2006 *ibid.*), pero también para película fina de carbono amorfo (Yokomichi H.; Morigaki K.; J. Non-Cryst. Solids 2000, 266, 797; Yokomichi H.; Hayashi T.; Amano T.; Masuda A.; J. Non-Cryst. Solids 1998, 227, 641) o fluoruros de grafito de tamaño nano (Takai K.; Sato H.; Enoki T.; Yoshida N.; Okino F.; Touhara H.; Endo M.; Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2000, 340, 289).

Los parámetros RPE se resumen en las Figs. 12a y 12b y en la Tabla 2. Una vez más, las NFC fluoradas a la temperatura más baja y más elevada ($T_F < 405$ °C y $T_F = 480$ °C) difieren de las demás muestras. El espectro de NFC-F380 es asimétrico (la proporción de intensidad A/B de las partes positiva y negativa de la curva derivada se sitúa cerca de 0,6 (Fig. 12a)). Esta asimetría, que revela diferentes contribuciones a los espectros, desaparece

gradualmente a medida que se incrementa la fluoración. Así, A/B conduce a 1. La simulación de los espectros revela tres contribuciones para NFC-F380, NFC-F472 y NFC-F480 (Figs. 11b, 11c y 11d, respectivamente, así como Tabla 2). Estas simulaciones se llevaron a cabo utilizando WinSimfonia (software Bruker).

En primer lugar, por analogía con $(C_2F)_n$ y $(CF)_n$, la línea ancha 4 observada podría deberse a las contribuciones combinadas de los enlaces libres en interacción con oxígeno (Dubois 2006 *ibid.*) y, en los casos de $(CF)_n$ y CNF-F480, a la estructura superhiperfina no resuelta que presenta prácticamente el mismo ancho de línea para ambas muestras (Giraudet 2005b *ibid.*). Dado que los anchos de línea son muy parecidos, la línea 2 podría estar relacionada con enlaces libres situados en la vecindad, de forma similar a $(C_2F)_n$ (Tab. 2). Por el mismo motivo, podemos atribuir la línea 3 a defectos estructurales similares a los presentes en $(CF)_n$ (Giraudet 2006 y 2005b *ibid.*). El contenido de estos portadores de spin aumenta con la temperatura de fluoración y se vuelve predominante para NFC-F480 (los enlaces libres de la línea 2 desaparecieron por completo). La línea 1, responsable de la asimetría (Fig. 11 b), aparece para la reacción a la temperatura más baja (380 y 390 °C) cuando se produce fluoración inhomogénea cerca de la superficie. La estrechez de esta señal es el resultado de diversas interacciones con la matriz de fluorocarbono y/o de la presencia de F- intercalado. Por una parte, la densidad de spin (D_s esto es, el número de enlaces libres por masa de la muestra) aumenta continuamente con la temperatura de fluoración, tal como se muestra en la Fig. 12b, debido a la propagación de las partes fluoradas, las cuales contienen defectos paramagnéticos; cabe señalar que las NFC no presentan líneas RPE. Para T_F situada entre 380 y 472 °C, D_s se aproxima a la de $(C_2F)_n$ ($17 \cdot 10^{19}$ spins.g⁻¹, véase la tabla 2). Por otra parte, D_s aumenta drásticamente para NFC-F480 y se vuelve cada vez más similar a la del tipo $(CF)_n$ ($15,6 \cdot 10^{20}$ spins.g⁻¹, esta muestra se obtuvo con grafito natural) conforme a la conversión estructural de $(C_2F)_n$ en $(CF)_n$, que ha sido postulada previamente en este trabajo.

4. Debate general

La estructura particular de las NFC parece favorecer la formación de materiales del tipo $(C_2F)_n$ a medida que avanza la fluoración. Esta estructura $(C_2F)_n$, que consiste en pares de capas de fluorografito, se forma y se conserva con independencia de la temperatura de fluoración ($405 < T_F < 450$ °C), a lo largo de un amplio rango de composición (desde F:C de 0,16 hasta 0,74). Esta característica puede explicarse por la existencia de un proceso de fluoración cerca de las paredes externas cuando se aplican temperaturas bajas, y que a continuación avanza hacia las paredes internas al aumentar la temperatura. Este mecanismo difiere del de la fluoración del grafito, dado que se produce una conversión progresiva desde $(C_2F)_n$ en $(CF)_n$ al aumentar la temperatura dentro del rango 350 / 600 °C (Nakajima 1991; Gupta V.; Nakajima T.; Ohzawa Y.; Zemva B.; J. Fluorine Chem. 2003,120,143). Mientras que $(C_2F)_n$ y $(CF)_n$ se forman mediante una fase intercalada por flúor con capas de grafeno (Gupta 2003 *ibid.*), esta fase intermedia no parece estar implicada durante la formación de las NFC. Un incremento de la temperatura de fluoración hasta 480 °C provoca una descomposición parcial de las NFC. El mecanismo podría ser similar al de una exfoliación parcial. El espectro RMN ¹³C (Fig. 11) de este material resultante muestra claramente los bajos contenidos tanto de los átomos de carbono sp² vírgenes como de los átomos de carbono sp³ relacionados con el tipo $(C_2F)_n$. La descomposición parcial de las partes fluoradas conduce a la conversión de $(C_2F)_n$ en $(CF)_n$.

Aunque cabría esperar la evolución de la proporción F:C para las NFC en las condiciones de fluoración aquí aplicadas, este estudio revela algunas características nuevas e interesantes. En contraste con trabajos previos dedicados a NCPM (Hamwi 1997 *ibid.*), el alto grado de pureza de nuestras NFC brutas permite deducir con exactitud la composición química a partir de la proporción F:C. En los estudios previos, se subestimó esta circunstancia debido a la presencia de carbono reactivo en la muestra virgen, el cual formaba derivados volátiles de carbono y flúor. Además, nunca antes se había descrito el incremento de la proporción F:C dentro del estrecho rango de temperatura [420 - 435 °C]; tan solo se había sugerido previamente un proceso de fluoración intensa entre 400 y 500 ° (Nakajima 1996 *ibid.*). Además, otro hallazgo importante en este estudio es la determinación tanto de un límite de temperatura antes de la descomposición de las NFC y como un límite del nivel de fluoración para las NFC. Sobre la base de la caracterización complementaria utilizando RMN, Raman y DRX, es posible clasificar los materiales fluorados en tres tipos distintos, dependiendo de la temperatura de tratamiento:

para las temperaturas de fluoración más bajas ($T_F < 420$ °C), las muestras fluoradas presentan un contenido de flúor bajo y su estructura es similar a la de las NFC vírgenes, tal como revelan la difusión Raman y la DRX. Los átomos de flúor están situados en la superficie de la NFC, esto es, en las paredes externas.

En el rango de temperatura 420 - 465 °C, tienen lugar cambios drásticos como consecuencia del aumento de la proporción F:C, que es rápido para $T < 435$ °C. Posteriormente se ralentiza el proceso de fluoración; en primer lugar, las muestras se vuelven bifásicas (NFC y NFC-F) y la nueva fase NFC-F presenta similitudes cristalográficas con el fluoruro de grafito del tipo $(C_2F)_n$, las cuales implican capas de fluorografito emparejadas conectadas por enlaces C-C covalentes intercapa. Esto ha sido demostrado por la presencia de átomos de carbono sp³ hibridizados ligados exclusivamente a átomos de carbono en la intercapa de fluorocarbono. La curvatura de las capas de grafeno y/o su apilamiento parecen tanto limitar la fluoración en comparación con el grafito como favorecer la formación de esta fase del tipo $(C_2F)_n$. La dispersión Raman revela que la concentración de defectos estructurales aumenta con el

contenido de flúor. Además, la incorporación de átomos de flúor tiene lugar mediante la formación de enlaces C-F covalentes. El tipo de interacción entre los átomos de carbono y los de flúor no varía con el contenido en flúor. Por consiguiente, el proceso de fluoración debe iniciarse desde las paredes externas, formando una configuración $(C_2F)_n$, para después avanzar hacia el núcleo de la NFC.

- 5 Cuando se aumenta la temperatura de fluoración por encima de 465 °C, se produce una leve exfoliación que descompone la NFC-FT_F como se muestra claramente en el caso de la NFC-F480. Este mecanismo fue revelado tanto por RMN 13C como por DRX, los cuales muestran claramente la conversión de $(C_2F)_n$ en $(CF)_n$ posibilitada por una exfoliación parcial. No obstante, la conversión de $(C_2F)_n$ en $(CF)_n$ es baja para temperaturas de tratamiento de 472 °C y tiene lugar principalmente a T_F ≥ 480 °C. La ocurrencia de fluorescencia en los espectros de dispersión Raman podría ser indicativa de la formación de $(CF)_n$ a T_F más elevadas.

5. Conclusión

- 15 Se ha estudiado la reacción de gas flúor con nanofibras de carbono en un rango de temperatura de 380 a 480 °C. El contenido de flúor aumenta desde CF_{0,31} hasta CF_{0,70} en un rango de temperatura estrecho [420 - 435 °C]. 472 °C aparece como la temperatura máxima antes de la descomposición parcial de la NFC. A temperaturas más bajas se produce únicamente una fluoración superficial. En el rango de temperatura 420-435 °C, las muestras se vuelven bifásicas y la nueva fase cristalográfica, además de las NFC brutas, manifiesta algunas similitudes con el fluoruro de grafito del tipo $(C_2F)_n$. Esta fase se forma, con independencia del contenido de flúor, por encima de una temperatura de reacción de 420 °C, sugiriendo que la fluoración tiene lugar desde las paredes externas hacia el interior a medida que aumenta la temperatura de fluoración. Además, la incorporación de átomos de flúor tiene lugar mediante la
- 20 formación de enlaces C-F covalentes, independientemente del contenido de flúor. Al comparar los fluoruros de grafito de los tipos $(CF)_n$ y $(C_2F)_n$, los parámetros estructurales tales como distancia entre capas, tiempo de relajación spin-retículo T₁, densidad y entorno de los enlaces libres paramagnéticos, son lo suficientemente distintos como para permitirnos determinar qué fase se forma durante la fluoración de las nanofibras de carbono en función de la temperatura.

- 25 **Tabla 1. Proporción F:C obtenida por absorción de peso y mediante RMN cuantitativa, junto con proporción Raman ratio I_D/I_G de las diversas NFC fluoradas.**

	T _F (°C)	Gravimetría F:C	RMN F:C	b/I _G
CNF-F380	380	0,04	0,06	0,30
CNF-F390	390	0,09	0,09	0,29
CNF-F405	405	0,16	0,15	0,26
CNF-F420	420	0,31	0,39	0,78
CNF-F428	428	0,59	0,59	0,89
CNF-F435	435	0,70	0,68	1,02
CNF-F450	450	0,74	0,74	1,12
CNF-F465	465	0,78	0,86	0,90
CNF-F472	472	0,73	0,90	Fluorescencia
CNF-F480	480	0,70	1,04	Fluorescencia
CNF-F490	490	Descomposición parcial		

Tabla 2. Datos procedentes de los espectros RPE

	ΔHPP (G)						A/B	Ds (spins.g ⁻¹)
	Línea 1 ±0,2 G	Línea 2 ±0,2 G	Línea 3 ±0,2 G	Línea 1 ±0,2 G	Línea 2 ±0,2 G	Línea 3 ±0,2 G		
NFC-F380	6,2	15,0	-	60		0,6		0,5 10 ²⁰
NFC-F472	-	11,0	19,5	60		1		2,4 10 ²⁰
NFC-F480	-	-	17,4	80	ESHF*	1		7,7 10 ²⁰
$(C_2F)_n$	-	13,5		80		1		1,7 10 ²⁰
$(CF)_n$ (a partir de coque de petróleo)			20,9	80	ESHF*	1		15,6 10 ²⁰

* estructura superhiperfina (ESHF) con $(2n+1) = 7$ líneas, donde $n = 6$ es el número de núcleos de flúor vecinos (número de spin nuclear $I = 1/2$) (constante de acoplamiento $A = 45 \pm 2$ G, ancho de línea $\Delta HPP = 36 \text{ G} \pm 2\text{G}$) (Dubois 2006; Giraudet 2006)

**S1 = SESHF + ESHP no resuelta

5 Datos para $(C_2F)_n$ tomados de Dubois 2006; datos para $(CF)_n$ tomados de Giraudet 2005b

Ejemplo 2: Electroquímica de las nanofibras de carbono fluoradas

10 Para los ensayos electroquímicos, los electrodos estaban compuestos por la muestra de nanofibra de carbono como mínimo parcialmente fluorada, un material conductor y un aglutinante. Para las muestras ensayadas a una velocidad de descarga constante de 10 Akg^{-1} cuyos resultados se muestran en la Tabla 3, la composición del electrodo era de aproximadamente un 80 % en peso de nanofibras fluoradas, un 10 % en peso grafito y un 10 % en peso difluoruro de polivinilideno (DFPV) como aglutinante. A continuación se montó el electrodo en una celda de dos electrodos en la que el electrolito estaba compuesto por una solución de 1 mol.L^{-1} de LiClO_4 disuelto en carbonato de propileno. Se intercaló una película microporosa de DFPV que contenía el electrolito entre el electrodo de fluoruro de grafito y una lámina de metal litio.

