

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 928 862**

51 Int. Cl.:

C10B 53/02 (2006.01)

C01B 32/05 (2007.01)

H01M 4/583 (2010.01)

C01B 32/00 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.02.2017 PCT/IB2017/050591**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.09.2017 WO17153855**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2017 E 17713070 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.08.2022 EP 3430105**

54 Título: **Materiales de ánodo de carbogel y método para su preparación**

30 Prioridad:

09.03.2016 PL 41643816

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

23.11.2022

73 Titular/es:

**UNIWERSYTET JAGIELLONSKI (100.0%)
ul. Golebia 24
31-007 Krakow, PL**

72 Inventor/es:

**BAKIERSKA, MONIKA;
MOLEND, MARCIN;
CHOJNACKA, AGNIESZKA y
SWIETOSLAWSKI, MICHAL**

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 928 862 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

Materiales de ánodo de carbogel y método para su preparación

- 5 La invención se refiere a materiales de ánodo de carbogel con estructura, morfología y propiedades electroquímicas controladas, a un método para la preparación de tales materiales y a su uso.

10 Los aerogeles de carbono se conocen desde aproximadamente 25 años, y por primera vez, han sido obtenidos por el científico estadounidense Richard W. Pekala *et al.* en el Laboratorio Nacional Lawrence Livermore [1]. Muy a menudo, los aerogeles de carbono se sintetizan como resultado de la policondensación de resorcina y formaldehído, que, al formar un polímero termoendurecible curado, puede someterse a carbonificación en una atmósfera de gas inerte, lo que conduce a un material de carbono. La adición de formaldehído a la resorcina se produce en presencia de iones de hidróxido, con la formación de 2,4-dimetoxi-1,3-dihidroxibenceno. Las moléculas que se forman se someten a una polimerización gradual, lo que conduce a la formación de oligómeros de resorcina-formaldehído (RF).
15 Como resultado de la condensación y el crecimiento de estos oligómeros de RF, se forma un sol, que posteriormente se transforma en un gel, formando una red polimérica tridimensional [2]. Para conservar su estructura porosa, los geles orgánicos obtenidos se secan (después de un intercambio de disolvente previo) en condiciones supercríticas, la mayoría de las veces usando CO₂ [3,4]. Además, en la bibliografía se conocen métodos clásicos para el secado de geles a una temperatura elevada y a presión atmosférica [5,6].

20 En la actualidad, la principal fuente de aerogeles de carbono son los aerogeles de resorcina-formaldehído [6-9]. Sin embargo, una porción de la resorcina usada para la síntesis de aerogeles de RF puede reemplazarse por cresoles [10]. Los posibles precursores de aerogeles orgánicos también pueden incluir: melamina, isocianato, poli(cloruro de vinilo), fenol y furfural, así como 2,3-dideciloantraceno [11]. También se conoce la preparación de aerogeles a partir de polímeros naturales [12-18].

30 BAKIERSKA M *et al* "Functional Starch Based Carbon Aerogels for Energy Applications" *PROCEDIA ENGINEERING* 2014 vol. 98 dan a conocer un método para producir aerogeles de carbono a base de almidón en el que los diferentes tipos de almidones con una razón de dilución apropiada se dispersaron en agua y se agitaron mientras se mantenía la temperatura de gelatinización adecuada para cada tipo de almidón para llevar a cabo una policondensación, luego se llevó a cabo un intercambio de disolvente con etanol sumergiendo los geles acuosos durante pocos días directamente en etanol para reemplazar el agua atrapada dentro de los poros y se secaron los alcogeles formados y se sometieron a pirólisis con un flujo constante de argón a 600°C.

35 La publicación WO2007104798 da a conocer un material carbonoso derivado de un polisacárido mediante carbonización. El polisacárido es preferiblemente un almidón. El material carbonoso tiene mesoporosidad y es útil como soporte catalítico sólido.

