

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 489**

51 Int. Cl.:

C09C 1/56 (2006.01)

H01M 10/06 (2006.01)

H01M 4/14 (2006.01)

H01M 4/56 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2012 E 16002660 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 3170871**

54 Título: **Negros de carbono y uso en electrodos para baterías de ácido-plomo**

30 Prioridad:

22.12.2011 US 201161578994 P

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

22.11.2019

73 Titular/es:

**CABOT CORPORATION (100.0%)
Two Seaport Lane, Suite 1300
Boston, MA 02210, US**

72 Inventor/es:

**ATANASSOVA, PAOLINA;
BLIZANAC, BERISLAV;
KOEHLERT, KENNETH C.;
MOESER, GEOFFREY D.;
OLJACA, MIODRAG;
SUN, YIPENG;
PIERRE, DANNY y
SAWREY, JEFFREY SCOTT**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 732 489 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

Negros de carbono y uso en electrodos para baterías de ácido-plomo

Campo de la invención

5 Se dan a conocer en el presente documento negros de carbono, tales como negros de carbono tratados térmicamente que pueden usarse en electrodos y baterías de ácido-plomo.

Antecedentes

10 Las aplicaciones tales como coches microhíbridos y almacenamiento para fuentes de energías renovables están demandando fuertemente baterías de ácido-plomo en lo que se refiere a la ciclabilidad mejorada en condiciones de estado de carga parcial de alta velocidad (HRPSoc) y alta aceptación de carga dinámica (DCA). Se han demostrado los beneficios de los aditivos de carbono en la reducción de la sulfatación en la placa negativa y la mejora de la ciclabilidad y la aceptación de carga de baterías de ácido-plomo reguladas por válvula (VRLA). Los aditivos de carbono adecuados incluyen negros de carbono. Los negros de carbono son materiales de carbono con una estructura jerárquica única elaborados a partir de materia prima de petróleo en un procedimiento a alta temperatura y alto rendimiento. Las características de los negros de carbono tales como la morfología, la pureza y las propiedades superficiales se han estudiado en el contexto de aplicaciones de baterías de ácido-plomo.

15 El documento US 2008/0269379 A1 se refiere a una matriz o recubrimiento negro que comprende negro de carbono, que incluye un primer negro de carbono que tiene un número de I_2 de 300 mg/g a 200 mg/g y un DBP de 20 $\text{cm}^3/100\text{g}$ a 45 $\text{cm}^3/100\text{g}$. El documento WO 2011/053668 A1 se refiere a los negros de carbono de alta área superficial y de baja estructura para aplicaciones en almacenamiento de energía.

20 Sumario

La presente invención proporciona:

1. Un negro de carbono que tiene un área superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET) que oscila entre 100 m^2/g a 1100 m^2/g , una energía superficial (SE) de 10 mJ/m^2 o menos y un tamaño plano microcristalino por Raman (L_a) de al menos 22 Å.
- 25 2. El negro de carbono del ítem 1, en el que el negro de carbono tiene un tamaño plano microcristalino por Raman (L_a) de al menos 25 Å.
3. El negro de carbono del ítem 1 o 2, en el que el negro de carbono tiene un tamaño plano microcristalino por Raman (L_a) de 50 Å o menos.
- 30 4. El negro de carbono de cualquiera de los ítems 1 a 3, en el que la energía superficial (SE) es de 9 mJ/m^2 o menos.
5. El negro de carbono de cualquiera de los ítems 1 a 4, en el que la energía superficial (SE) es de 6 mJ/m^2 o menos.
6. El negro de carbono de uno cualquiera de los ítems 1 a 5, en el que la energía superficial (SE) es de 3 mJ/m^2 o menos.
- 35 7. El negro de carbono de cualquiera de los ítems 1 a 5, en el que la energía superficial (SE) oscila entre 1 mJ/m^2 a 10 mJ/m^2 .
8. El negro de carbono de cualquiera de los ítems 1 a 7, en el que el negro de carbono tiene un área superficial de grosor estadístico (STSA) de al menos 100 m^2/g .
9. El negro de carbono de cualquiera de los ítems 1 a 8, en el que el negro de carbono tiene un área superficial de grosor estadístico (STSA) de 600 m^2/g o menos.
- 40 10. El negro de carbono de cualquiera de los ítems 1 a 9, en el que el negro de carbono tiene un área superficial de grosor estadístico (STSA) que oscila entre 100 m^2/g a 600 m^2/g .

45 La presente invención se refiere a un negro de carbono que tiene un área superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET) que oscila entre 100 m^2/g a 1100 m^2/g , una energía superficial (SE) de 10 mJ/m^2 o menos y un tamaño plano microcristalino por Raman (L_a) de al menos 22 Å.

50 En un primer aspecto general, el negro de carbono puede ser un negro de carbono tratado térmicamente preparado mediante un procedimiento que incluye calentar un negro de carbono a una temperatura que oscila entre 1100°C y 1700°C en una atmósfera inerte para formar el negro de carbono tratado térmicamente. El negro de carbono tratado térmicamente tiene un área superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET) que oscila entre 100 m^2/g y 1100 m^2/g , una energía superficial (SE) de 10 mJ/m^2 o menos y un tamaño plano microcristalino por Raman (L_a) de al menos 22 Å,

al menos 25 Å, por ejemplo, que oscila entre 22 Å a 50 Å, o entre 25 Å a 50 Å.

Un segundo aspecto general incluye calentar un negro de carbón a una temperatura que oscila entre 1100 °C a 1700 °C en una atmósfera inerte para formar un negro de carbono tratado térmicamente. El negro de carbono tratado térmicamente tiene un área superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET) de 100 m²/g y 1100 m²/g, una energía superficial (SE) de 10 mJ/m² o menos y un tamaño plano microcristalino por Raman (L_a) de al menos 22 Å.

Las implementaciones de los aspectos generales anteriores pueden incluir una o más de las siguientes características. Por ejemplo, el negro de carbono o negro de carbono tratado térmicamente puede tener un tamaño plano microcristalino por Raman (L_a) de al menos 25 Å. En algunos casos, el negro de carbono o negro de carbono tratado térmicamente tiene un tamaño plano microcristalino por Raman (L_a) de 50 Å o menos. En determinados casos, el negro de carbono o carbono tratado térmicamente tiene una energía superficial (SE) de 9 mJ/m² o menos, 6 mJ/m² o menos, o 3 mJ/m² o menos. En algunos ejemplos, el negro de carbono o negro de carbono tratado térmicamente tiene un área superficial de grosor estadístico (STSA) de al menos 100 m²/g, por ejemplo, que oscila entre 100 m²/g y 600 m²/g.

El negro de carbono, o negro de carbono tratado térmicamente, los materiales y las composiciones de las implementaciones y/o los aspectos generales de los mismos tal como se describió anteriormente pueden usarse en baterías de ácido-plomo (por ejemplo, en uno o más electrodos de una batería de ácido-plomo) para mejorar la conductividad y reducir la desgasificación manteniendo a su vez la alta aceptación de carga y la ciclabilidad.

Los detalles de una o más realizaciones de la invención se exponen en los dibujos adjuntos y la descripción a continuación. Otras características, objetos y ventajas de la invención resultarán evidentes a partir de la descripción y los dibujos y de las reivindicaciones.

Breve descripción del/los dibujo(s)

Los conceptos en el presente documento pueden entenderse más completamente considerando la siguiente descripción detallada de diversas realizaciones en relación con los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1 representa una batería de ácido-plomo;

la figura 2 es un gráfico que muestra el área superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET) frente a la temperatura para un negro de carbono tratado térmicamente;

la figura 3 es un gráfico que muestra el área superficial de grosor estadístico (STSA) frente a la temperatura para un negro de carbono tratado térmicamente;

la figura 4 es un gráfico que muestra el volumen de poro frente a temperatura para un negro de carbono tratado térmicamente;

la figura 5 es un gráfico que muestra el tamaño plano microcristalino por Raman (L_a) frente a la temperatura para un negro de carbono tratado térmicamente;

la figura 6 es un gráfico que muestra la energía superficial (SE) frente a la temperatura para un negro de carbono tratado térmicamente;

la figura 7 es un gráfico que muestra el área superficial BET frente a la temperatura para un negro de carbono tratado térmicamente;

la figura 8 es un gráfico que muestra el STSA frente a la temperatura para un negro de carbono tratado térmicamente;

la figura 9 es un gráfico que muestra el tamaño plano microcristalino por Raman (L_a) frente a la temperatura para un negro de carbono tratado térmicamente;

la figura 10 es un gráfico que muestra la SE frente a la temperatura para un negro de carbono tratado térmicamente;

la figura 11 es un gráfico que muestra la corriente de desprendimiento de hidrógeno normalizada por masa (i_{HE}/m, A/g) a -0,4 V y 50°C frente a BET-SA de N₂ (m²/g); y

la figura 12 es un gráfico que muestra la corriente de desprendimiento de hidrógeno normalizada por masa a -0,4 V y 50°C frente al área superficial STSA (m²/g).

Descripción detallada

En referencia a la figura 1, la batería 100 de ácido-plomo es una batería de almacenamiento electroquímico que incluye el primer electrodo 102, el segundo electrodo 104 y el electrolito 106. El electrolito 106 incluye generalmente ácido sulfúrico acuoso. Los electrodos 102 y 104 son normalmente placas mantenidas en una orientación paralela y aisladas eléctricamente mediante un separador poroso para permitir el movimiento de los iones. Tal como se

muestra en la figura 1, el primer electrodo 102 es una placa de batería positiva que incluye un colector de corriente (por ejemplo, una rejilla o placa de metal) cubierto con una capa de dióxido de plomo (PbO₂) eléctricamente conductor, positivo sobre la superficie; el segundo electrodo 104 es una placa de batería negativa que incluye un colector de corriente cubierto con un material activo, negativo, tal como metal de plomo (Pb). Una batería de ácido-plomo incluye generalmente una multiplicidad de placas positivas y negativas.

Las placas negativas de las baterías de ácido-plomo se producen normalmente aplicando una pasta que incluye polvo de óxido de plomo y ácido sulfúrico a estructuras de aleaciones de plomo eléctricamente conductoras conocidas como rejillas. Tras haberse curado y secado las placas, las placas pueden ensamblarse dentro de una batería y cargarse para convertir el óxido de plomo en Pb. En algunos casos, se añade una mezcla expansora a la pasta de óxido de plomo/ácido sulfúrico para mejorar el rendimiento de la placa negativa. La mezcla expansora puede incluir, por ejemplo, sulfato de bario como agente de nucleación para el sulfato de plomo producido cuando se descarga la placa, carbono para aumentar la conductividad eléctrica del material activo en el estado descargado y un lignosulfonato u otro material orgánico para aumentar el área superficial del material activo y para ayudar en la estabilización de la estructura física del material activo.