15 Para las muestras cuyos resultados se muestran en las Figuras 13-16 y la Tabla 4, la composición del electrodo era de aproximadamente un 75% en peso nanofibras fluoradas, un 10 % en peso grafito de negro de acetileno y un 15% en peso difluoruro de polivinilideno (DFPV) como aglutinante. Se mezclaron entre sí estos tres materiales en solución de acetona con bis(n-butyl)ftalato (DBF) al 20 %. A continuación se evaporó la solución hasta obtener una película fina de CF_x . Se cortó la película al diámetro deseado y se secó durante la noche al vacío. El electrolito era LiBF_4 disuelto en carbonato de propileno (PC) y éter de dimetilo (DME). El separador era Celgard®, grosor de 25 micras, porosidad del 55 %. Se intercaló el separador que contenía el electrolito entre el electrodo de fluoruro de grafito y una lámina de metal litio.

Para las muestras cuyos resultados se muestran en la Figura 18, el electrolito fue 1 M de LiBF_4 disuelto en carbonato de propileno (PC) y éter de dimetilo (DME) (3:7) (descarga del 5 %a C/20 RT).

25 El perfil de descarga de las celdas de Li/nanofibras de carbono fluoradas se muestra en las Figs. 13-16. Como referencia, la Fig. 17 muestra un perfil de descarga para una celda Li/CF convencional. Estas celdas presentan una meseta característica correspondiente a la formación de LiF conforme a la ecuación 1.

30 Las principales características electroquímicas de la NFC fluorada se resumen en las Tablas 3 y 4. En la Tabla 3, la velocidad de descarga arrojó un valor constante de 10 Akg^{-1} . La densidad energética alcanzada, E_{spec} (unidades Whkg^{-1}), y la densidad de potencia, P_{spec} (unidades Wkg^{-1}), se determinan a partir de las curvas de descarga aplicando las ecuaciones (5) y (6):

$$E_{\text{spec}} = \frac{q(i) \times \langle e_i \rangle}{m} \quad (5)$$

$$P_{\text{spec}} = \frac{i \times \langle e_i \rangle}{m} \quad (6)$$

En las ecuaciones para E_{spec} y P_{spec} , $q(i)$ e $\langle e_i \rangle$ respectivamente representan la capacidad de descarga (Ah) y la tensión de descarga promedio (V) con una corriente i (A), y m es la masa de $(\text{CF}_x)_n$ activo en el electrodo (kg).

35 A una velocidad de descarga constante de 10 Akg^{-1} , el potencial promedio de todas las muestras estudiadas es aproximadamente el mismo y equivale a 2,5 V. Este resultado concuerda con un enlace C-F covalente que no cambia con la fluoración, tal como se ha establecido mediante RMN ^{13}C . Además, dado que el rango de temperatura de fluoración es estrecho, resulta fácilmente comprensible la no dependencia de la naturaleza del enlace C-F respecto de la temperatura de reacción. Dado que la densidad de potencia P (W kg^{-1}) es directamente proporcional a la tensión de descarga promedio y a la densidad de corriente aplicada a la celda (que era una constante de 10 A kg^{-1}), la densidad de potencia también es constante a 25 W kg^{-1} con independencia del compuesto fluorado.

Por otra parte, los perfiles de descarga difieren en gran medida en cuanto a su tensión y forma. Este resultado se debe principalmente al incremento de F/C con la temperatura de fluoración. Cuanto mayor es el F/C, mayor es la capacidad de descarga. Únicamente la muestra fluorada 405°C no debe presentar un potencial de descarga constante como los otros MWCNTF fluorados. Eso puede relacionarse con el lugar de fijación del flúor. De hecho, dado que se espera que F se ubique en la superficie del , la forma concéntrica de las láminas resulta en una ligera dispersión de la energía de enlace C-F y los diferentes potenciales electroquímicos de la formación de LiF conducen a una meseta de descarga gradual. Para las demás muestras está presente una potencial descarga constante y se corresponde con la formación de LiF a partir de flúor intercalado entre la matriz de fluorocarbono. Mientras que la tensión de descarga y el contenido de fluorina F/C de F están próximos al compuesto (C₂F), la capacidad del MWCNTF fluorado entre 428 y 450°C es un 30 % superior a la del (C₂F) comercial.

Por lo que respecta a la densidad energética, el valor máximo obtenido es elevado y la evolución de la densidad energética transcurre como la de la capacidad a temperatura de fluoración dado que la tensión de descarga es constante. El máximo de los rendimientos electroquímicos de MWCNTF465 se debe a la evolución singular del rendimiento faradaico con la temperatura de fluoración. El rendimiento faradaico, que se define como la proporción de la capacidad de descarga en la descarga específica teórica es bajo para el menos fluorado y es de aproximadamente el 100 % para una temperatura de fluoración superior a 450 °C. Como cabría esperar, la presencia de (incluso en pequeñas cantidades) de alta conductividad eléctrica, junto con el fluoruro de carbono aislante, debería favorecer la eficiencia colómbica.

Para las muestras en la Tabla 3, se observó que el sobrepotencial de tiempo de descarga bajo aumentó con la temperatura de fluoración. Esto está relacionado con la disminución de la conductividad eléctrica de la muestra cuando las partes fluoradas avanzan, esto es, la disminución de la cantidad de NCPM virgen en la muestra. No obstante, la difusión de litio parece limitar los procesos electroquímicos y determinar los rendimientos de los electrodos. Esto podría explicarse por la estructura del MWCNTFTT: un dominio bifásico no puede constituir una vía preferente para la difusión de litio, mientras que con una temperatura de fluoración superior a 450 °C, una estructura de fluoruro de grafito con un nivel de defectos bajo permite al litio difundirse más fácilmente por las partículas en general y más particularmente cuando la densidad de corriente es baja como en nuestro caso.

Se obtuvo un máximo de los rendimientos electroquímicos (E_{spec}, P_{spec}) para la temperatura de fluoración en la que F/C es máximo y la fase de fluoruro de grafito del tipo (C₂F) está presente principalmente en el compuesto, es decir, para una temperatura de tratamiento igual a 465 °C.

Se investigó para varias composiciones de NFC fluoradas la estabilidad de la tensión de circuito abierto con el tiempo (autodescarga). La Figura 18 muestra la excelente estabilidad de temperatura de estos materiales.

Tabla 3

	T _F (°C)	F/C	I _D /I _G	C (mA/g)	<E> (V)	E _{spec} (Wh/kg)	P _{spec} (W/kg)	Rendim. %
NFC380	380	0,044	0,30					
NFC390	390	0,090	0,29					
NFC405	405	0,160	0,26	153	2,49	381	24,9	54
NFC420	420	0,312	0,78	325	2,50	813	25,0	61
NFC428	428	0,587	0,89	530	2,53	1341	25,3	78
NFC435	435	0,700	1,02					
NFC450	450	0,737	1,12					
NFC465	465	0,775	0,90	760	2,40	1824	24,0	98
NFC472	472	0,730	F	725	2,50	1813	25,0	96
NFC480	480	0,700	F					

*F: fluorescencia

Tabla 4

CFx	Capacidad teórica (mAh/g)	Máx. vel. carga disponible	Máx. densidad energética (Wh/kg)	Máx. densidad de potencia (W/kg)
CFx comercial (x=1,0)	865	1C	2012	1370
NFC, x=0,21	352	6C	620	3434
NFC, x=0,59	681	6C	1587	7866
NFC, x=0,76	771	6C	1749	8057

NFC, $x=0,82$	797	4C	1897	5564
---------------	-----	----	------	------

- 5 Tal como se deben interpretar en el presente documento, los términos «comprenden», «comprende», «comprendido/a» especifican la presencia de las características, los elementos, los pasos o los componentes aludidos, pero no excluyen la presencia o la adición de una o varias otras características, elementos, pasos, componentes o grupo de estos. Allí donde los términos «comprenden», «comprende», «comprendido/a» se sustituyan opcionalmente por términos gramaticalmente análogos, p. ej.; «consistente/consiste(n)» o «consistente esencialmente en/consiste(n) esencialmente en» para describir así otras realizaciones que no sean necesariamente coextensivas, se pretende englobar también realizaciones aparte de la invención.

REFERENCIAS

Hamwi A.; *J. Phys. Chem. Solids*, **1996**, 57(6-8), 677-688

Nakajima T.; Watanabe N. *Graphite fluorides and Carbon-Fluorine compounds*,
1991, CRC Press, Boston

Kita Y.; Watanabe N.; Fujii Y.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 3832

Hamwi A.; Alvergnat H.; Bonnamy S.; Béguin F.; *Carbon* **1997**, 35, 723

Nakajima T.; Kasamatsu S.; Matsuno Y.; *Eur. J. Solid. State Inorg. Chem.* **1996**, 33,
831

Hamwi A.; Gendraud P.; Gaucher H.; Bonnamy S.; Béguin F.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*
1998, 310, 185

Touhara H.; Inahara J.; Mizuno T.; Yokoyama Y.; Okanao S.; Yanagiuchi K.;
Mukopadhyay I.; Kawasaki S.; Okino F.; Shirai H.; Xu W. H.; Kyotani T.; Tonita A.; *J.*
Fluorine Chem. **2002**, 114, 181

Mickelson E.T.; Huffman C.B.; Rinzler A.G.; Smalley R.E. ; Hauge R.H.; Margrave J.L.; *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 296, 188

Kelly K.F.; Chiang I.W.; Mickelson E.T.; Hauge R.; Margrave J.L.; Wang X.; Scueria G.E.; Radloff C.; Halas N. J.; *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 313, 445

Basire C.; Ivanov D.A.; *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 5587.

Press W. H.; *Numerical Recipes in C, The Art of Scientific Computing*, **1988**, Plenum Press, New York).