40 La publicación US2007160909 da a conocer un material de carbono de electrodo negativo para una batería secundaria de iones de litio fabricado calcinando una porción de almidón de arroz obtenida retirando el pericarpio y la testa de arroz sin pulir y un método para fabricar el mismo. La porción de almidón de arroz es preferiblemente salvado cilíndrico de grado medio o salvado cilíndrico de alto grado obtenido cada uno cuando se pule el arroz sin pulir. El material de carbono de electrodo negativo anterior tiene preferiblemente un pico relativamente ancho en 2-theta de 40 a 50° y un pico agudo en 2-theta de 42 a 44° en su difracción de rayos X de polvo (CuK alfa). Según la
45 presente invención, puede fabricarse un material de carbono de electrodo negativo para una batería secundaria de iones de litio que tiene la misma calidad que el producto de la técnica anterior a bajo coste haciendo un uso eficaz de salvado cilíndrico de grado medio o salvado cilíndrico de alto grado de arroz.

50 WANG FANG *ET AL*: "A dual pore carbon aerogel based air cathode for a highly rechargeable lithium air battery", *JOURNAL OF POWER SOURCES*, ELSEVIER SA, CH, vol. 272 dan a conocer otro carbogel de resorcina-formaldehído.

55 Las propiedades particulares de los aerogeles de carbono: propiedades de textura, térmicas, eléctricas y otras abren una serie de posibles usos para ellos [11]. Los productos que pueden obtenerse basados en carbogeles incluyen: portadores de catalizadores, adsorbentes, aislamientos térmicos, agentes de refuerzo para plásticos orgánicos o caucho sintético, pigmentos para tintas, unidades de almacenamiento de energía, materiales de electrodo y electrónicos, separadores de gas, portadores para antiadhesivos y membranas.

60 El objetivo de la invención es obtener carbogeles con propiedades eléctricas mejoradas, particularmente deseadas en el caso de materiales de ánodo, especialmente aquellos destinados a la fabricación de celdas de iones de litio. Es particularmente deseable la obtención de carbogeles con una alta conductancia eléctrica (preferiblemente de al menos 0,5 S/cm) y muy buenas propiedades electroquímicas (preferiblemente que presenten una capacidad en relación con el litio de al menos 350 mAh/g bajo una corriente de descarga de C/2).

65 Además, es deseable proporcionar un método para la preparación de tales carbogeles mejorados, que permitirían eliminar la larga etapa de secado y la generación de un residuo que requiere eliminación, siendo así tal método más

apto para la aplicación industrial.

Sorprendentemente, el problema definido anteriormente se ha resuelto en la presente invención.

La invención se refiere a un método para la preparación de un carbogel a partir de almidón, caracterizado porque una suspensión acuosa que comprende el 1-30% en peso de una composición de almidón preparada a partir de dos tipos de almidón y que consiste en almidón de arroz en la cantidad del 75-100% en peso y otro tipo de almidón en la cantidad de hasta el 25% en peso se somete a policondensación a una temperatura de 50-90°C, luego se lleva a cabo un intercambio de disolvente usando una disolución acuosa de un alcohol o una cetona con una concentración que aumenta desde el 10% hasta el 99,8% en volumen, y luego se somete el alcogel orgánico obtenido a un procedimiento de pirólisis a una temperatura de 300-2000°C, en el que se elimina una etapa de secado después del intercambio de disolvente, lo que permite obtener un carbogel directamente a partir del alcogel de almidón en un procedimiento de una sola etapa.

Preferiblemente, el método se caracteriza porque el segundo tipo de almidón se selecciona del grupo que comprende: almidón de maíz, almidón de patata, almidón de trigo, almidón de tapioca y almidón de sagú.

Preferiblemente, el método se caracteriza porque el alcohol se selecciona del grupo que comprende: etanol, metanol e isopropanol.

Preferiblemente, se usa acetona como la cetona.