Durante los ciclos de descarga, el Pb suministrado por la placa negativa reacciona con electrolito de ácido sulfúrico ionizado para formar sulfato de plomo (PbSO₄) sobre la superficie de la placa negativa, mientras que el PbO₂ sobre la placa positiva reacciona para formar PbSO₄ sobre o cerca de la placa positiva. Durante los ciclos de carga, el PbSO₄ sobre la superficie de la placa negativa reacciona para formar Pb, y el PbSO₄ sobre la superficie de la placa positiva reacciona para formar PbO₂. Por tanto, un ciclo de carga convierte PbSO₄ en Pb y PbO₂, y un ciclo de descarga libera potencial eléctrico almacenado convirtiendo PbO₂ y Pb en PbSO₄.

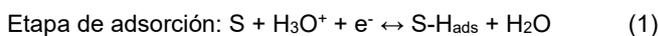
Las baterías de ácido-plomo se producen en células inundadas y configuraciones reguladas por válvulas. En las baterías de células inundadas, los electrodos/placas se sumergen en electrolito y los gases creados durante la carga se purgan a la atmósfera. Las baterías de ácido-plomo reguladas por válvula (VRLA) incluyen una válvula de una vía que inhibe la entrada de gases externos a la batería y permite que los gases internos, tales como oxígeno generado durante la carga, escapen si la presión interna supera un umbral seleccionado. En baterías VRLA, el electrolito se inmoviliza normalmente o bien mediante absorción del electrolito en un separador de malla de fibra de vidrio o bien gelificando el ácido sulfúrico con partículas de sílice.

El carbono como aditivo (por ejemplo, en forma de negro de carbono) permite una alta aceptación de carga dinámica y vida útil por ciclo mejorada (ciclabilidad) tanto de baterías de ácido-plomo inundadas como VRLA. En general se cree que el carbono de área superficial alta en la placa negativa forma una red conductora dentro de la matriz de sulfato de plomo de una placa negativa descargada. Se piensa que esta matriz conductora facilita una alta velocidad de recarga proporcionando una ruta conductora para la conversión electroquímica de sulfato de plomo de nuevo en plomo, inhibiendo así la formación de unidades cristalinas de sulfato de plomo grandes y minimizando su crecimiento sobre la superficie de la placa. El efecto es mayor con la adición de cantidades más grandes de carbono y también aumenta a medida que aumenta el área superficial del carbono.

Sin embargo, el uso de carbono de área superficial alta en baterías de ácido-plomo puede conducir a altas velocidades de gasificación que se piensa que están relacionadas con el desprendimiento de hidrógeno, y la alta carga de carbono puede reducir la ciclabilidad. Se produce descomposición del agua por encima de la tensión de descomposición del agua en una batería de ácido-plomo, aumentando la velocidad de descomposición y los volúmenes resultantes de oxígeno e hidrógeno junto con el sobrepotencial. Además, el potencial de desprendimiento de hidrógeno en superficies de carbono es menor que en plomo y por tanto la presencia de carbono podría conducir a una velocidad aumentada de desprendimiento de hidrógeno y por tanto a pérdida de agua mayor.

El impacto potencial de la desgasificación de hidrógeno puede ser grave. A niveles que se aproximan a una concentración del 4%, la acumulación de gas hidrógeno puede presentar riesgos para la seguridad. A lo largo de la vida útil de una batería de ácido-plomo inundada, la velocidad de desgasificación influye en el mantenimiento de la humedad, dado que cuanto mayor es la desgasificación, mayor es la necesidad de garantizar que se mantengan los niveles de electrolito apropiados en la batería. Para baterías de ácido-plomo inundadas sin mantenimiento, la alta pérdida de agua aumenta la concentración de electrolitos y reduce la vida útil por ciclo. El secado por pérdida de agua es también un posible modo de fallo en baterías de VLRA.

De manera similar a las reacciones de desprendimiento de hidrógeno en electrodos de platino y otros, el mecanismo de reacción en una superficie de carbono se entiende tal como sigue, donde S indica la superficie de carbono, y S-H_{ads} representa el hidrógeno adsorbido a la superficie de carbono:



Basándose en el mecanismo anterior, la velocidad de desprendimiento de hidrógeno en una superficie de carbono está afectada por el número de sitios de adsorción, la probabilidad de recombinación de hidrógeno adsorbido a la superficie, y otros factores, incluyendo la difusión de protones hacia el hidrógeno adsorbido a la superficie.

5 Tal como se usa en el presente documento, el tratamiento térmico de negro de carbono generalmente se refiere a un procedimiento de calentamiento distinto del que se usa para formar el negro de carbono. Es decir, el tratamiento
 10 térmico de negro de carbono se refiere generalmente a un tratamiento posterior de negro de carbono formado previamente mediante métodos conocidos generalmente en la técnica, tal como un procedimiento de negro de horno. El tratamiento posterior se produce en condiciones inertes (es decir, en una atmósfera sustancialmente desprovista de oxígeno), y normalmente se produce en un recipiente distinto de en el que se formó el negro de
 15 carbono. Las condiciones inertes incluyen, pero no se limitan a, una atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno, argón, o similares. Se piensa que el tratamiento térmico de negros de carbono en condiciones inertes, tal como se describe en el presente documento, reduce el número de defectos, dislocaciones y/o discontinuidades en las unidades cristalinas de negro de carbono y reduce el número de grupos de superficie sobre el negro de carbono, reduciendo de ese modo el número de sitios de adsorción para la reacción (1) y reduciendo la actividad de la
 20 superficie de carbono hacia la adsorción de hidrógeno, reduciendo a su vez la gasificación y el desprendimiento de hidrógeno. Otras ventajas de tratar térmicamente el negro de carbono para su uso en baterías de ácido-plomo incluyen aumentar la conductividad y hidrofobicidad del negro de carbono. Puede observarse conductividad aumentada, por ejemplo, como un aumento en el grado de cristalinidad evidenciada por un aumento en el tamaño plano microcristalino (L_a) (es decir, tamaño de dominios ordenados de negro de carbono microcristalino) tal como se determina mediante espectroscopía Raman. Puede observarse hidrofobicidad aumentada, por ejemplo, como una energía superficial (SE) menor. Sin embargo, el tratamiento térmico excesivo, puede dar como resultado una pérdida
 25 excesiva de área superficial total (por ejemplo, área superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET)) o área superficial externa (por ejemplo, área superficial de grosor estadístico (STSA)), de modo que el negro de carbono tratado térmicamente ya no proporciona un aumento adecuado en la aceptación de carga y la ciclabilidad. Por consiguiente, tal como se describe en el presente documento, los parámetros de tratamiento térmico pueden seleccionarse ventajosamente para conseguir un alto de grado de cristalinidad y alta hidrofobicidad manteniendo a su vez un área superficial adecuada para proporcionar aceptación de carga y ciclabilidad aumentadas.

Los parámetros óptimos para preparar negros de carbono tratados térmicamente de área superficial alta pueden determinarse experimentalmente, de modo que los negros de carbono son adecuados para su uso en, por ejemplo,
 30 baterías de ácido-plomo para conseguir alta conductividad, alta hidrofobicidad y desgasificación reducida manteniendo a su vez una aceptación de carga y ciclabilidad mejoradas. Por ejemplo, se encontró que un negro de carbono preparado calentando un negro de carbono a una temperatura que oscila entre 1100°C y 1700°C para dar un negro de carbono tratado térmicamente que tiene un área superficial BET que oscila entre 100 m²/g y 1100 m²/g en combinación con una energía superficial (SE) de 10 mJ/m² o menos (por ejemplo, 9 mJ/m² o menos, 6 mJ/m² o
 35 menos, o 3 mJ/m² o menos), y un tamaño plano microcristalino por Raman (L_a) de al menos 22 Å y opcionalmente 50 Å o menos (por ejemplo, que oscila entre 22 Å a 50 Å, al menos 25 Å, o que oscila entre 25 Å a 50 Å, etc.) proporciona un negro de carbono adecuado para su uso en una batería de ácido-plomo.

En algunos ejemplos, el negro de carbono o negro de carbono tratado térmicamente tiene un área superficial de grosor estadístico (STSA) de al menos 100 m²/g y/o menos de 600 m²/g, por ejemplo, un área superficial de grosor estadístico (STSA) que oscila entre 100 m²/g y 600 m²/g.
 40

En una realización, el negro de carbono antes del calentamiento (negro de carbono no tratado) tiene una energía superficial mayor de 10 mJ/m² y un área superficial BET de al menos 200 m²/g, por ejemplo, un área superficial BET de al menos 300 m²/g, al menos 500 m²/g, al menos 1000 m²/g, 1200 m²/g, al menos 1300 m²/g, al menos 1400 m²/g, o al menos 1500 m²/g. En otra realización, el negro de carbono, antes del tratamiento térmico, tiene una
 45 energía superficial mayor de 10 mJ/m² y un área superficial BET que oscila entre 200 m²/g y 2100 m²/g, por ejemplo, un área superficial BET que oscila entre 300 m²/g y 2100 m²/g, entre 500 m²/g y 2100 m²/g, entre 1000 m²/g y 2100 m²/g, entre 1200 m²/g y 2100 m²/g, entre 1300 m²/g y 2100 m²/g, entre 1400 m²/g y 2100 m²/g, o entre 1500 m²/g y 2100 m²/g.

En una realización, el tratamiento térmico disminuye el área superficial BET en al menos el 10%, en relación con el
 50 área superficial BET del negro de carbono no tratado. En una realización, el área superficial BET disminuye conjuntamente con la disminución de la energía superficial. En otra realización, el tratamiento térmico disminuye el área superficial BET en al menos el 25% en relación con el área superficial BET del negro de carbono no tratado, por ejemplo, en al menos el 30%, al menos el 40%, al menos el 50% o en al menos el 65%, en relación con el área superficial BET del negro de carbono no tratado. Todavía en otra realización, el tratamiento térmico disminuye el
 55 área superficial BET en al menos del 10% al 70%, al menos del 25% al 70%, al menos del 30% al 70%, al menos el 40% al 70%, o en al menos del 50% al 70%, en relación con el área superficial BET del negro de carbono no tratado.

