

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 972 060**

51 Int. Cl.:

<b>H01M 4/36</b>	(2006.01) <b>C01B 17/00</b>	(2006.01)
<b>H01M 4/38</b>	(2006.01) <b>C01B 32/174</b>	(2007.01)
<b>H01M 4/62</b>	(2006.01) <b>H01M 4/58</b>	(2010.01)
<b>H01M 10/052</b>	(2010.01) <b>H01M 4/02</b>	(2006.01)
<b>C01B 17/02</b>	(2006.01)	
<b>C01B 32/168</b>	(2007.01)	
<b>H01M 4/04</b>	(2006.01)	
<b>H01M 4/133</b>	(2010.01)	
<b>H01M 4/1393</b>	(2010.01)	
<b>H01M 4/583</b>	(2010.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.09.2019 PCT/KR2019/011540**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.03.2020 WO20060084**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2019 E 19863294 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2023 EP 3767715**

54 Título: **Material compuesto de azufre-carbono, método de preparación del mismo, electrodo positivo para batería secundaria de litio y batería secundaria de litio que comprende el mismo**

30 Prioridad:

**20.09.2018 KR 20180112639**  
**04.09.2019 KR 20190109637**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.06.2024**

73 Titular/es:

**LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.0%)**  
**Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu**  
**Seoul 07335, KR**

72 Inventor/es:

**KIM, MINSU y**  
**CHO, EUNKYUNG**

74 Agente/Representante:

**BERTRÁN VALLS, Silvia**

ES 2 972 060 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

- 5 Material compuesto de azufre-carbono, método de preparación del mismo, electrodo positivo para batería secundaria de litio y batería secundaria de litio que comprende el mismo

**[Campo técnico]**

- 10 La presente solicitud reivindica el beneficio de las prioridades basadas en la solicitud de patente coreana n.º 10-2018-0112639 presentada el 20 de septiembre de 2018 y la solicitud de patente coreana n.º 10-2019-0109637 presentada el 4 de septiembre de 2019.

- 15 La presente invención se refiere a un material compuesto de azufre-carbono, a un método de preparación del mismo, a un electrodo positivo para una batería secundaria de litio y a una batería secundaria de litio que comprende el mismo.

**[Antecedentes de la técnica]**

- 20 Recientemente, con el rápido desarrollo en el campo de los dispositivos electrónicos y los vehículos eléctricos, está aumentando la demanda de baterías secundarias. En particular, con la tendencia hacia la miniaturización y la reducción del peso de los dispositivos electrónicos portátiles, existe una demanda creciente de baterías secundarias que tengan una alta densidad de energía que pueda hacerles frente.

- 25 Entre las baterías secundarias, una batería de litio-azufre es una batería secundaria que usa compuestos a base de azufre que tienen un enlace azufre-azufre como material activo de electrodo positivo, y usa metales alcalinos tales como litio, materiales a base de carbono en los que se producen la intercalación y desintercalación de iones metálicos tales como los iones de litio, o silicio o estaño, que forman una aleación con el litio, como material activo de electrodo negativo. Específicamente, durante la descarga, que es una reacción de reducción, a medida que se escinde el enlace S-S, disminuye el número de oxidación del azufre, y durante la carga, que es una reacción de oxidación, a medida que aumenta el número de oxidación del azufre, vuelve a formarse el enlace S-S. A través de esta reacción de oxidación-reducción se almacena y genera energía eléctrica.

- 35 En particular, el azufre usado como material activo de electrodo positivo en baterías de litio-azufre tiene una densidad de energía teórica de 1,675 mAh/g y, por tanto, tiene una densidad de energía teórica de aproximadamente cinco veces mayor que el material activo de electrodo positivo usado en baterías secundarias de litio convencionales, lo que permite de ese modo que las baterías expresen alta potencia y alta densidad de energía. Además, puesto que el azufre tiene la ventaja de ser barato y rico en recursos y, por tanto, de fácil disponibilidad y respetuoso con el medio ambiente, el azufre está atrayendo la atención como fuente de energía no sólo para dispositivos electrónicos portátiles sino también para dispositivos medianos y grandes, tales como vehículos eléctricos.