Preferiblemente, el intercambio de disolvente se lleva a cabo en varias etapas, usando una disolución acuosa de etanol, metanol, isopropanol o acetona, y aumentando de manera gradual la concentración de la disolución desde el 10% hasta el 99,8%.

Preferiblemente, la pirólisis se lleva a cabo en condiciones inertes, preferiblemente en una atmósfera de gas inerte, lo más preferiblemente argón, nitrógeno o helio.

Preferiblemente, la pirólisis se lleva a cabo a vacío.

En el método según la invención, los carbogeles se obtienen a través de una pirólisis directa de alcogeles orgánicos preparados a partir de almidón de origen natural (almidones de arroz, maíz, patata, trigo, tapioca, sagú y mezclas de los mismos). Los alcogeles orgánicos se obtienen como resultado de la policondensación de una suspensión de una correspondiente composición de almidón en agua y el intercambio de disolvente mientras se mantiene la estructura espacial del sistema.

Sorprendentemente, resultó que el uso de una composición de almidón apropiada, que consistía en almidón de arroz en la cantidad del 75-100% en peso y otro tipo de almidón: almidón de maíz, patata, trigo, tapioca o sagú, en una cantidad total del 0-25% en peso, permitió obtener carbogeles químicamente estables con una morfología, una textura y una estructura jerárquica especiales, y una alta conductancia eléctrica ($\geq 0,5$ S/cm para materiales sometidos a pirólisis a una temperatura de al menos 600°C), y muy buenas propiedades electroquímicas (capacidad en relación con el litio de al menos 350 mAh/g bajo una corriente de descarga de C/2 para materiales sometidos a pirólisis a una temperatura de 700°C).

En el método según la invención, la correspondiente composición de almidón se mezcla con agua en la cantidad del 1-30% en peso para preparar una suspensión que se somete a policondensación a una temperatura elevada de 50-90°C. El hidrogel así obtenido se envejece a temperatura ambiente y, luego, se lleva a cabo el intercambio de disolvente para generar una estructura espacial jerárquica apropiada que garantiza las propiedades morfológicas adecuadas del carbogel que está obteniéndose. El alcogel de almidón así preparado se somete directamente a un procedimiento controlado de pirólisis a una temperatura de 300-2000°C dependiendo de los parámetros deseados del carbogel.

El método según la invención permite eliminar el costoso y largo procedimiento de secado del gel, llevado a cabo habitualmente condiciones supercríticas a una alta temperatura, lo que permite obtener directamente el carbogel a partir de un alcogel de almidón en un procedimiento de una sola etapa.

El procedimiento de policondensación se lleva a cabo en medio acuoso, y las disoluciones de alcoholes o acetona se van regenerando, lo que hace la tecnología segura y respetuosa con el medio ambiente.

Otro objeto de la invención es un carbogel obtenido mediante el método descrito anteriormente que comprende al menos el 92% en peso de carbono y que presenta, a una temperatura de 25°C, una conductancia eléctrica de al menos 0,5 S/cm y una capacidad electroquímica reversible en relación con el litio de al menos 350 mAh/g bajo una corriente de descarga de C/2 en una celda de iones de litio.

Preferiblemente, el carbogel se caracteriza porque presenta una baja rugosidad, vidriosidad, carencia de mesoporos

y una estructura laminar jerárquica ordenada.

Preferiblemente, el carbogel se caracteriza porque tiene una estructura obtenida mediante el método definido anteriormente.

Otro objeto de la invención es el uso del carbogel tal como se describió anteriormente para la preparación de materiales de ánodo, particularmente aquellos destinados a la preparación de celdas de iones de litio.