En otra realización, el tratamiento térmico aumenta el tamaño plano microcristalino por Raman (L_a) y disminuye la energía superficial mientras que disminuye el área superficial BET en no más del 25%, por ejemplo, en no más del 10%, o disminuye en del 1% al 25%, del 5% al 25%, del 10% al 25%, del 1% al 10%, o del 5% al 10%, en relación
 60 con el área superficial BET del negro de carbono no tratado.

Determinados negros de carbono, que incluyen negros de carbono tratados térmicamente con una combinación seleccionada de propiedades (por ejemplo, alta área superficial, alta conductividad y alta hidrofobicidad) pueden usarse en baterías de ácido-plomo para proporcionar aceptación de carga y ciclabilidad mejoradas así como desprendimiento de hidrógeno reducida en comparación con otros negros de carbono (por ejemplo, no tratados térmicamente).

En algunos casos, puede usarse negro de carbono tratado térmicamente en la formación de un electrodo para una batería de ácido-plomo. El electrodo puede incluir, por ejemplo, un sustrato eléctricamente conductor y un material soportado por la superficie del sustrato eléctricamente conductor, en el que el material es una composición que incluye óxido de plomo y un negro de carbono tratado térmicamente tal como se describe en el presente documento. La composición puede estar en forma de una pasta. En algunos casos, la composición incluye del 0,1% en peso al 5% en peso del negro de carbono tratado térmicamente en relación con el óxido de plomo.

Puede lograrse una aceptación de carga deseable cuando una pasta para un electrodo negativo incluye óxido de plomo y un negro de carbono tratado térmicamente en una carga de aproximadamente el 1% en peso de negro de carbono tratado térmicamente en relación con el óxido de plomo. También se ha encontrado que una carga mayor (por ejemplo, de aproximadamente el 3% en peso) es necesaria para negros de carbono que tienen un área superficial menor. Sin embargo, los electrodos con cargas mayores de negros de carbono de área superficial menor presentan ciclabilidad menor que los electrodos con cargas menores del negro de carbono de área superficial mayor. Por tanto, se cree que se logra una combinación de mejor aceptación de carga y mejor ciclabilidad para una carga baja de un negro de carbono tratado térmicamente de área superficial alta.

Por ejemplo, un negro de carbono con un área superficial BET inicial de aproximadamente 1500 m²/g puede tratarse térmicamente en una variedad de condiciones para dar diversos negros de carbono tratados térmicamente. En un caso, el tratamiento térmico a 1300°C puede dar un negro de carbono que tiene un área superficial BET de 1000 m²/g que presenta rendimiento óptimo con el 1,5% en peso de carga del negro de carbono tratado térmicamente. En otro ejemplo, el tratamiento térmico a 1400°C puede dar un negro de carbono que tiene un área superficial BET de 750 m²/g que presenta rendimiento óptimo con el 2% en peso de carga del negro de carbono tratado térmicamente. Todavía en otro ejemplo, el tratamiento térmico puede dar un negro de carbono que tiene un área superficial BET de 500 m²/g que presenta rendimiento óptimo con el 3% en peso de carga del negro de carbono. Sin embargo, a una carga del 3% en peso, la ciclabilidad puede ser menor que la óptima. Por tanto, puede seleccionarse un límite inferior de área superficial (y por tanto un límite superior en la temperatura *t* de tratamiento térmico) para dar resultados óptimos con respecto a la aceptación de carga y la ciclabilidad. De manera similar, se piensa que, por ejemplo, un negro de carbono con un área superficial BET inicial menor, de aproximadamente 250 m²/g, puede tratarse térmicamente en una variedad de condiciones para dar diversos negros de carbono tratados térmicamente, y que un límite inferior de área superficial BET del negro de carbono tratado térmicamente puede seleccionarse de modo que la carga aumentada necesaria en un área superficial inferior no tenga un impacto negativo sobre la ciclabilidad.

En otra realización, un electrodo que tiene depositado en el mismo un material que comprende los negros de carbono tratados térmicamente dados a conocer en el presente documento presenta corrientes de desprendimiento de hidrógeno menores. Por ejemplo, los electrodos recubiertos con muestras de negro de carbono tratado térmicamente tienen una corriente de desprendimiento de hidrógeno que es de al menos el 20%, al menos el 25%, al menos el 30%, o incluso al menos el 50% menor en relación con una muestra de negro de carbono no tratado que tiene un área superficial BET o valor de STSA comparables. Valores de área superficial comparables incluyen los que están dentro del 5% o dentro del 10% del área superficial en relación con la muestra de negro de carbono no tratado.

Ejemplos

Se obtuvieron el área superficial BET y la porosidad (volumen de poro total) de un material sólido basándose en los principios de adsorción física y condensación por capilaridad. A -273°C, se dosificó negro de carbono con nitrógeno con una serie de presiones controladas de manera precisa, con aumentos de presión graduales en un intervalo de entre 0,01 y 0,3 P/P₀. A una presión justo por debajo de la presión atmosférica, se calculó el volumen de poro por intrusión de nitrógeno total, o área superficial BET, mediante métodos conocidos en la técnica. El área superficial externa (área superficial de grosor estadístico o STSA), asociada con los meso y macroporos de negros de carbono, se calculó basándose en el método de grosor estadístico tal como se conoce generalmente en la técnica, en el cual se usan diagramas *t* para determinar el grosor promedio en cualquier punto sobre una isoterma multiplicando la fracción de capacidad de monocapa, V_a/V_m en este punto por el grosor de la monocapa de nitrógeno, definida como 3,54 Å para la molécula de nitrógeno. Las áreas superficiales y los volúmenes de poro totales notificados en el presente documento se calcularon según la norma ASTM D6556-10, que se incorpora al presente documento como referencia.

Las mediciones de Raman de L_a (tamaño plano microcristalino) se basaron en Gruber *et al.*, "Raman studies of heat-treated carbon blacks," Carbon vol. 32 (7), págs. 1377-1382, 1994, que se incorpora al presente documento como referencia. El espectro de Raman de carbono incluye dos bandas de "resonancia" principales a aproximadamente 1340 cm⁻¹ y 1580 cm⁻¹, que indican las bandas "D" y "G", respectivamente. Se considera generalmente que la banda

D se atribuye a carbono sp^2 desordenado y la banda G a carbono sp^2 graffítico u “ordenado”. Usando un enfoque empírico, la razón de las bandas G/D y el L_a medido mediante difracción de rayos X (XRD) se correlacionan altamente y el análisis de la regresión da la relación empírica:

$$L_a = 43,5 \times (\text{área de banda G}/\text{área de banda D})$$

- 5 en la que L_a se calcula en Angstroms. Por tanto, un valor de L_a mayor se corresponde con una estructura cristalina más ordenada.

La energía superficial (SE) de muestras de negro de carbono se determinó midiendo la adsorción de vapor de agua usando un instrumento gravimétrico. Se cargó la muestra de negro de carbono sobre una microbalanza en una cámara de humedad y se permitió que se equilibrase en una serie de cambios graduales en la humedad relativa. Se registró el cambio en masa. Se usó el aumento de la masa en equilibrio como función de la humedad relativa para generar la isoterma de sorción de vapor. La presión de dispersión (en mJ/m^2) para una muestra se calcula como π_e/BET , en la que:

$$\pi_e = RT \int_0^{p_0} \Gamma d \ln p$$

- 15 y R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura, Γ son los moles de agua adsorbidos, p_0 es la presión de vapor, y p es la presión parcial del vapor en cada etapa gradual. La presión de dispersión se refiere a la energía superficial del sólido y es indicativa de las propiedades hidrófobas/hidrófilas del sólido, con una energía superficial (SE) menor que se corresponde con una hidrofobicidad mayor.

Ejemplo 1

20 Se trató un negro de carbono de horno a temperaturas elevadas de desde 1000°C hasta 1600°C durante un tiempo de permanencia de 1 ó 2 horas a una temperatura seleccionada bajo una atmósfera inerte (N_2). Las condiciones de tratamiento se enumeran en la tabla 1. Los valores de área superficial BET, área superficial externa (STSA), volumen de poro total, SE y grado de cristalinidad (L_a por Raman) se muestran para el negro de carbono no tratado térmicamente y las muestras 1A-1G, que se corresponden con muestras calentadas a 1000°C (1 hora), 1150°C (1 hora y 2 horas), 1300°C (1 hora), 1400°C (1 hora), 1500°C (1 hora) y 1600°C (1 hora), respectivamente. En general, con temperatura de tratamiento creciente, el área superficial BET (figura 2), el área superficial externa STSA (figura 3), SE (figura 4) y el volumen de poro total (figura 5) disminuyen, mientras que el grado de cristalinidad (L_a por Raman, figura 6) aumenta.

Tabla 1. Propiedades de negro de carbono tratado térmicamente.

	Temperatura de tratamiento térmico ($^\circ\text{C}$)	Tiempo de permanencia (h)	Área superficial BET (m^2/g)	Área superficial externa (m^2/g)	Volumen de poro total (ml/g)	SE (mJ/m^2)	L_a por Raman (Å)
No tratado		-	1546	562	1,69	10,4	20,8
Muestra 1A	1000	1	1504	563	1,60	11,4	21,1
Muestra 1B	1150	1	1409	558	1,52	11,7	22,1
Muestra 1C	1150	2	1376	573	1,51	10,7	22,4
Muestra 1D	1300	1	1050	561	1,35	9,1	26,3
Muestra 1E	1400	1	875	550	1,24	8,5	29,6
Muestra 1F	1500	1	682	524	1,14	8,3	31,6
Muestra	1600	1	534	481	1,03	7,0	33,3

	Temperatura de tratamiento térmico (°C)	Tiempo de permanencia (h)	Área superficial BET (m ² /g)	Área superficial externa (m ² /g)	Volumen de poro total (ml/g)	SE (mJ/m ²)	La por Raman (Å)
1G							

Los gráficos que incluyen valores para las muestras 1A, 1B, 1D, 1E, 1F y 1G, así como el negro de carbono no tratado térmicamente, se muestran en las figuras 2-6. Tal como se observa en la figura 2, el área superficial BET disminuye desde 1504 m²/g a 1000°C (muestra 1A) hasta 534 m²/g a 1600°C (muestra 1G), apareciendo una disminución relativamente fuerte entre 1150°C (muestra 1B) y 1300°C (muestra 1D). Tal como se observa en la figura 3, el STSA (área superficial externa) generalmente disminuye a medida que aumenta la temperatura de tratamiento térmico, con un valor de 563 m²/g a 1000°C (muestra 1A) y un valor de 481 m²/g a 1600°C (muestra 1G), apareciendo una disminución relativamente fuerte entre 1300°C (muestra 1D) y 1400°C (muestra 1E). La figura 4 muestra una disminución en el volumen de poro de desde 1,60 ml/g a 1000°C (muestra 1A) hasta 1,03 ml/g a 1600°C (muestra 1G). La figura 5 muestra una disminución en SE de desde 11,7 mJ/m² a 1150°C (muestra 1B) hasta 7,0 mJ/m² a 1600°C (muestra 1G). Por tanto, desde una temperatura de tratamiento de 1150°C, y posiblemente inferior, hasta una temperatura de tratamiento de 1600°C, la hidrofobicidad del negro de carbono tratado térmicamente aumenta con un aumento en la temperatura. Tal como se observa en la figura 6, el grado de cristalinidad del negro de carbono tratado térmicamente a 1000°C (21,1 Å) es similar al de negro de carbono no tratado térmicamente (20,8 Å). El valor de L_a aumenta desde 21,1 Å a 1000°C (muestra 1A) hasta 33,3 Å a 1600°C (muestra 1G). Como tal, también se espera que la conductividad del negro de carbono tratado térmicamente aumente a medida que aumenta la temperatura de tratamiento.