Dubois M.; Giraudet J.; Guérin K.; Hamwi A.; Fawal Z.; Pirotte P.; Masin F.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 11800

Okotrub A.V.; Yudanov N.F.; Chuvilin A.L.; Asanov I.P.; Shubin Y.V.; Bulusheva L.G.;

Gusel'nikov A.V.; Fyodorov I.S.; *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 323, 231

Osswald S.; Flahaut E.; Ye H.; Gogotsi Y.; *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 402, 422

Rao A.M.; Fung A.W.P.; di Vittorio S.L.; Dresselhaus M.S.; Dresselhaus G.; Endo M.; Oshida K.; Nakajima T.; *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 6883

Chien T.C.; Dresselhaus M.S.; Endo M. *Phys. Rev. B* **1982**, 26, 5867

Knight D.D.; White W.S.; *J. Mater. Res.* **1989**, 4, 385

Panich A.M.; *Synth. Metals* **1999**, 100, 169

Touhara H.; Okino F.; *Carbon* **2000**, 38, 241

Panich A.M.; Shames A.I.; Nakajima T.; *J. Phys. Chem. Solids* **2001**, 62, 959

Krawietz T.R.; Haw J.F.; *Chem. Commun.* **1998**, 19, 2151

Dubois M.; Guérin K.; Pinheiro J.P.; Fawal Z.; Masin F.; Hamwi A.; *Carbon* **2004**, 42, 1931

Giraudet J.; Dubois M.; Guérin K.; Pinheiro J.P.; Hamwi A.; Stone W.E.E.; Pirotte P.; Masin F.; *J. Solid State Chem.* **2005**, 118, 1262.

Hagaman E.W.; Murray D.K.; Cul G.D.D.; *Energy & Fuel* **1998**, 12, 399

Giraudet J.; Dubois M.; Guérin K.; Hamwi A.; Masin F.; *J. Phys. Chem. Solids* **2006**, 67(5-6), 1100

Blumberg W.E.; *Phys. Rev.* **1960**, 119, 79

Wilkie C.A.; Yu G.; Haworth D.T.; *J. Solid State Chem.* **1979**, 30, 197

Watanabe N.; *Physica B* **1981**, 105, 17

Sato Y.; Itoh K.; Hagiwara R.; Fukunaga T.; Ito Y.; *Carbon* **2004**, 42, 3243

Duijvestijn M.J.; Van der Lugt C.; Smidt J.; Wind R.A.; Zilm K.W.; Staplin D.C.; *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 102, 25

Giraudet J.; Dubois M.; Hamwi A.; Stone W.E.E.; Pirotte P.; Masin F.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 175

Bertani P.; Raya J.; Reinheimer P.; Gougeon R.; Delmotte L.; Hirschinger J.; *Solid State Magn. Res.* **1999**, 13, 219

Yokomichi H.; Morigaki K.; *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, 266, 797

Yokomichi H.; Hayashi T.; Amano T.; Masuda A.; *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, 227, 641

Takai K.; Sato H.; Enoki T.; Yoshida N.; Okino F.; Touhara H.; Endo M.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, 340, 289

Kupta V.; Nakajima T.; Ohzawa Y.; Žemva B.; *J. Fluorine Chem.* **2003**, 120, 143

REIVINDICACIONES

1. Un nanomaterial de carbono fluorado obtenido mediante fluoración directa de un nanomaterial de carbono y que posee una composición química promedio CF_x donde x es la proporción atómica entre flúor y carbono y tiene un valor de entre 0,6 y 0,8, donde el nanomaterial de carbono tiene una estructura multicapa sustancialmente ordenada antes de la fluoración y es seleccionado del grupo compuesto por nanotubos de carbono de pared múltiple, nanofibras de carbono multicapa, cebollas de carbono, nanohilos de carbono y nanobarras de carbono.
2. El material de la reivindicación 1, donde el nanomaterial de carbono es seleccionado del grupo consistente en nanotubos de carbono de pared múltiple y nanofibras de carbono multicapa.
3. El material de la reivindicación 1, donde el nanomaterial de carbono es una nanofibra de carbono con un diámetro de entre 40 nm y 1000 nm.
4. El material de la reivindicación 1, donde el nanomaterial de carbono es un nanotubo de carbono multipared con un diámetro superior a 5 nm.
5. El material de la reivindicación 1, donde el nanomaterial de carbono es una cebolla de carbono con un diámetro superior a 10 nm.
6. El material de la reivindicación 1, donde el nanomaterial de carbono fluorado comprende como mínimo un producto de carbono fluorado en el que como mínimo parte del carbono está enlazado de forma covalente con el flúor, y en el que el espaciado entre capas es intermedio entre el del poli(monofluoruro de dicarbono) de grafito y el del poli(monofluoruro de carbono) de grafito.
7. El material de la reivindicación 1, donde el nanomaterial de carbono fluorado presenta a) un pico de difracción de rayos X en el rango angular de 9,8-15 grados, b) un pico RMN ^{19}F en el rango entre (-180) ppm y (-200) ppm/ $CFCl_3$ y c) tres picos RMN ^{13}C : un primer pico en el rango a 100-150 ppm/TMS, un segundo pico en el rango 84-88 ppm/TMS un tercer pico en el rango 42-48 ppm/TMS.
8. El material de la reivindicación 1, donde el nanomaterial de carbono fluorado comprende una fase de carbono no fluorada.
9. Un dispositivo electroquímico que comprende un primer electrodo, un segundo electrodo, y un material transportador de iones dispuesto entre ambos electrodos, donde el primer electrodo comprende un nanomaterial de carbono fluorado conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
10. El dispositivo de la reivindicación 9, donde el nanomaterial de carbono fluorado posee una composición que comprende además un diluyente conductor y un aglutinante polimérico de hidrocarburo fluorado.
11. El dispositivo de las reivindicaciones 9 o 10, donde el segundo electrodo comprende una fuente de iones de un metal seleccionado de los grupos 1, 2 y 3 de la tabla periódica de los elementos.
12. El dispositivo de la reivindicación 11, donde los iones son iones de litio.
13. El dispositivo de la reivindicación 12, donde la fuente de iones de litio es metal litio o una aleación de litio.
14. El dispositivo de la reivindicación 9, donde el material transportador de iones separa físicamente el primer electrodo del segundo e impide el contacto eléctrico directo entre ambos.
15. El dispositivo de la reivindicación 14, donde el material transportador de iones comprende un material polimérico y un electrolito no acuoso.