Los carbogeles según la invención destacan entre otros materiales de carbono actualmente conocidos debido a su baja rugosidad, vidriosidad y carencia de mesoporos, lo que se traduce en empaquetamientos tridimensionales (volumétricos) de mayor densidad, induciendo a su vez un aumento en las capacidades volumétricas y gravimétricas del material de ánodo. El contenido mínimo de carbono C en la estructura de carbogel es del 92% en peso. Una microporosidad definida y repetible, característica de estos materiales de carbogel, facilita la formación de una capa de SEI (interfase de electrolito sólido), y como consecuencia, disminuye la energía de activación del proceso de intercalación de iones de litio en el sistema. Además, los materiales de ánodo preparados según el método presentan una estructura laminar jerárquica ordenada, lo que se traduce en buenas propiedades mecánicas. La figura 1 muestra la microestructura del carbogel según la invención, obtenida mediante el método según la invención.

La composición dada a conocer del precursor de alcogel y el procedimiento descrito para la preparación del carbogel permiten obtener un carbogel con propiedades deseables en el caso de materiales de ánodo para celdas de iones de litio. Además, el método según la invención permite la funcionalización de los materiales obtenidos dependiendo de los requisitos de su aplicación (posibilidad de afectar al desarrollo de la superficie del material, grado de grafitización, su conductancia eléctrica y parámetros electroquímicos). El método según la invención permite eliminar el costoso y largo procedimiento de secado, que se lleva a cabo particularmente en condiciones supercríticas.

El método según la invención puede hallar una aplicación en la obtención de materiales de ánodo para baterías de iones de litio. En celdas de iones de litio convencionales, como materiales de ánodo se usan materiales de carbono (una capacidad en relación con el litio de 200-350 mAh/g) basados en recursos no renovables (carbóns fósiles). Por otro lado, los materiales de ánodo de carbogel según la invención se caracterizan por parámetros optimizados de funcionamiento en la celda (una mayor capacidad, un mejor rendimiento bajo mayores cargas de corriente, una estabilidad química aumentada hacia el electrolito), y su aplicación en baterías de iones de Li comerciales no requiere cambios en la tecnología de fabricación de las celdas, lo que hace la implementación de la invención significativamente más fácil y menos costosa. Además, los carbogeles según la invención pueden usarse como aditivos conductores para materiales de electrodo en baterías de iones de litio y otros sistemas para el almacenamiento y procesamiento de energía, así como catalizadores o portadores de catalizadores.

La invención se presenta con más detalle en las realizaciones descritas a continuación.

Ejemplo 1

Para obtener 5 g de un carbogel a partir de almidón de patata, se pesaron 25 g de almidón de patata (Sigma Aldrich). Luego, se prepararon 250 g de una suspensión de almidón de patata en una proporción del 10% en peso de almidón – el 90% en peso de agua destilada, y se colocó la suspensión en un baño de agua y se calentó hasta 75°C. Después de 30 min desde la policondensación de almidón, se retiró el producto obtenido del baño de agua y se envejeció durante 24 h. Luego, se vertió la muestra sobre una disolución de etanol (POCH) al 96% y se dejó durante otras 24 h sellada herméticamente. Después de 6 días, se repitió el intercambio de disolvente. Después de los siguientes 6 días desde el último intercambio de la disolución de alcohol, se sometió el alcogel obtenido a pirólisis a una temperatura de 700°C bajo una atmósfera de argón (99,999%) durante 6 horas.

El carbogel obtenido se caracterizó por una conductancia eléctrica de 0,83 S/cm a una temperatura de 25°C y una energía de activación de conductancia eléctrica de $E_a=0,007$ eV. Las pruebas electroquímicas mostraron que el material obtenido se caracteriza por una capacidad gravimétrica, después de 40 ciclos bajo una carga de corriente de C/2, que ascendió a 136 mAh/g.

Ejemplo 2

Para obtener 5 g de un carbogel a partir de almidón de arroz, se pesaron 25 g de almidón de arroz (Sigma Aldrich). Luego, se prepararon 250 g de una suspensión de almidón de arroz en una proporción del 10% en peso de almidón – el 90% en peso de agua destilada, y se colocó la suspensión en un baño de agua y se calentó hasta 75°C. Después de 30 min desde la policondensación de almidón, se retiró el producto obtenido del baño de agua y se envejeció durante 24 h. Luego, se vertió la muestra sobre una disolución de etanol (POCH) al 96% y se dejó durante otras 24 h sellada herméticamente. Después de 6 días, se repitió el intercambio de disolvente. Después de los siguientes 6 días desde el último intercambio de la disolución de alcohol, se sometió el alcogel obtenido a pirólisis a una temperatura de 700°C bajo una atmósfera de argón (99,999%) durante 6 horas.