A partir de la tabla 1, se observa que las muestras 1D-1G tienen una combinación de propiedades que incluyen un área superficial BET que oscila entre 100 m²/g y 1100 m²/g, una SE de 10 mJ/m² o menos, y un tamaño plano microcristalino por Raman (L_a) que oscila entre 22 Å (o 25 Å) y 50 Å. Se observa que la muestra no tratada térmicamente y las muestras 1A-1C tienen un área superficial BET por encima de 1100 m²/g, una SE por encima de 10 mJ/cm² y un tamaño plano microcristalino por Raman (L_a) menor que las muestras 1D-1G.

Ejemplo 2

Se calentó un negro de carbono comercial, VXC72, disponible de Cabot Corporation, a 1200°C durante un tiempo de permanencia de 2 horas y entonces se calentó a una temperatura final durante un tiempo de permanencia de 3 horas, todo bajo una atmósfera inerte (N₂). Las condiciones de tratamiento se enumeran en la tabla 2. Las muestras 2A-2C corresponden a muestras VXC72 calentadas a una temperatura final de 1200°C, 1400°C y 1600°C, respectivamente. En general, con temperatura final creciente, el área superficial BET (figura 7), el STSA (figura 8) y el volumen de poro total disminuyen, y el grado de cristalinidad (L_a por Raman, figura 9) y la SE (figura 10) aumentan.

Tabla 2. Propiedades de negro de carbono tratado térmicamente (VXC72).

	Temperatura de tratamiento térmico final (°C)	Tiempo de permanencia	Área superficial BET (m ² /g)	Área superficial externa (m ² /g)	Volumen de poro total (ml/g)	L _a por Raman (Å)	SE (mJ/m ²)
VXC72	-	-	240	145	0,51	20,4	13,0
Muestra 2A	1200	5 h a 1200°C	207	144	0,49	24,0	8,9
Muestra 2B	1400	2 h a 1200°C, 3 h a 1400°C	169	142	0,49	28,4	6,3
Muestra 2C	1600	2 h a 1200°C, 3 h a 1600°C	138	135	0,44	34,6	4,9

Los gráficos que incluyen los valores para las muestras 2A, 2B y 2C, así como los no tratados térmicamente VXC72) se muestran en las figuras 7-9. Tal como se observa en la figura 7, el área superficial BET disminuye casi linealmente desde 207 m²/g (muestra 2A) hasta 138 m²/g (muestra 2C). Tal como se observa en la figura 8, el STSA

(área superficial externa) generalmente disminuye a medida que aumenta la temperatura de tratamiento térmico, con un valor de 144 m²/g (muestra 2A) y un valor de 135 m²/g (muestra 2C). Tal como se observa en la figura 9, el valor de L_a aumenta desde 24,0 Å; (muestra 2A) hasta 34,6 Å; (muestra 2C). Como tal, también se espera que la conductividad del negro de carbono tratado térmicamente aumente a medida que aumenta la temperatura de tratamiento final. Tal como se observa en la figura 10, la SE disminuye desde aproximadamente 9 mJ/m² (muestra 2A) hasta aproximadamente 5 mJ/m² (muestra 2C).

A partir de la tabla 2, muestras 2A-2C, cada una calentada a una temperatura en el intervalo de 1200°C a 1600°C, se observa que tienen una combinación de propiedades que incluye un área superficial BET que oscila entre 100 m²/g y 1100 m²/g y un tamaño plano microcristalino por Raman (L_a) que oscila entre 22 Å a 50 Å, y una SE de 9 mJ/m² o menos.

Ejemplos comparativos

Se midieron el área superficial BET, el STSA y el volumen de poro y el grado de cristalinidad de seis negros de carbono no tratados térmicamente, comerciales. Los resultados se enumeran en la tabla 3. Ninguno de los negros de carbono mostrados en la tabla 3 tiene una combinación de propiedades que incluye un área superficial BET que oscila entre 100 m²/g y 1100 m²/g y una SE de 10 mJ/m² o menos.

Tabla 3. Propiedades de negros de carbono no tratados térmicamente, comerciales.

	Fabricante	Área superficial BET (m ² /g)	Área superficial externa (m ² /g)	Volumen de poro total (ml/g)	L_a por Raman (Å)	SE (mJ/m ²)
VXC72	Cabot	240	145	0,51	20,4	13,0
BP700	Cabot	229	157	1,08	17,9	20,4
BP2000	Cabot	1491	585	2,18	21,7	13,4
Printex L6	Degussa	282	128	0,46	20,8	17,8
Lamp Black 101	Degussa	28	19	0,05	19,3	18,9
Ketjenblack EC300J	Akzo Noble	853	553	1,13	23,7	11,8

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra las velocidades de gasificación reducidas que resultan del desprendimiento de hidrógeno para los negros de carbono tratados térmicamente dados a conocer en el presente documento, tal como se analizó mediante mediciones de electrodo de disco rotatorio (RDE). El método de RDE puede usarse para el análisis del desprendimiento de hidrógeno en las superficies de carbono a diversos potenciales y temperaturas. Por ejemplo, pueden usarse las corrientes de desprendimiento de hidrógeno a tensión fija como medida del desprendimiento de hidrógeno y compararse para diversos tipos de carbono en función del área superficial del carbono frente a las condiciones de tratamiento térmico.

Se realizaron mediciones de electrodo de disco rotatorio con un potencióstato BiStat de Princeton Applied Research que controla un control Pine Speed y un rotador de Pine Analytical con interfaz por medio de PC usando el software EC-Lab v10.21. Se usó una célula de vidrio de tres electrodos (Pine Analytical) con un contraelectrodo de cable de platino, electrodo de referencia de calomelanos y electrodo de trabajo de carbono vítreo recubierto con 100 microgramos de las muestras de negro de carbono en investigación.

Los electrodos se prepararon recubriendo electrodos de carbono vítreo pulido con 25 microlitros de tinta de carbono 4 mg/ml preparada añadiendo 20 mg de carbono en disolución de H₂O:IPA de calidad para HPLC (4 ml:1 ml) y sonicando durante 1 minuto. Tras secar (~ 1 min a 25°C), se añadieron 12 microlitros de disolución de Nafion al 0,05% en peso como aglutinante encima del electrodo, y se secó el electrodo bajo nitrógeno durante 1 h a 25°C.

El electrolito usado fue H₂SO₄ 0,5 M purgado con argón durante 20 minutos antes de iniciar el experimento. Se midieron las corrientes de reducción de hidrógeno notificadas en el presente documento a 50°C durante barridos de voltametría cíclica (CV) a 20 mV/s, desde -0,3 hasta -1 V frente a SCE con velocidad de rotación de disco de 3.000 rpm. Se leyeron las corrientes notificadas a -0,65 V frente a SCE (-0,4 V frente a SHE), normalizadas por el peso de negro de carbono, y se midieron una vez que se logró un estado estacionario. Se realizaron ciclos de preformación a 100 mV/s (habitualmente menos de 10) para conseguir un estado estacionario de la corriente de CV.

Las propiedades de las muestras de negro de carbono analizadas se resumen en la tabla 4 a continuación. Las muestras comp. A, comp. B y comp. C son muestras comparativas de negros de carbono de horno que no se han tratado térmicamente. Las muestras A y B se forman calentando térmicamente las muestras comp. A y comp. B, respectivamente, a 1300°C durante 2 h.

5

Tabla 4. Propiedades de muestras de negro de carbono

	Comp. A	A	Comp. B	B	Comp. C
BET-SA (m ² /g)	245	159	1500	1043	1160
STSA (m ² /g)	159	162	482	533	410
SE (mJ/m ²)	20,4	7,2	12,4	9,1	14,3

10

La figura 11 es un gráfico que muestra la corriente de desprendimiento de hidrógeno normalizada en masa (iHE/m, A/g) a -0,4 V y 50°C frente a BET-SA de N₂ (m²/g). En el análisis de negros de carbono de áreas superficiales BET de N₂ comparable, puede observarse que los negros de carbono tratados térmicamente muestran corrientes de desprendimiento de hidrógeno significativamente menores. Por ejemplo, hay una reducción de más de un 50% de la corriente de desprendimiento de hidrógeno cuando se comparan negros de carbono de las muestras A y comp. A. De manera similar, la corriente de desprendimiento de hidrógeno para la muestra B tratada térmicamente es casi el 50% menor que la corriente de desprendimiento de hidrógeno para las muestras comp. B e incluso comp. C, que tienen un área superficial similar a la muestra B pero no se han tratado térmicamente.

15

La figura 12 es un gráfico que muestra la corriente de desprendimiento de hidrógeno normalizada en masa a -0,4 V y 50°C frente al área superficial STSA (m²/g) para las muestras A, B, comp. A y comp. B. A partir de la figura 2 puede observarse que a un área superficial STSA comparable, los negros de carbono tratados térmicamente muestran corrientes de desprendimiento de hidrógeno significativamente menores. Por ejemplo, hay una reducción de más del 50% de la corriente de desprendimiento de hidrógeno cuando se comparan las muestras A y comp. A. De manera similar, la corriente de desprendimiento de hidrógeno para la muestra B tratada térmicamente es casi el 30% menor que la corriente de desprendimiento de hidrógeno para la muestra comp. B, que tiene un valor de STSA similar.