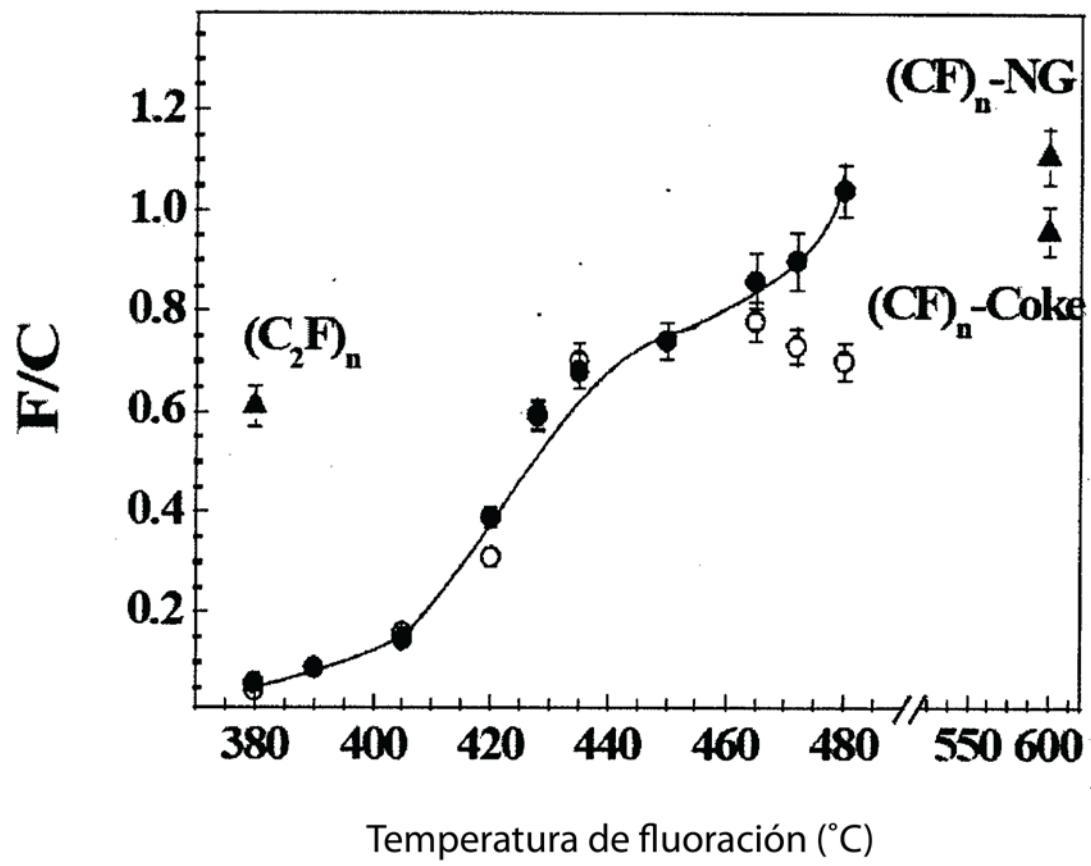


FIGURA 1

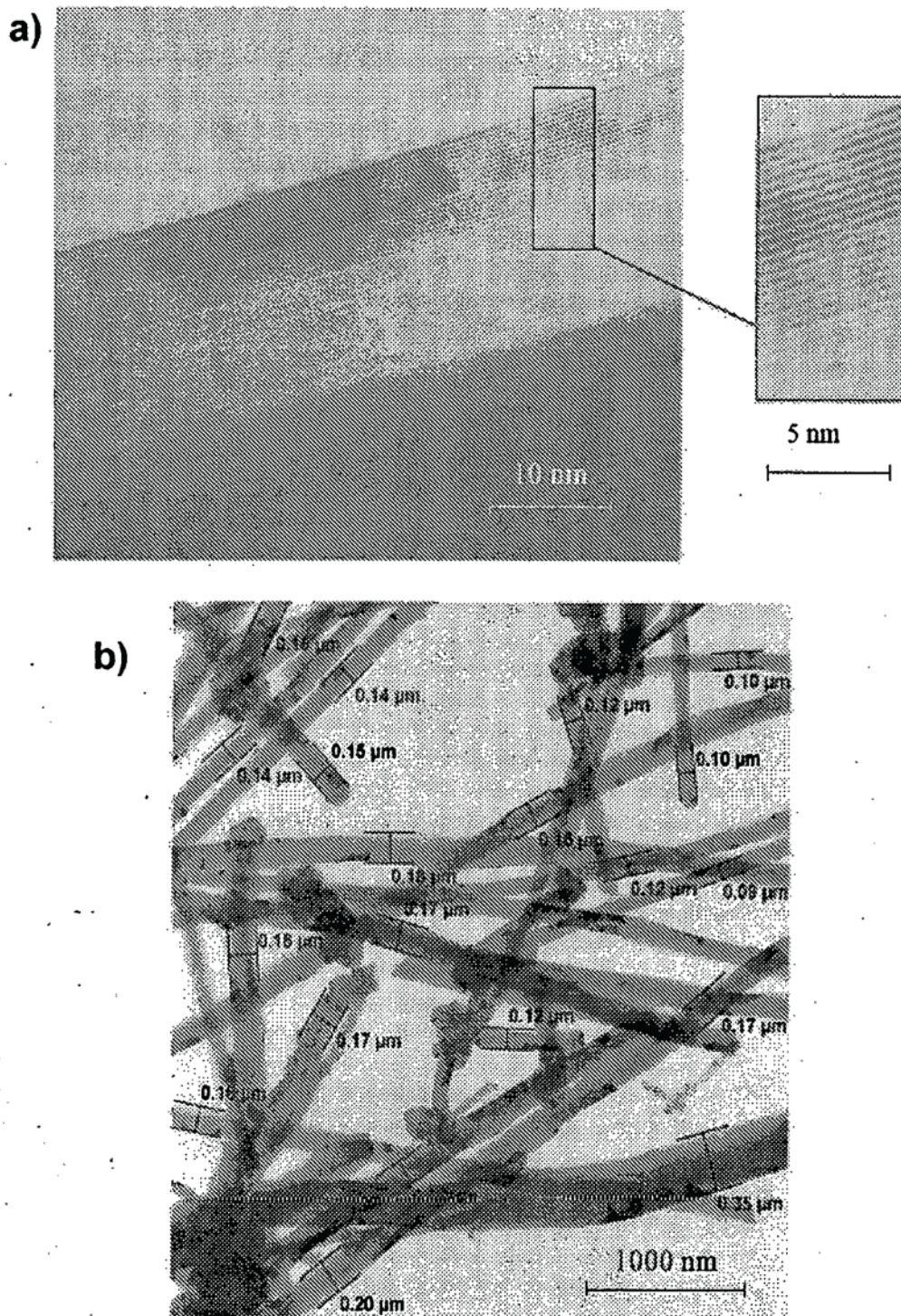


FIGURA 2

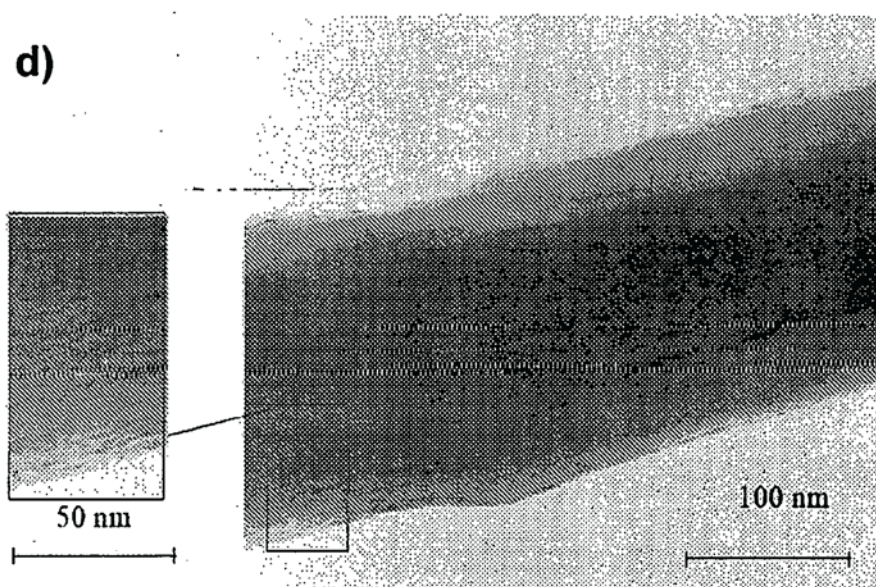
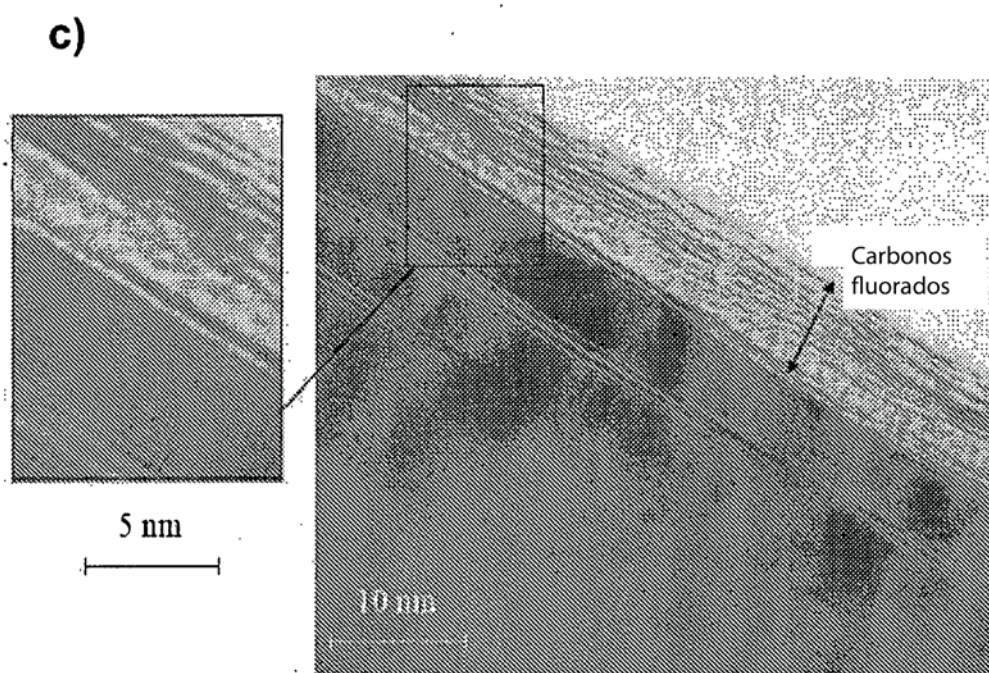