El carbogel obtenido se caracterizó por una conductancia eléctrica de 0,46 S/cm a una temperatura de 25°C y una energía de activación de conductancia eléctrica de $E_a=0,017$ eV. Las pruebas electroquímicas mostraron que el material obtenido se caracteriza por una alta capacidad gravimétrica, después de 40 ciclos bajo una carga de corriente de C/2, que ascendió a 315 mAh/g.

Ejemplo 3

Para obtener 5 g de un carbogel a partir de almidón de maíz, se pesaron 25 g de almidón de maíz (Sigma Aldrich). Luego, se prepararon 167 g de una suspensión de almidón de maíz en una proporción del 15% en peso de almidón – el 85% en peso de agua destilada, y se colocó la suspensión en un baño de agua y se calentó hasta 75°C. Después de 30 min desde la policondensación de almidón, se retiró el producto obtenido del baño de agua y se envejeció durante 24 h. Luego, se vertió la muestra sobre una disolución de etanol (POCh) al 96% y se dejó durante otras 24 h sellada herméticamente. Después de 6 días, se repitió el intercambio de disolvente. Después de los siguientes 6 días desde el último intercambio de la disolución de alcohol, se sometió el alcogel obtenido a pirólisis a una temperatura de 700°C bajo una atmósfera de argón (99,999%) durante 6 horas.

El carbogel obtenido se caracterizó por una conductancia eléctrica de 0,75 S/cm a una temperatura de 25°C y una energía de activación de conductancia eléctrica de $E_a=0,037$ eV. Las pruebas electroquímicas mostraron que el material obtenido se caracteriza por una capacidad gravimétrica, después de 40 ciclos bajo una carga de corriente, que ascendió a 171 mAh/g.

Ejemplo 4

Para obtener 5 g de carbogel a partir de almidón de arroz y maíz, se pesaron 22,5 g de almidón de arroz y 2,5 g de almidón de maíz (Sigma Aldrich) y se mezclaron entre sí. Luego, se prepararon 250 g de una suspensión mixta de almidón en una proporción del 10% en peso de la mezcla de almidón – el 90% en peso de agua destilada, y se colocó la suspensión en un baño de agua y se calentó hasta 75°C. Después de 30 min desde la policondensación de almidón, se retiró el producto obtenido del baño de agua y se envejeció durante 24 h. Luego, se vertió la muestra sobre una disolución de etanol (POCh) al 96% y se dejó durante otras 24 h sellada herméticamente. Después de 6 días, se repitió el intercambio de disolvente. Después de los siguientes 6 días desde el último intercambio de la disolución de alcohol, se sometió el alcogel obtenido a pirólisis a una temperatura de 700°C bajo una atmósfera de argón (99,999%) durante 6 horas.

El carbogel obtenido se caracterizó por una conductancia eléctrica de 0,51 S/cm a una temperatura de 25°C y una energía de activación de conductancia eléctrica de $E_a=0,015$ eV. Las pruebas electroquímicas mostraron que el material obtenido se caracteriza por una alta capacidad gravimétrica, después de 40 ciclos bajo una carga de corriente de C/2, que ascendió a 353 mAh/g.