20

25

El uso de los términos “un” y “uno/una” y “el/la” tiene que interpretarse de modo que cubran tanto el singular como el plural, a menos que se indique de otro modo en el presente documento o se contradiga claramente por contexto. Los términos “que comprende”, “que tiene”, “que incluye” y “que contiene” tienen que interpretarse como términos abiertos (es decir, que significan “incluyendo, pero sin limitarse a,”) a menos que se indique de otro modo. Las menciones de intervalos de valores en el presente documento pretenden servir meramente como método abreviado de denominar individualmente cada valor por separado que se encuentre dentro del intervalo, a menos que se indique de otro modo en el presente documento, y cada valor por separado se incorpora a esta memoria descriptiva como si se hubieran mencionado individualmente en el presente documento. Todos los métodos descritos en el presente documento pueden realizarse en cualquier orden adecuado a menos que se indique de otro modo en el presente documento o se contradiga claramente de otro modo por el contexto. El uso de todos y cada uno de los ejemplos, o vocabulario a modo de ejemplo (por ejemplo, “tal como”) proporcionados en el presente documento, pretende meramente aclarar mejor la invención y no plantear una limitación sobre el alcance de la invención a menos que se reivindique de otro modo. El vocabulario en la memoria descriptiva no debe considerarse que indica que ningún elemento no reivindicado es esencial para la práctica de la invención.

30

35

REIVINDICACIONES

1. Un negro de carbono que tiene un área superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET) que oscila entre 100 m²/g a 1100 m²/g, una energía superficial (SE) de 10 mJ/m² o menos y un tamaño plano microcristalino por Raman (L_a) de al menos 22 Å.
- 5 2. El negro de carbono de la reivindicación 1, en el que el negro de carbono tiene un tamaño plano microcristalino por Raman (L_a) de al menos 25 Å.
3. El negro de carbono de la reivindicación 1 o 2, en el que el negro de carbono tiene un tamaño plano microcristalino por Raman (L_a) de 50 Å o menos.
- 10 4. El negro de carbono de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la energía superficial (SE) es de 9 mJ/m² o menos.
5. El negro de carbono de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la energía superficial (SE) es de 6 mJ/m² o menos.
6. El negro de carbono de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la energía superficial (SE) es de 3 mJ/m² o menos.
- 15 7. El negro de carbono de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la energía superficial (SE) oscila entre 1 mJ/m² a 10 mJ/m².
8. El negro de carbono de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el negro de carbono tiene un área superficial de grosor estadístico (STSA) de al menos 100 m²/g.
- 20 9. El negro de carbono de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el negro de carbono tiene un área superficial de grosor estadístico (STSA) de 600 m²/g o menos.
10. El negro de carbono de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el negro de carbono tiene un área superficial de grosor estadístico (STSA) que oscila entre 100 m²/g a 600 m²/g.