FIGURA 2

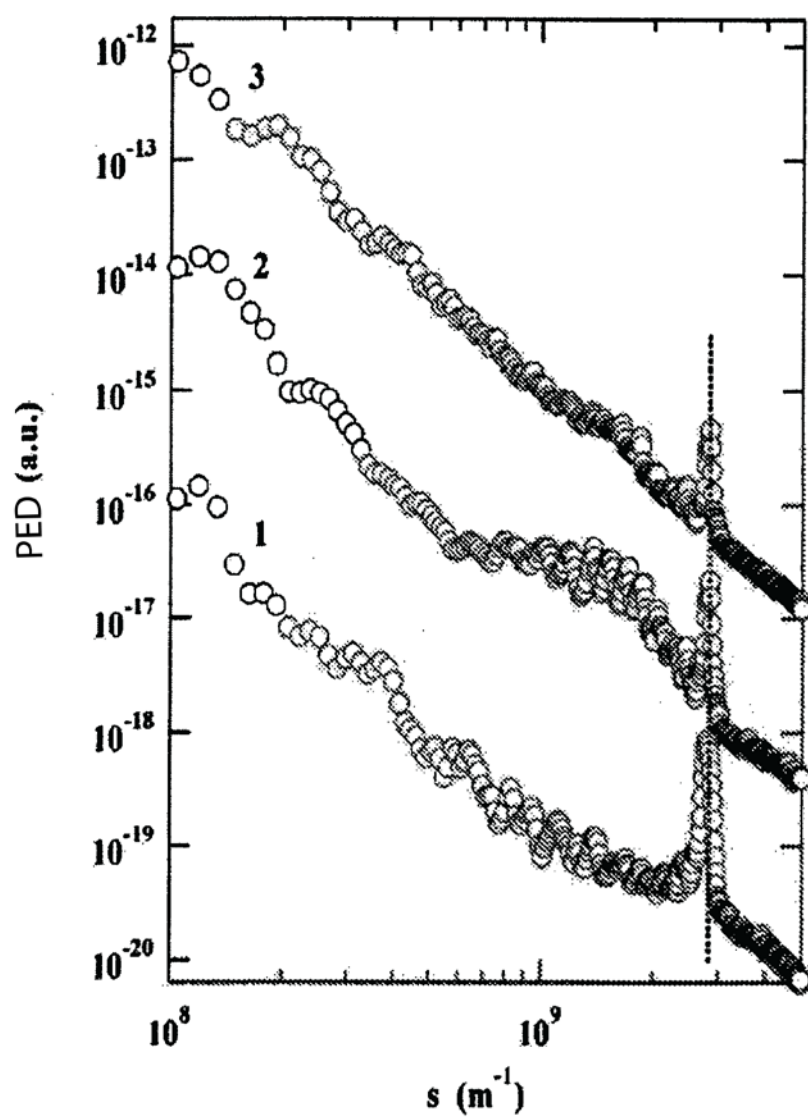


FIGURA 3

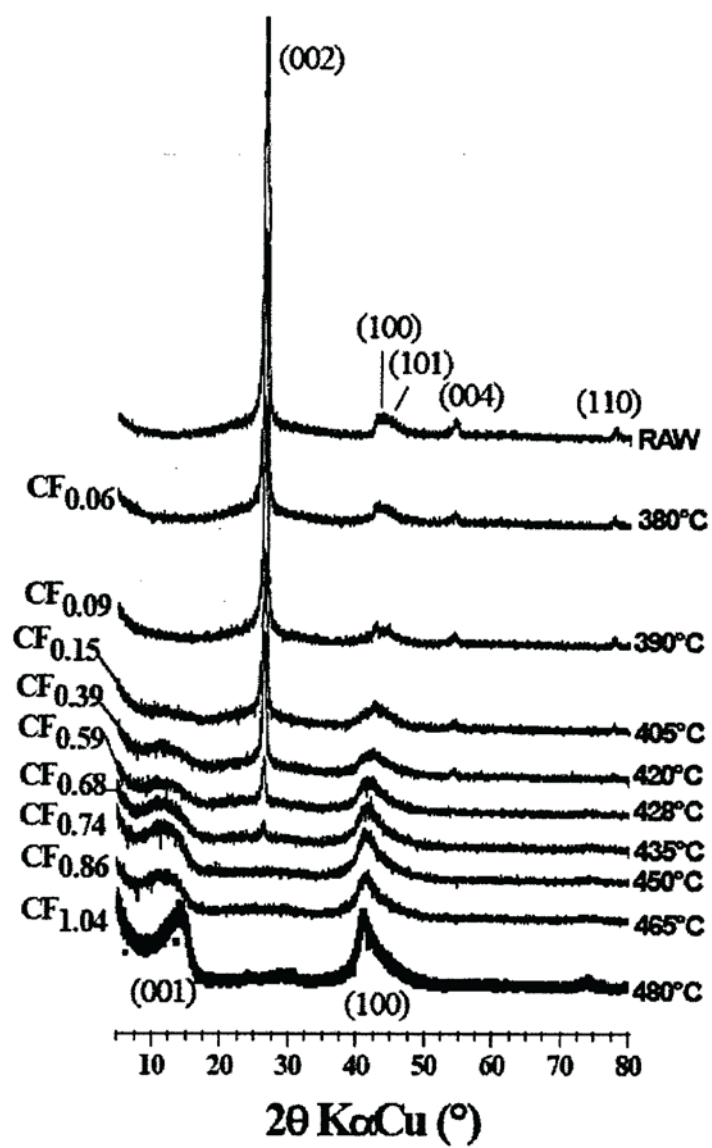


FIGURA 4

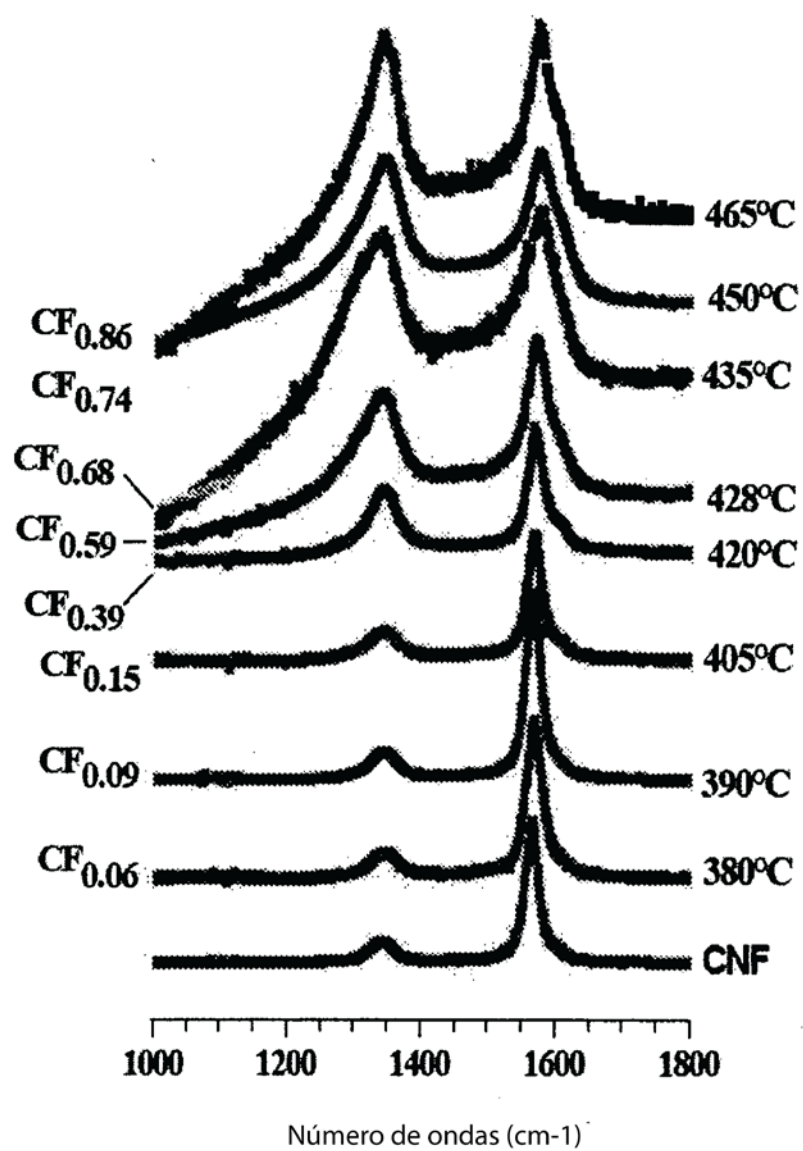


FIGURA 5

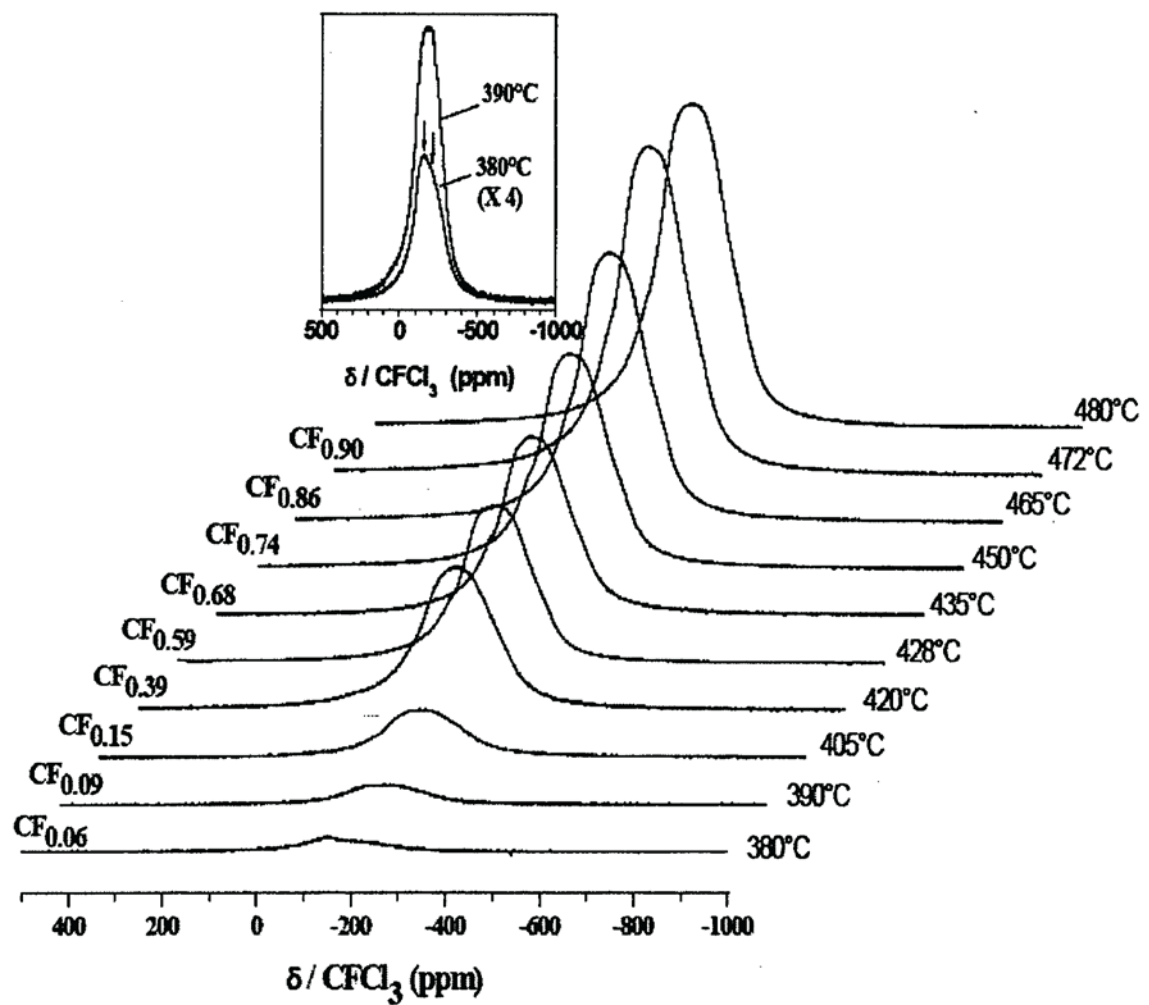


FIGURA 6

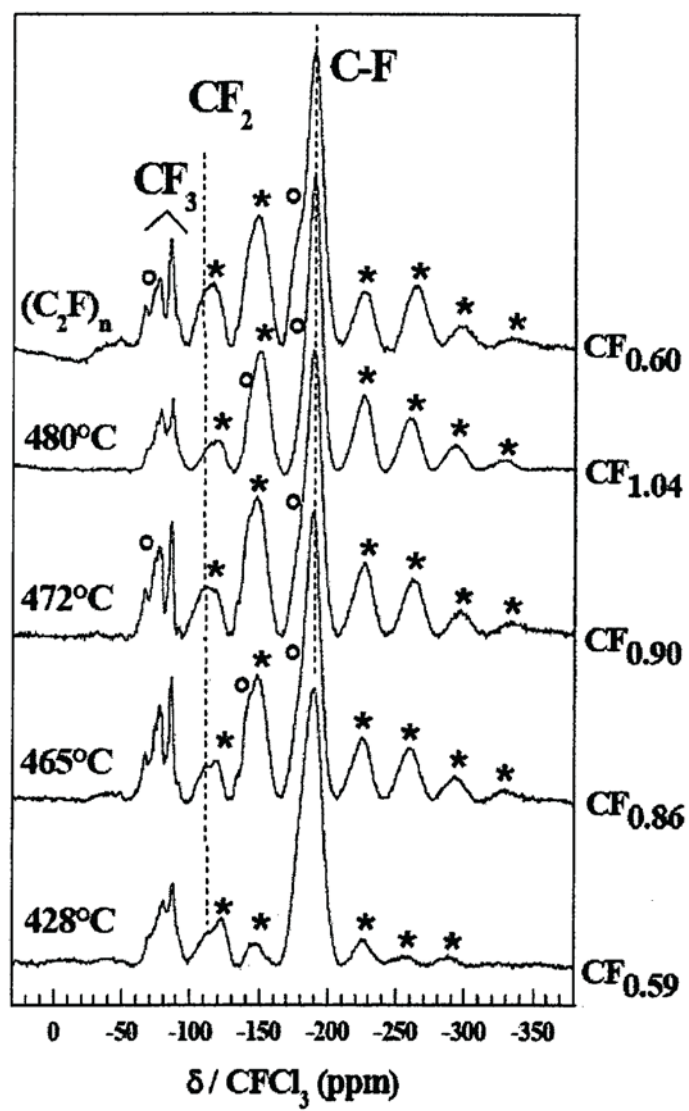


FIGURA 7

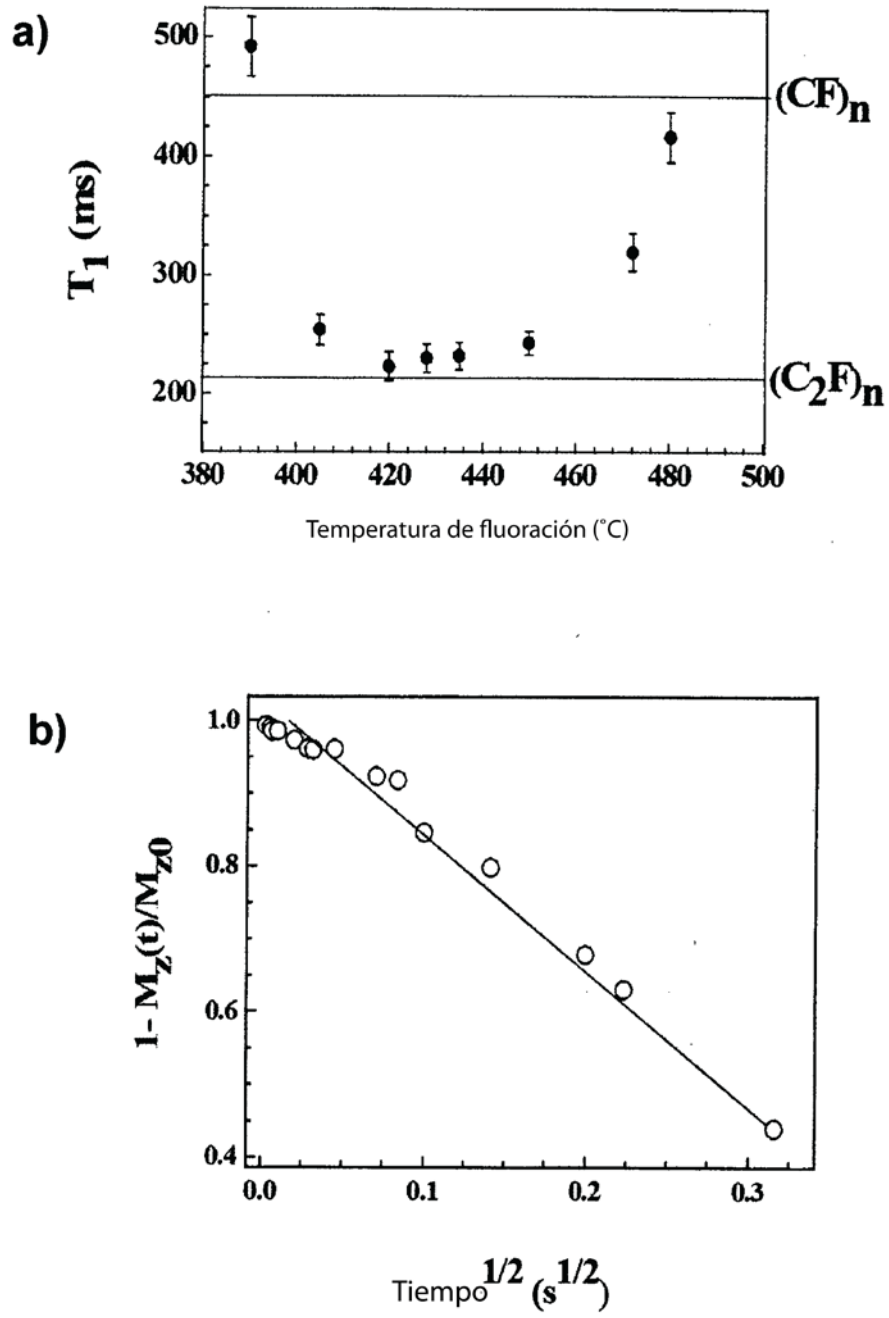