Bibliografía

- [1] R. W. Pekala, patente estadounidense 4873218, 1989
- [2] R. W. Pekala, Journal of Materials Science 24 (1989) 3221-3227
- [3] C.A. García-González, M.C. Camino-Rey, M. Alnaief, C. Zetzl, I. Smirnova, Journal of Supercritical Fluids 66 (2012) 297- 306
- [4] C. Liang, G. Sha, S. Guo, Journal of Non-Crystalline Solids 271 (2000) 167-170
- [5] X. Chang, D. Chen, X. Jiao, Polymer 51 (2010) 3801-3807
- [6] X. Wu, D. Wu, R. Fu, W. Zeng, Dyes and Pigments 95 (2012) 689-694
- [7] N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J.N. Rouzaud, F. Beéguin, J.P. Pirard, Carbon 43 (2005) 2481-2494
- [8] A. Halama, B. Szubzda, G. Pasciak, Electrochimica Acta 55 (2010) 7501-7505
- [9] C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hódar, Carbon 43 (2005) 455-465
- [10] Y. Zhu, H. Hu, W.C. Li, X. Zhang, Journal of Power Sources 162 (2006) 738-742
- [11] K. Brodzik, M. Stolarski, J. Walendziewski, Wiadomosci Chemiczne 58, 7-8 (2004) 637-660
- [12] X. Zeng, D. Wu, R. Fu, H. Lai, J. Fu, Electrochimica Acta 53 (2008) 5711-5715

- [13] C.A. García-González, M. Alnaief, I. Smirnova, Carbohydrate Polymers 86 (2011) 1425-1438
- [14] C.A. García-González, J.J. Uy, M. Alnaief, I. Smirnova, Carbohydrate Polymers 88 (2012) 1378-1386
- 5 [15] L. Wang, C. Schutz, G. Salazar-Alvarez, M.-M. Titirici, RSC Advances, 4 (2014) 17549-17554
- [16] M. Bakierska, M. Molenda, D. Majda, R. Dziembaj, Procedia Engineering, 98 (2014) 14-19
- 10 [17] V. Budarin et al., patente WO 2007/104798 A2, 2007
- [18] R. J. White, V. Budarin, R. Luque, J.H. Clark, D.J. Macquarrie, Chemical Society Reviews, 38 (2009) 3401-3418

REIVINDICACIONES

1. Método para la preparación de un carbogel a partir de almidón, caracterizado porque una suspensión acuosa que comprende el 1-30% en peso de una composición de almidón preparada a partir de dos tipos de almidón y que consiste en almidón de arroz en la cantidad del 75-100% en peso y otro tipo de almidón en la cantidad de hasta el 25% en peso se somete a policondensación a una temperatura de 50-90°C, luego se lleva a cabo un intercambio de disolvente usando una disolución acuosa de un alcohol o una cetona con una concentración que aumenta desde el 10% hasta el 99,8% y luego se somete el alcogel orgánico obtenido a un procedimiento de pirólisis a una temperatura de 300-2000°C, en el que se elimina una etapa de secado después del intercambio de disolvente, lo que permite obtener un carbogel directamente a partir del alcogel de almidón en un procedimiento de una sola etapa.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el segundo tipo de almidón se selecciona del grupo que comprende: almidón de maíz, almidón de patata, almidón de trigo, almidón de tapioca y almidón de sagú.
3. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol se selecciona del grupo que comprende: etanol, metanol e isopropanol.
4. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque se usa acetona como la cetona.
5. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la pirólisis se lleva a cabo en condiciones inertes.
6. Método según la reivindicación 5, caracterizado porque la pirólisis se lleva a cabo en una atmósfera de gas inerte, preferiblemente seleccionado del grupo que incluye: argón, nitrógeno y helio.
7. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la pirólisis se lleva a cabo a vacío.
8. Carbogel obtenido mediante el método descrito en las reivindicaciones 1 a 7, que comprende al menos el 92% en peso de carbono y que presenta, a una temperatura de 25°C, una conductancia eléctrica de al menos 0,5 S/cm y una capacidad electroquímica reversible en relación con el litio de al menos 350 mAh/g bajo una corriente de descarga de C/2 en una celda de iones de litio.
9. Carbogel según la reivindicación 8, caracterizado porque presenta una baja rugosidad, vidriosidad, carencia de mesoporos y una estructura laminar jerárquica ordenada.
10. Carbogel según una cualquiera de las reivindicaciones 8-9, caracterizado porque tiene una estructura obtenida mediante el método definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
11. Uso del carbogel según una cualquiera de las reivindicaciones 8-10, para la preparación de materiales de ánodo, particularmente aquellos destinados a la preparación de celdas de iones de litio.