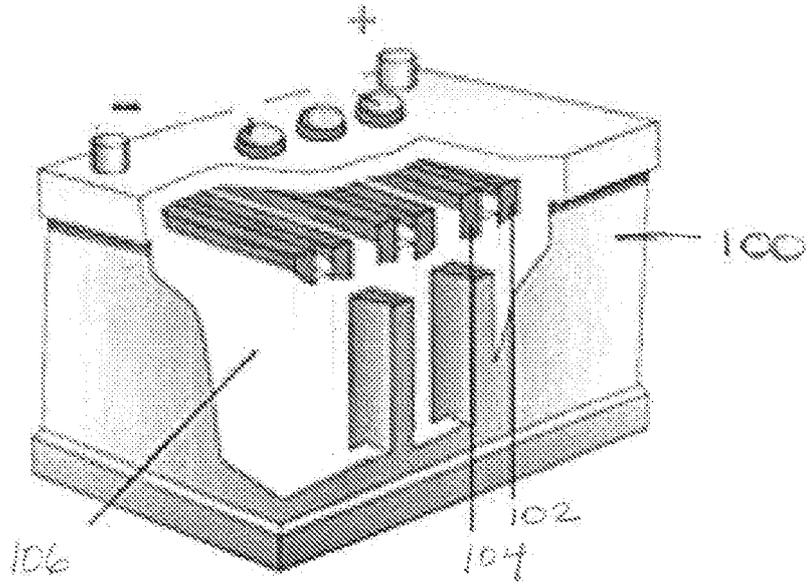


FIG. 1

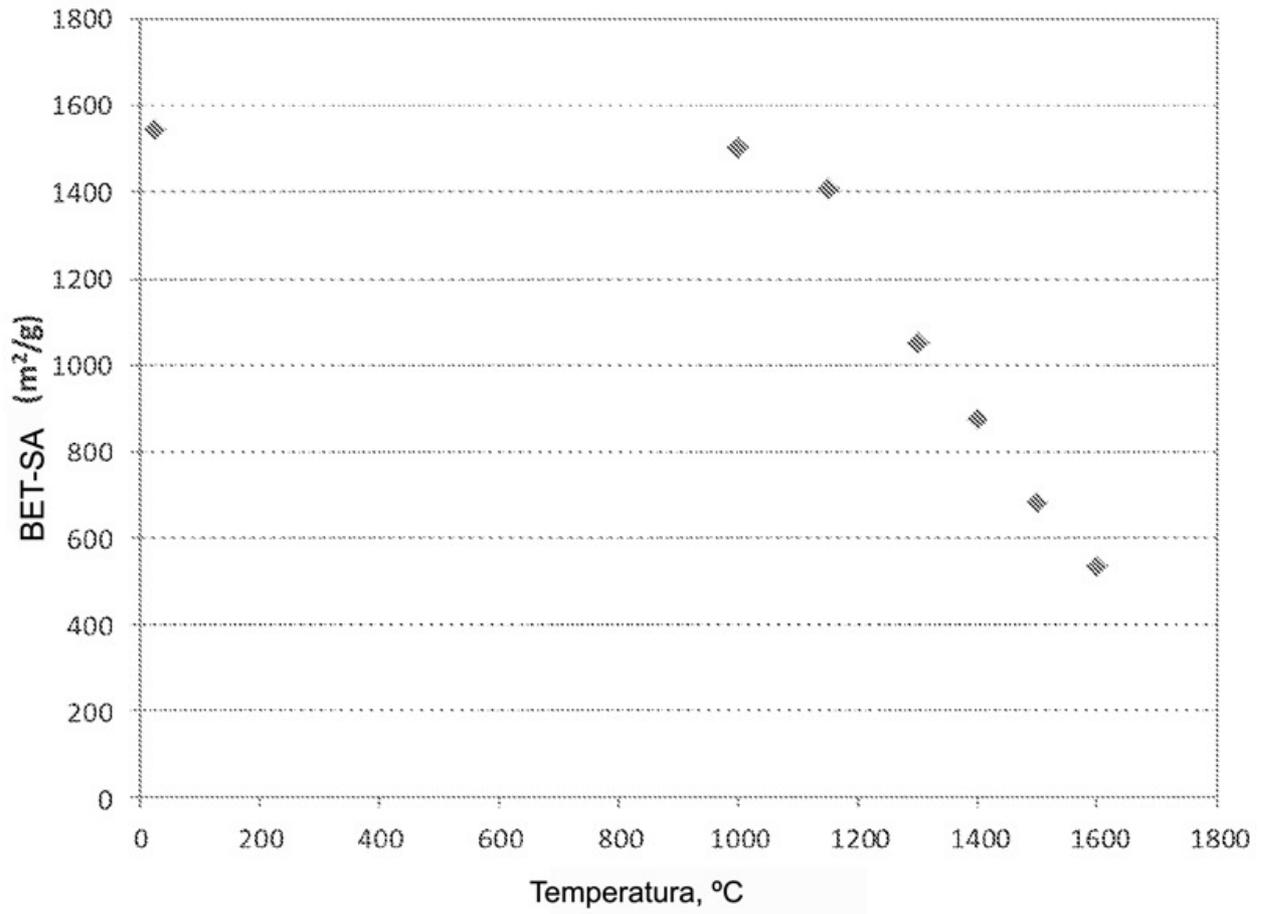


FIG. 2

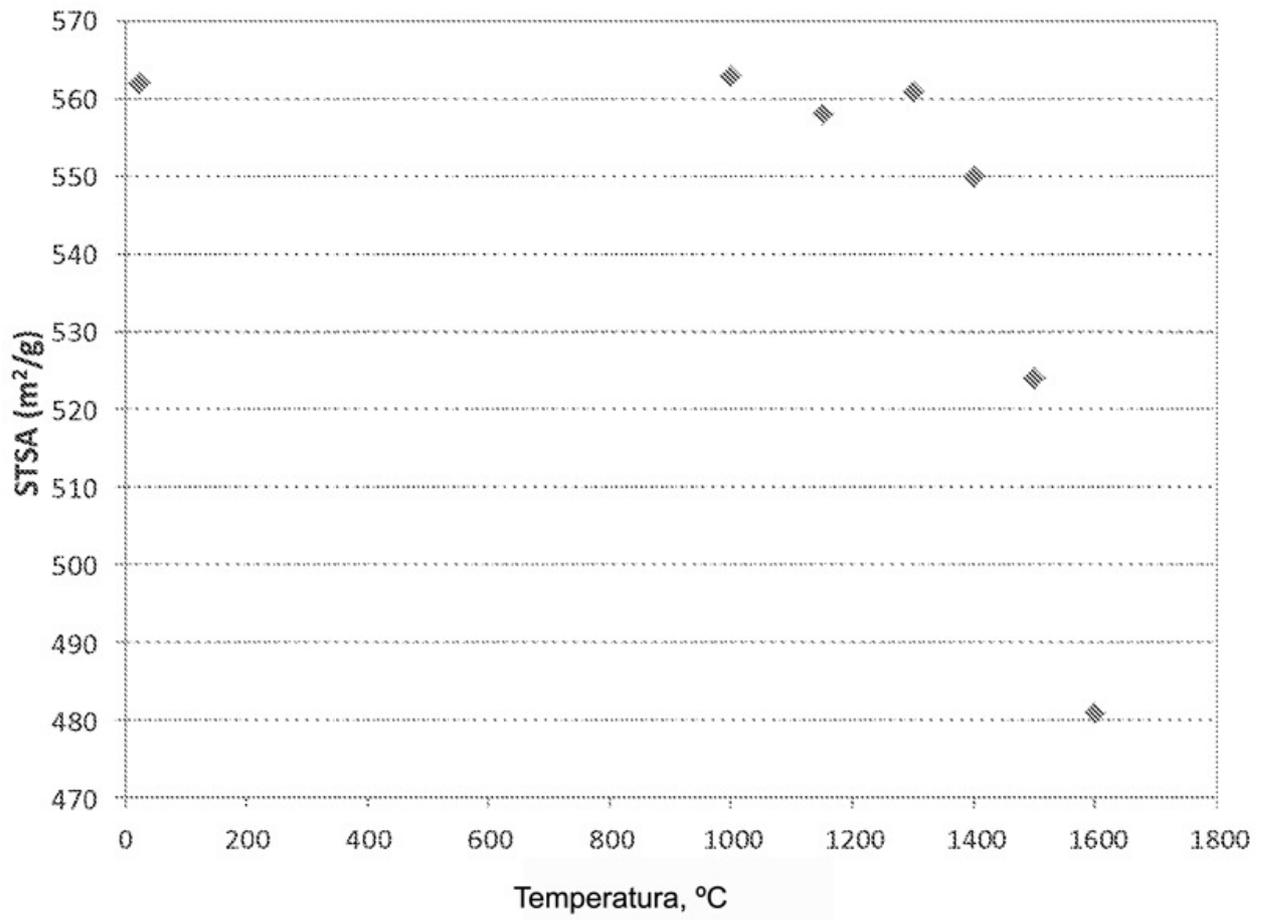


FIG. 3

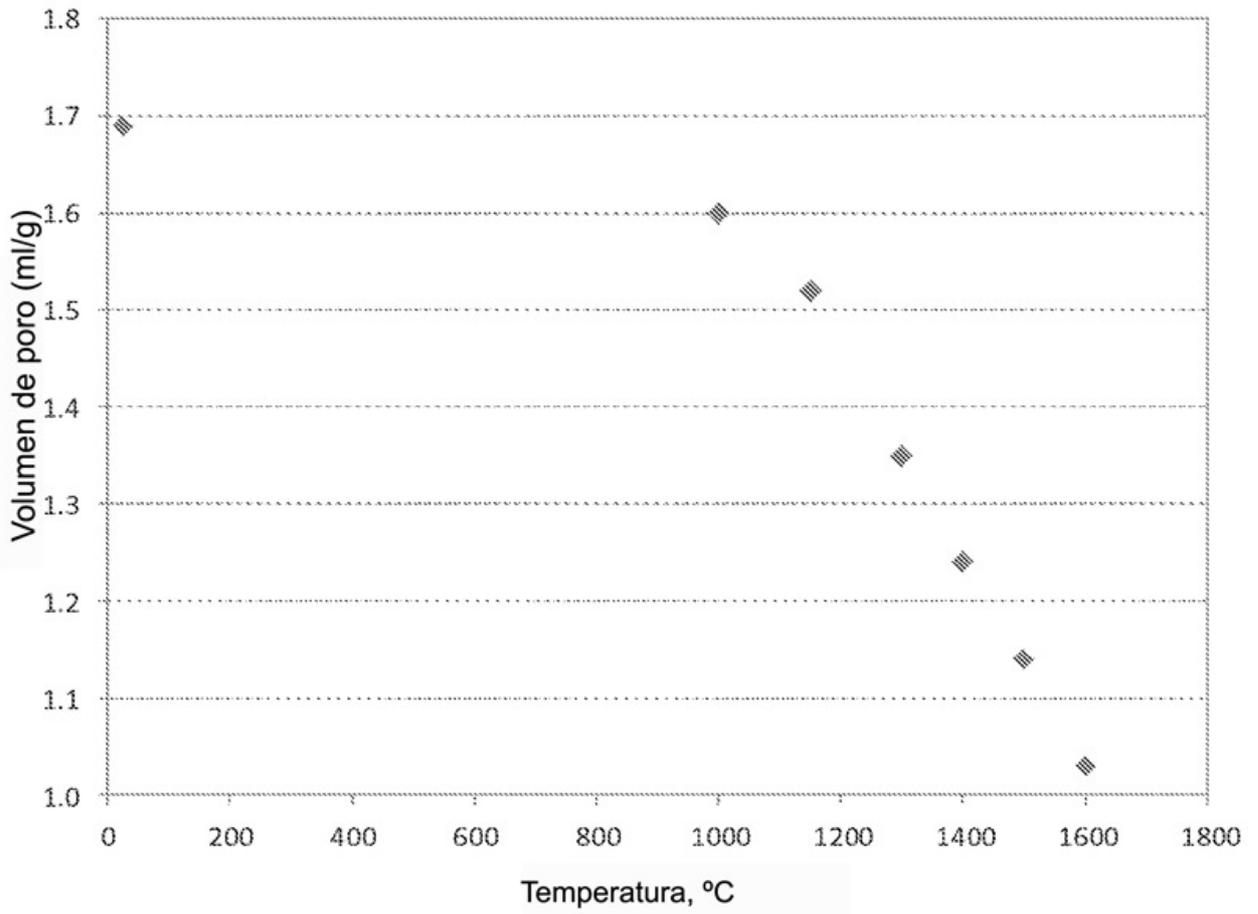


FIG. 4