FIGURA 8

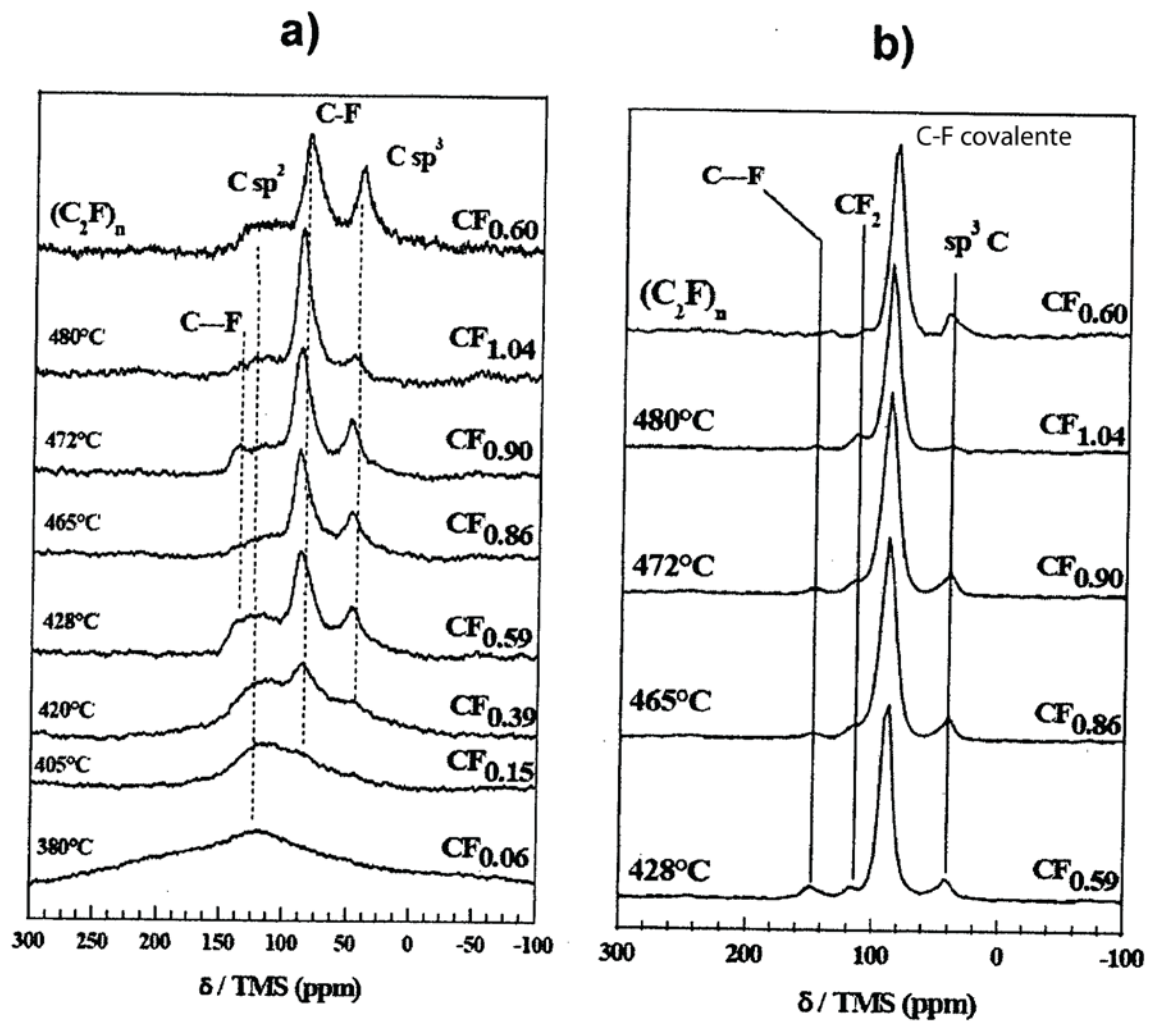


FIGURA 9

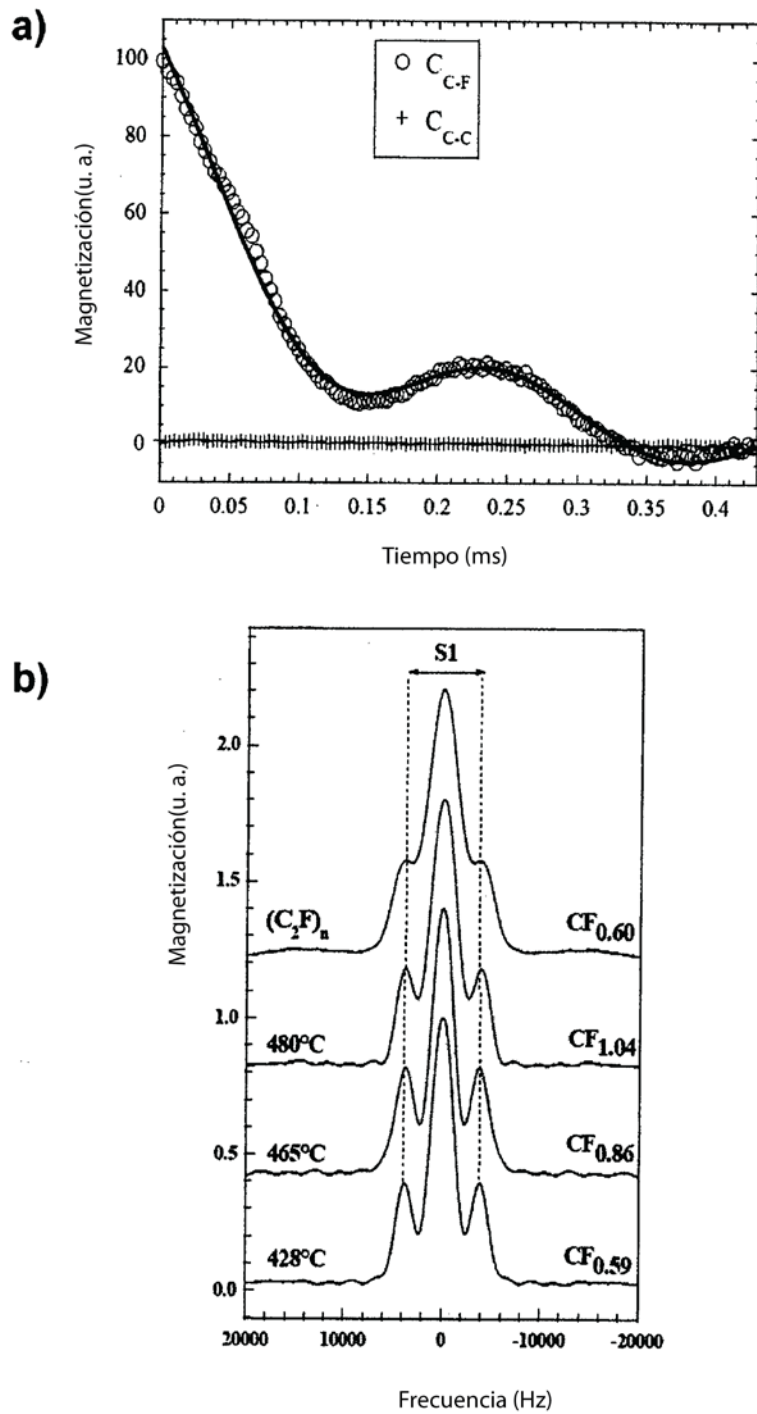


FIGURA 10

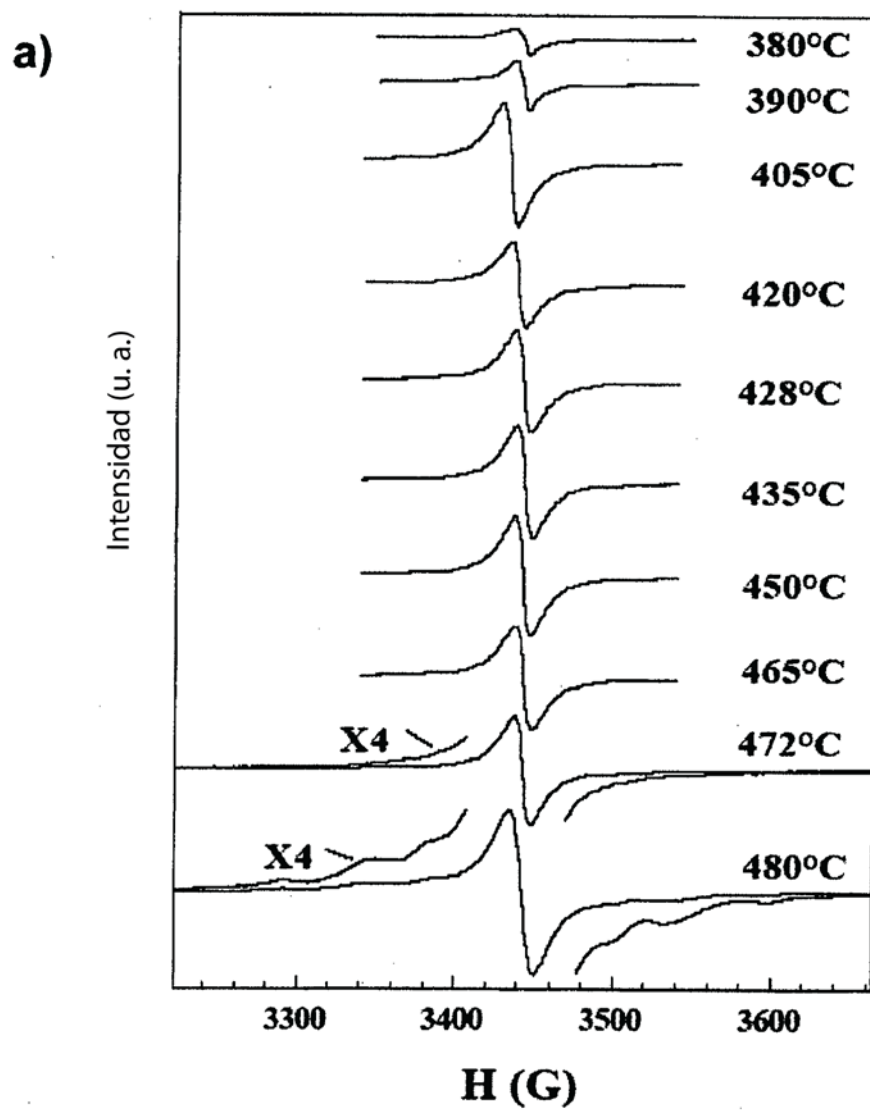


FIGURA 11

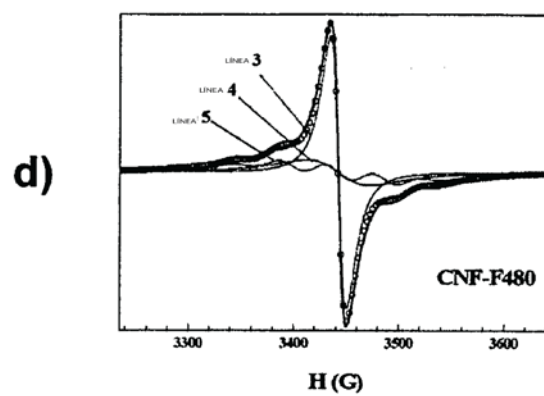
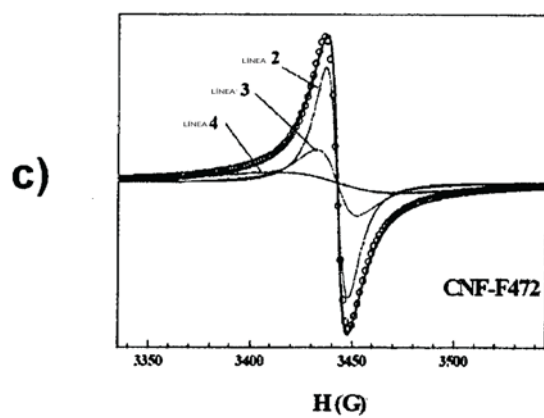
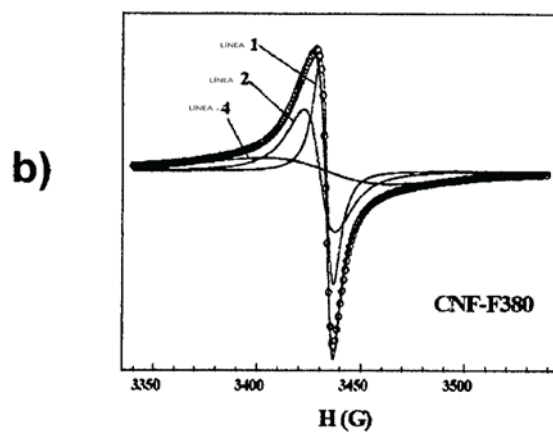