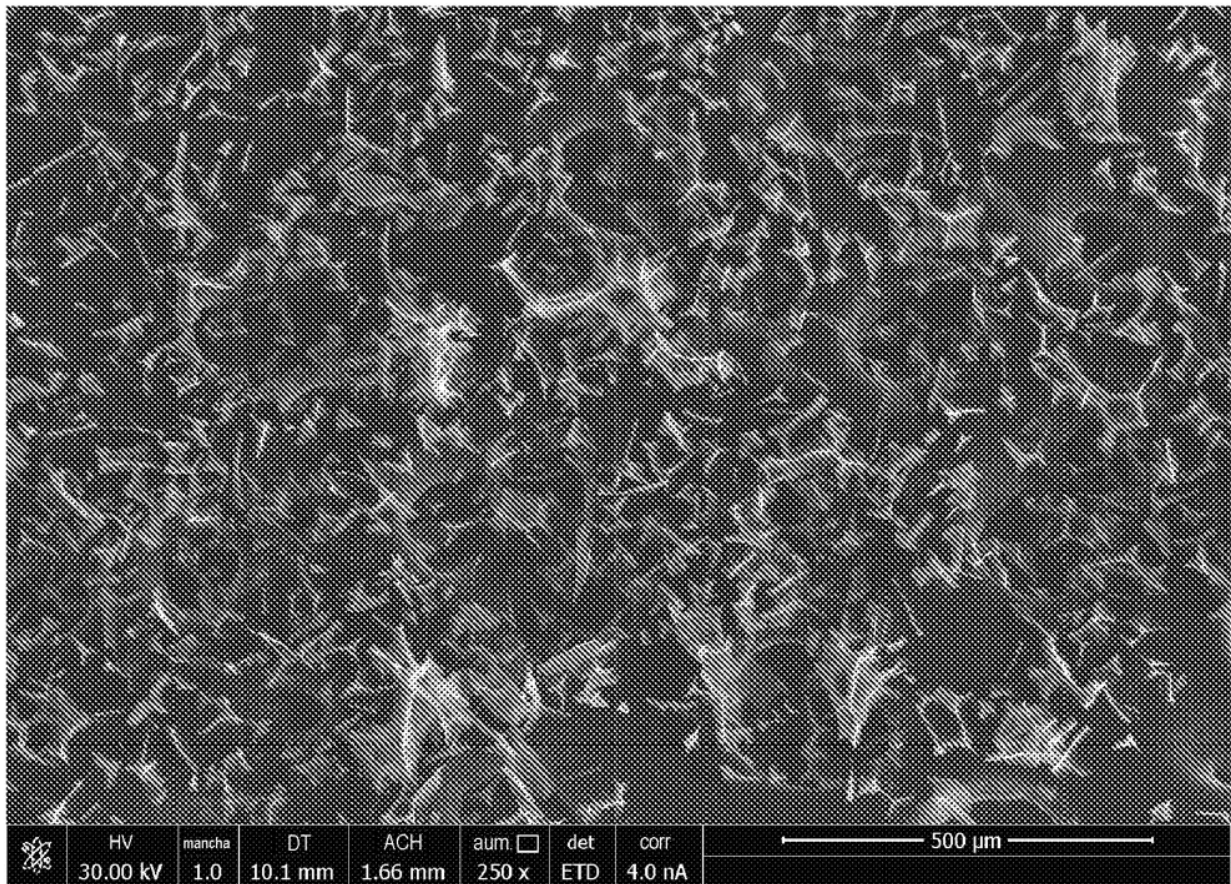


Fig. 1