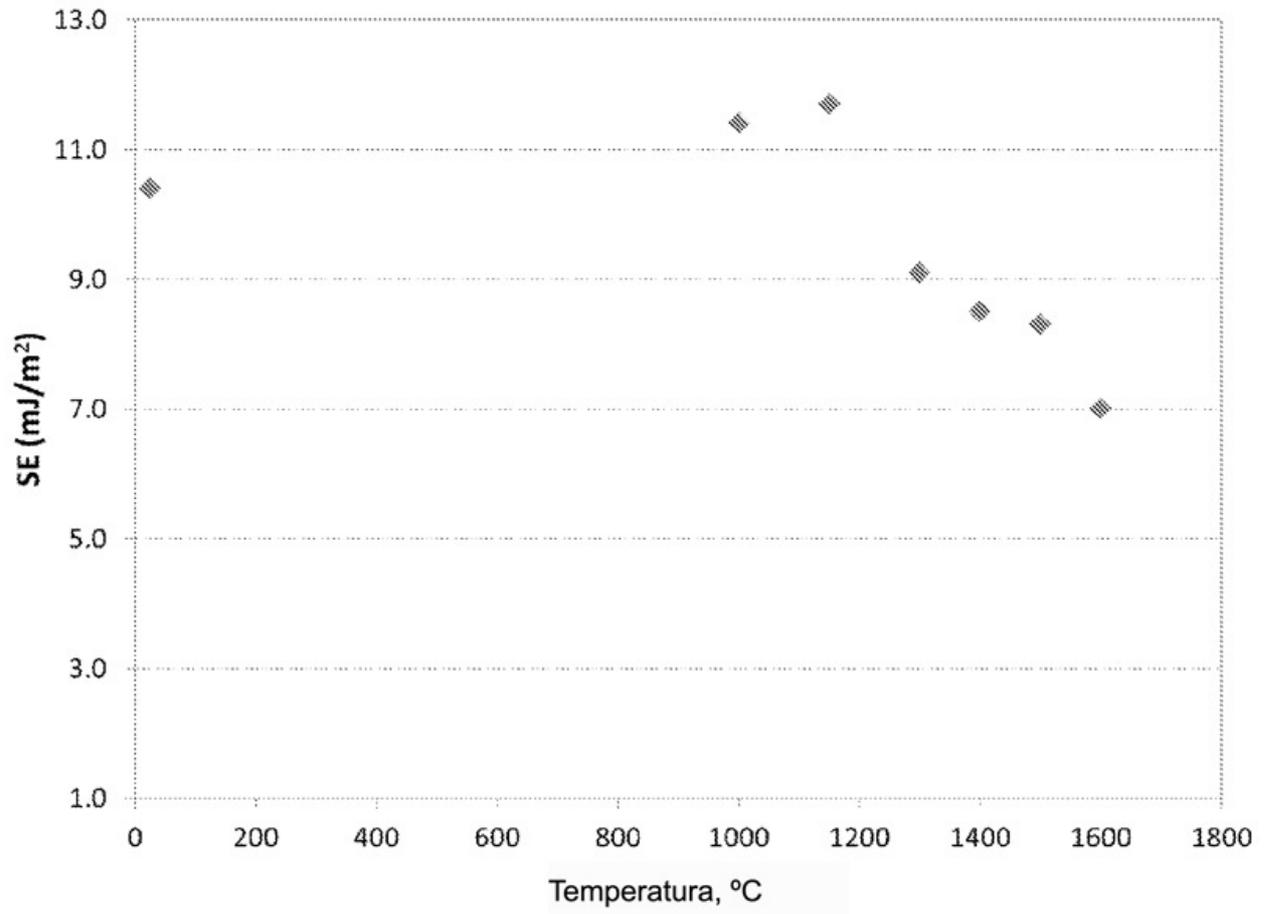


FIG. 5

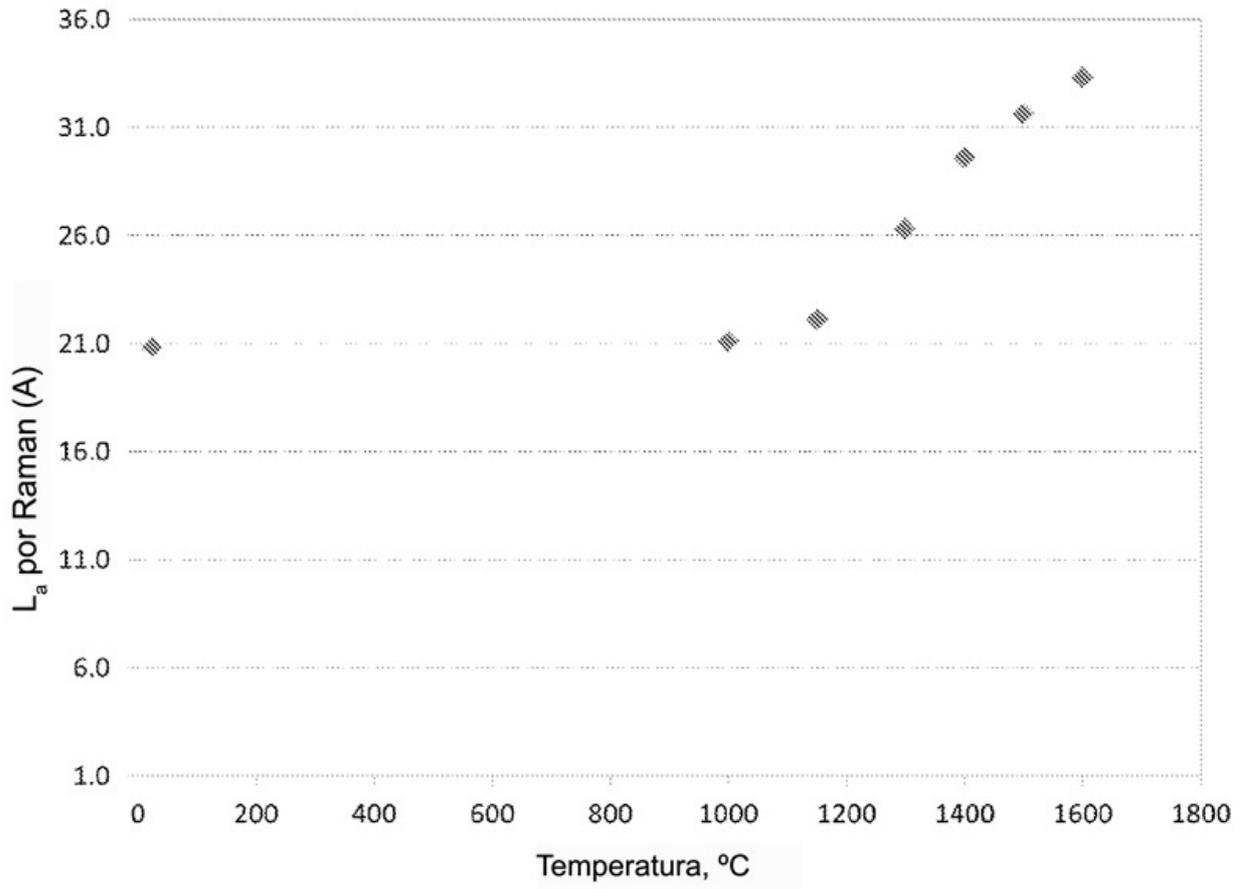


FIG. 6

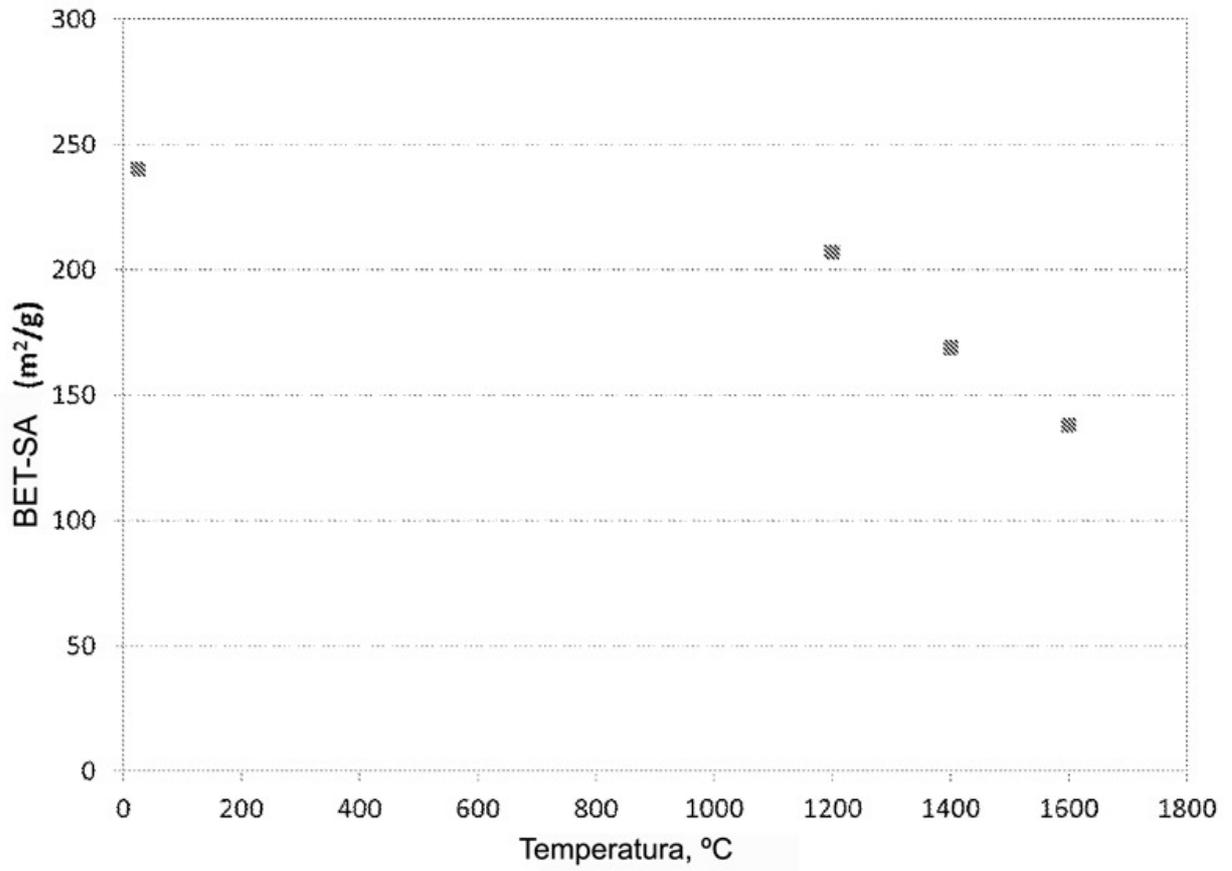


FIG. 7

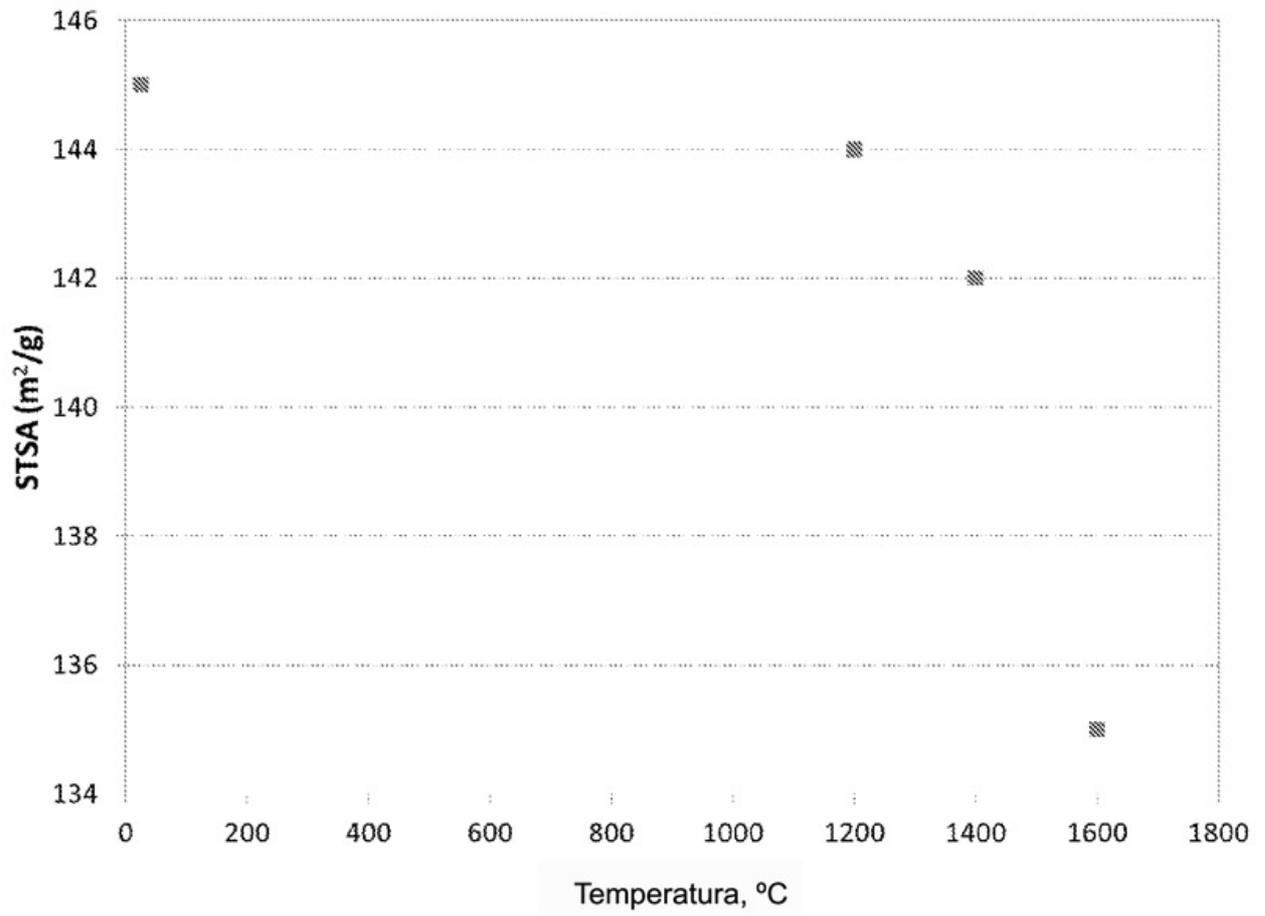


FIG. 8