FIGURA 11

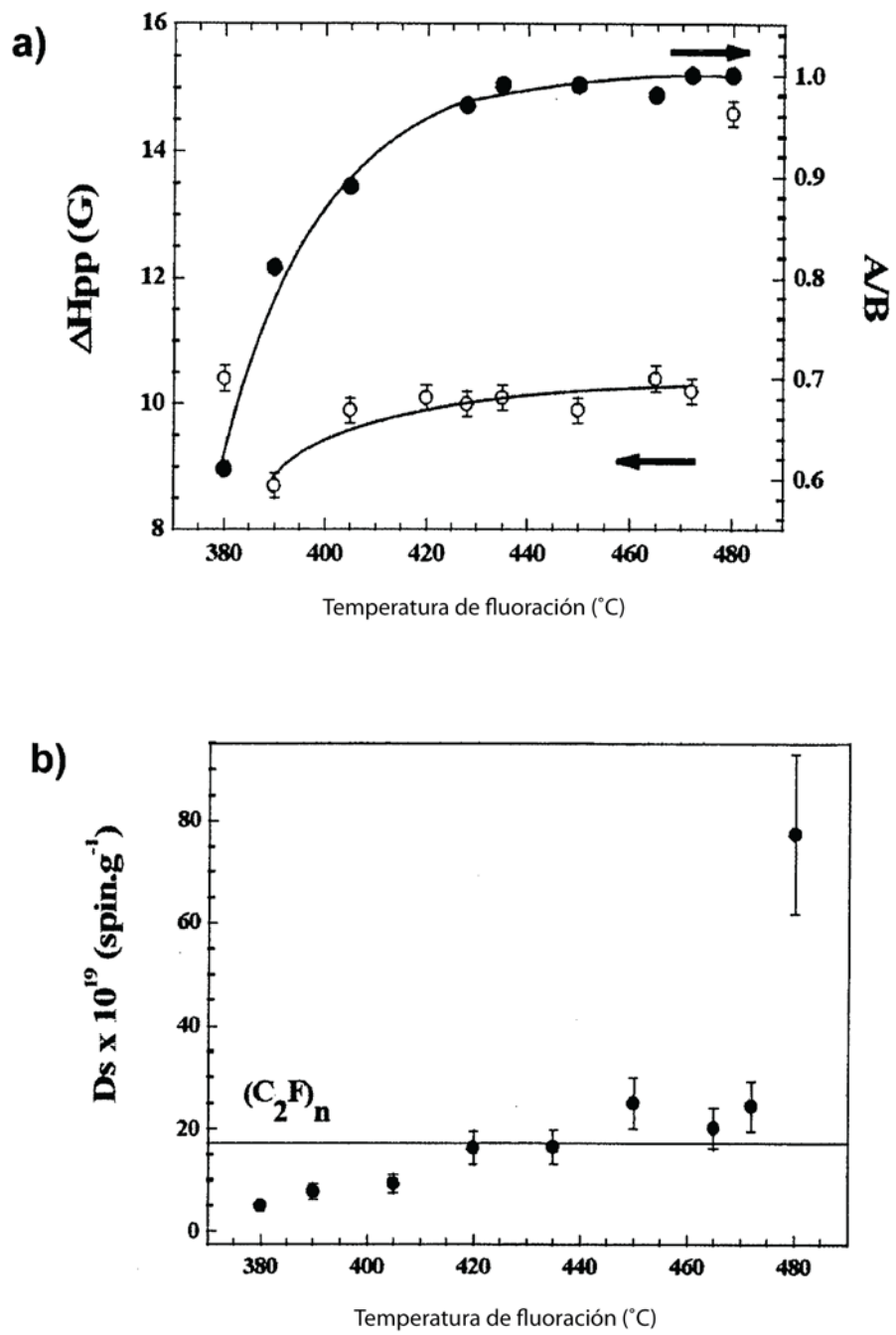


FIGURA 12

Fig. 13

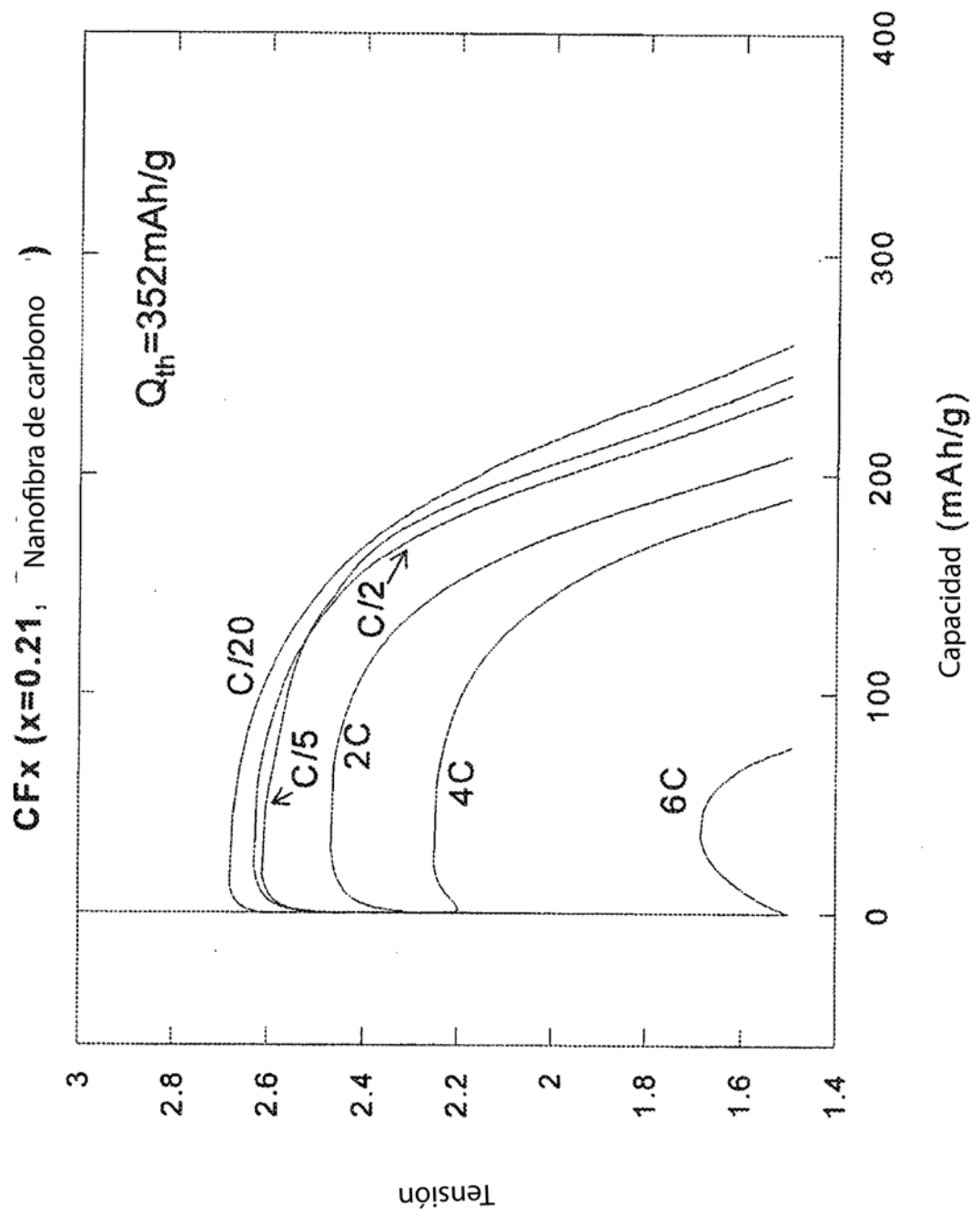


Fig. 14

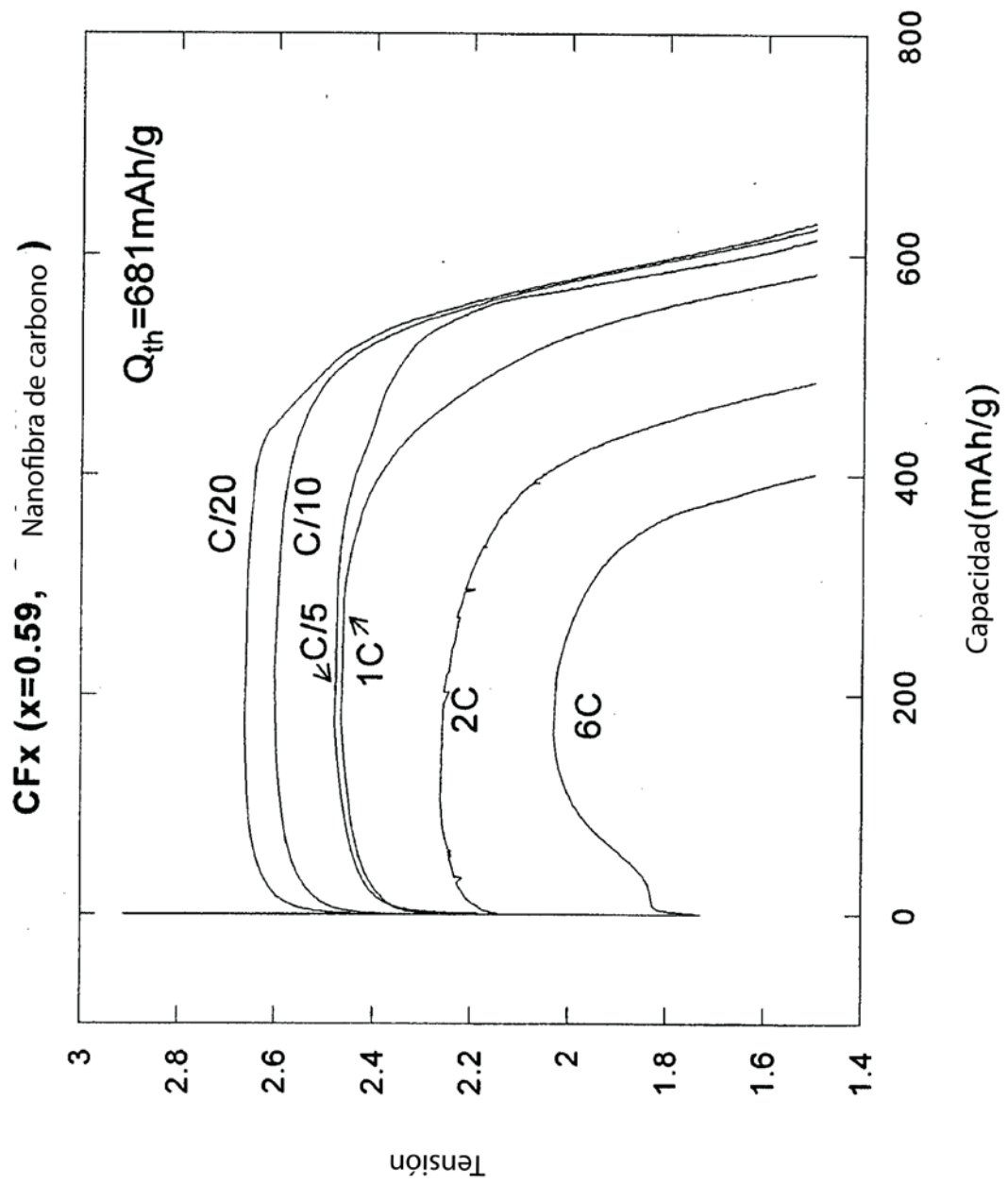