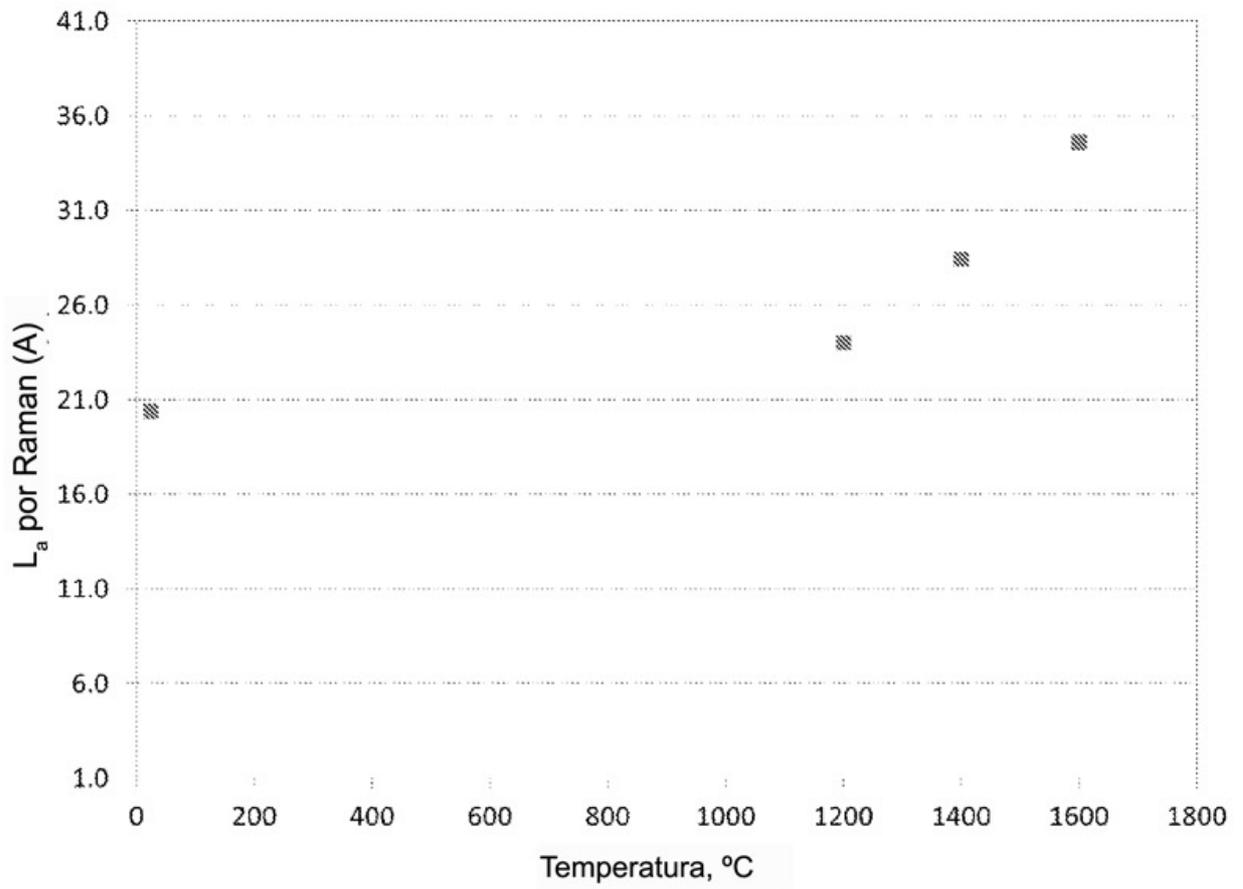


FIG. 9

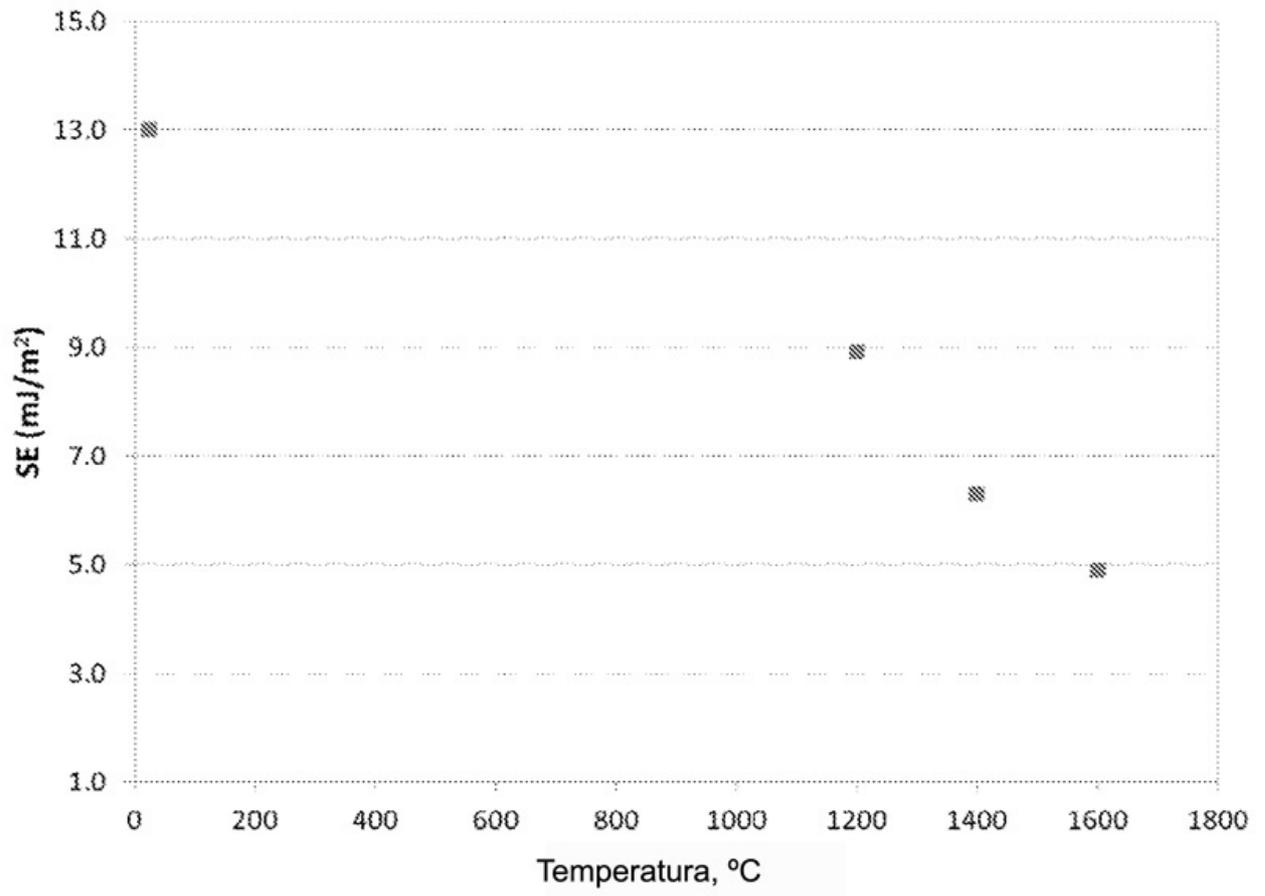


FIG. 10

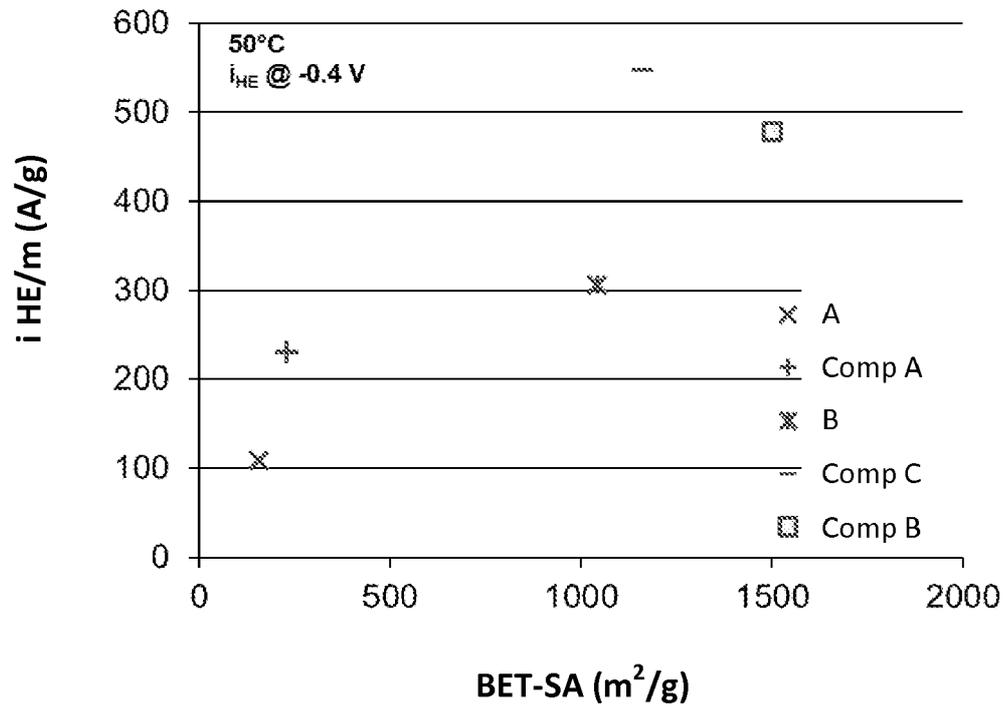


FIG. 11

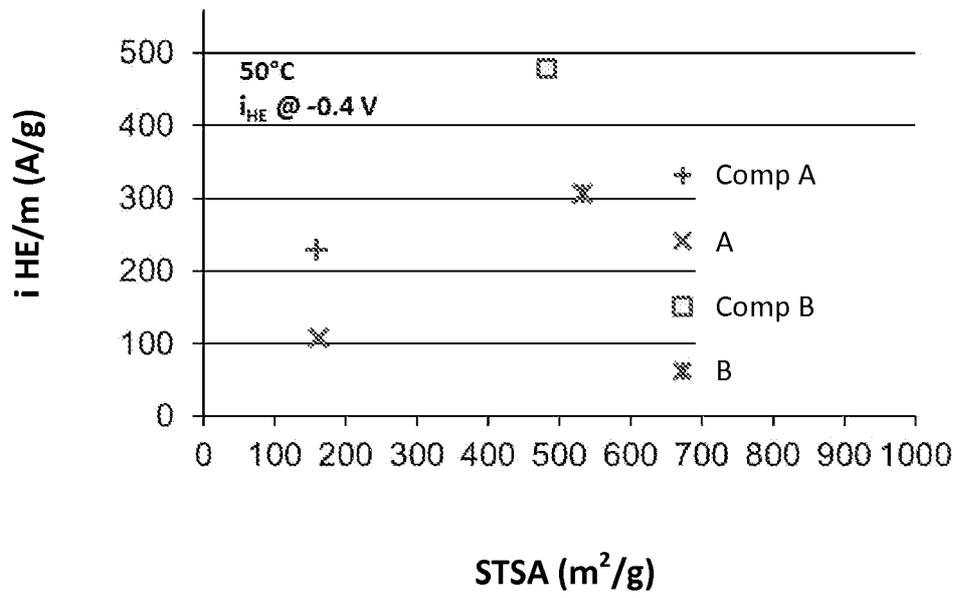


FIG. 12