Fig. 15

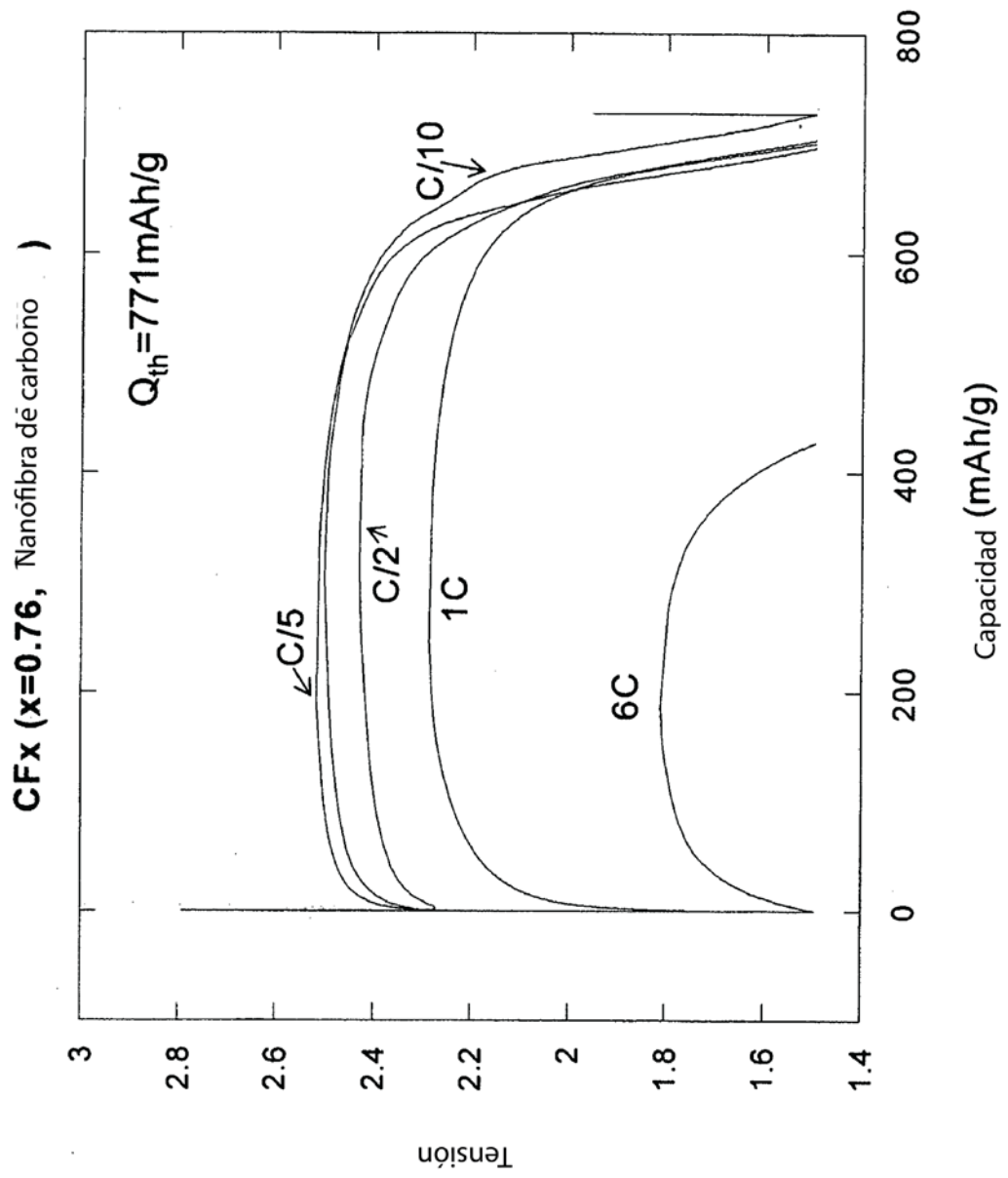


Fig. 16

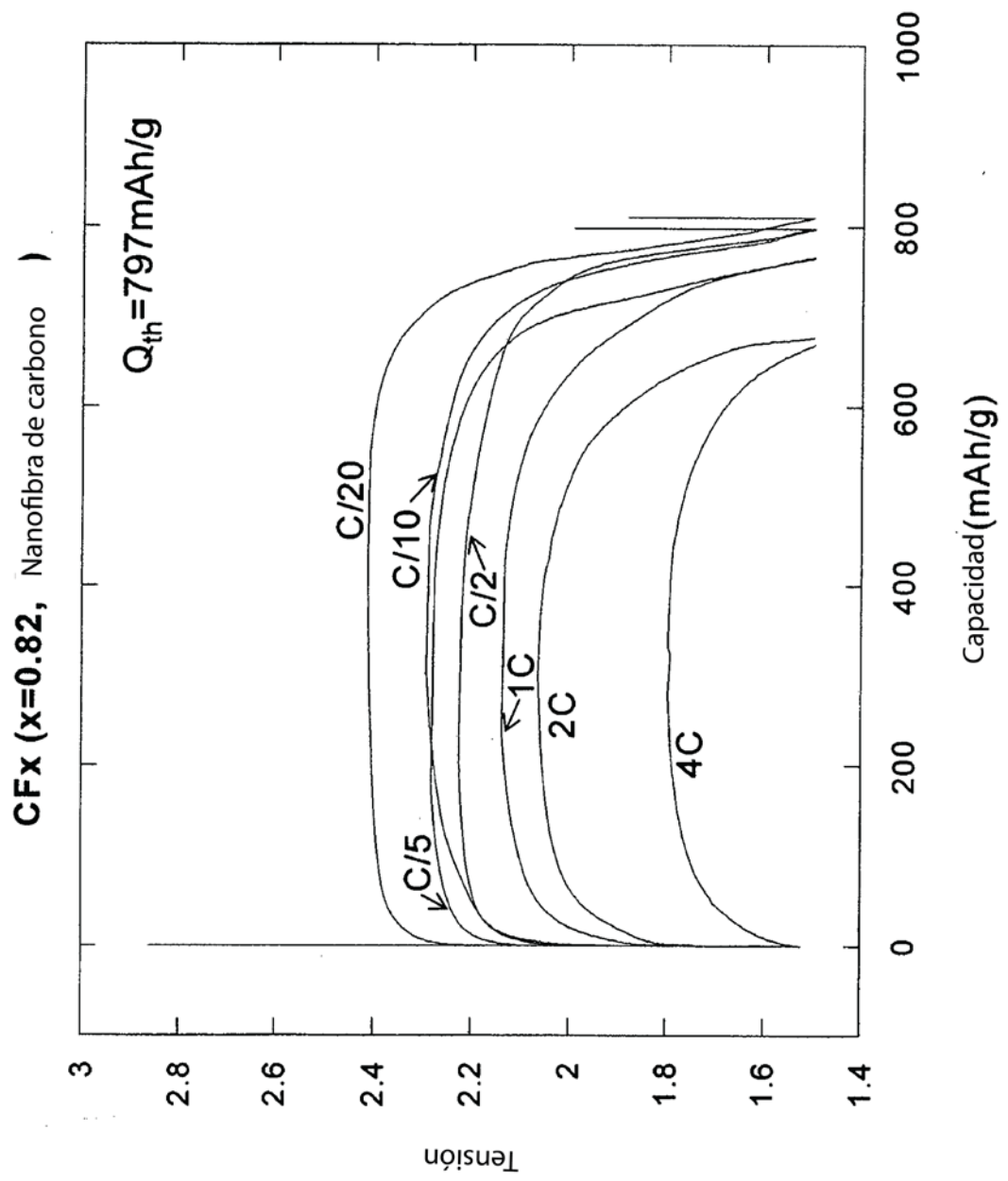


Fig. 17

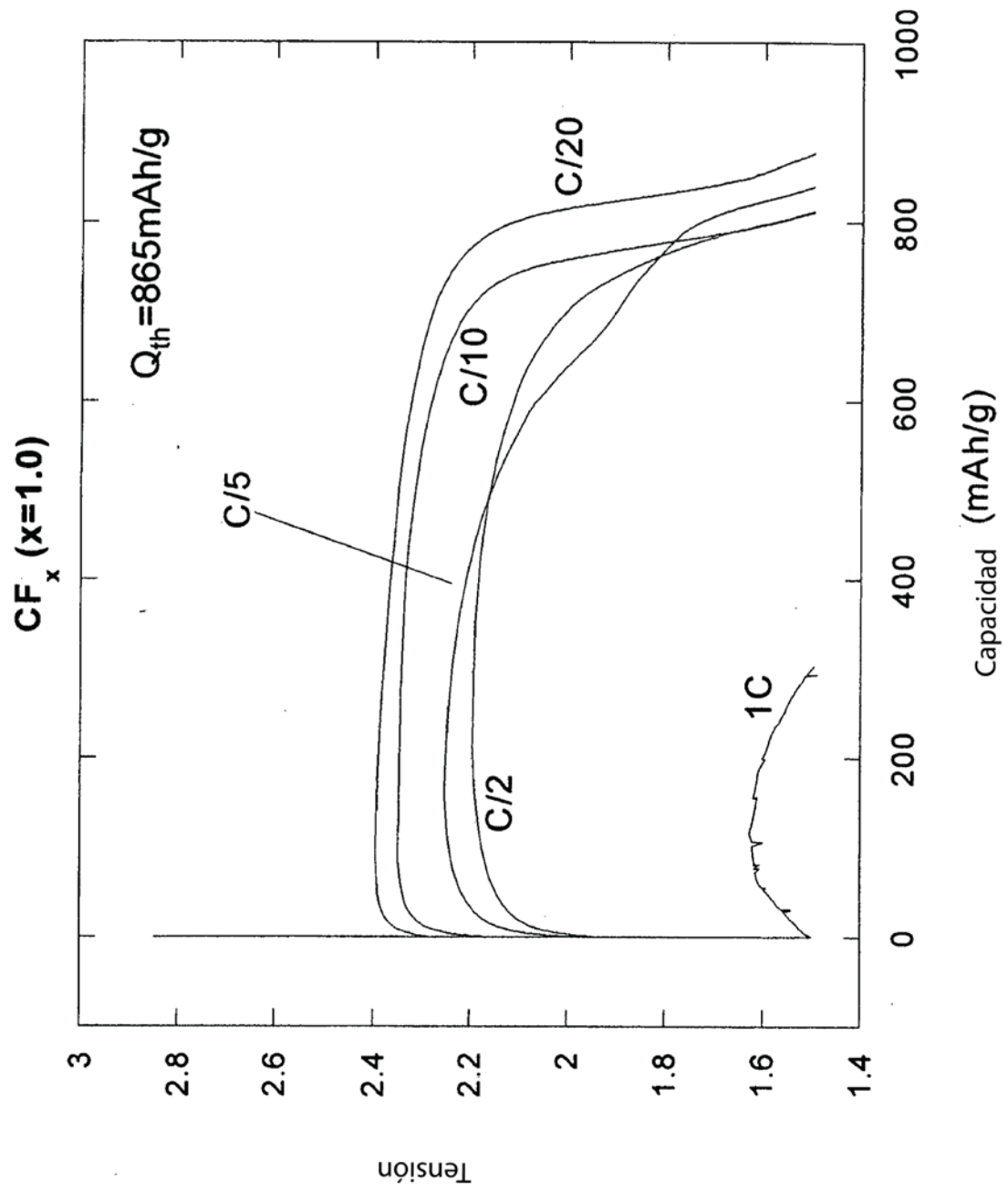


Fig. 18