- 45 Sin embargo, puesto que el azufre es un aislante sin conductividad eléctrica, que tiene una conductividad eléctrica de  $5 \times 10^{-30}$  S/cm, el azufre tiene el problema de que es difícil el movimiento de los electrones generados por la reacción electroquímica. Por tanto, el azufre se usa como material compuesto de azufre-carbono complejándolo con un material conductor tal como carbono que puede proporcionar un sitio de reacción electroquímica.

- 50 El material de carbono cuya superficie se modifica mediante un grupo funcional que tiene un grupo hidrófilo tiene una conductividad eléctrica excelente. Por consiguiente, si el material compuesto de azufre-carbono se prepara usando el material de carbono, puede esperarse que mejore la reactividad mediante una transferencia de electrones eficiente.

- 55 Sin embargo, puesto que el grupo funcional hidrófilo del material de carbono tiene escasa afinidad con el azufre que tiene hidrofobicidad, el azufre no se impregna de manera uniforme en el material de carbono y, por tanto, se produce un problema de escasas características de reactividad y de vida útil de la batería.

El documento US 2014/287306 A1 divulga un material compuesto de azufre-carbono que comprende un material de carbono poroso y azufre depositado dentro y sobre una superficie del material de carbono poroso.

- 60 **[Documento de la técnica anterior]**

**[Documento de patentes]**

Publicación de patente coreana n.º 10-2014-0082994

65

**[Divulgación]**

**[Problema técnico]**

Para resolver los problemas anteriores, los inventores de la presente invención han preparado un material compuesto de azufre-carbono complejando azufre con un material de carbono poroso del que se eliminó un grupo funcional mediante tratamiento térmico de un material de carbono poroso modificado en superficie con un grupo funcional, y luego han completado la presente invención confirmando que debido a la alta área de superficie específica y volumen de poros del material compuesto de azufre-carbono así preparado, el azufre está soportado de manera uniforme en el interior y sobre la superficie del material de carbono poroso, y cuando se usa como material activo de electrodo positivo, presenta el efecto de características de conductividad eléctrica, efecto de descarga y de vida útil excelentes.

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un material compuesto de azufre-carbono.

Además, otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para preparar el material compuesto de azufre-carbono.

Además, otro objeto de la presente invención es proporcionar un electrodo positivo para una batería secundaria de litio que comprende el material compuesto de azufre-carbono y una batería secundaria de litio que comprende el mismo.

**[Solución técnica]**

Para lograr los objetos anteriores, la presente invención proporciona un material compuesto de azufre-carbono que comprende un material de carbono poroso; y azufre contenido en al menos una parte del interior y sobre la superficie del material de carbono poroso, en el que el material compuesto de azufre-carbono tiene un área de superficie específica de 7 a 15 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poros de 0,1 a 0,3 cm<sup>3</sup>/g.

Además, la presente invención proporciona un método para preparar un material compuesto de azufre-carbono, que comprende las etapas de:

(a) tratar térmicamente el material de carbono poroso modificado en superficie con el grupo funcional para eliminar el grupo funcional; y

(b) complejar el material de carbono poroso del que se han eliminado los grupos funcionales con polvo de azufre para producir un material compuesto de azufre-carbono.

Además, la presente invención proporciona un electrodo positivo para una batería secundaria de litio, que comprende el material compuesto de azufre-carbono de la presente invención descrito anteriormente.

Además, la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo; un electrodo negativo; un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y una disolución de electrolito, en la que el electrodo positivo es el electrodo positivo de la presente invención descrito anteriormente.

**[Efectos ventajosos]**

En el material compuesto de azufre-carbono de la presente invención, puesto que el azufre está soportado de manera uniforme en el interior y sobre la superficie del material de carbono poroso, cuando se usa como material activo de electrodo positivo de una batería secundaria de litio, puede mejorarse la sobretensión de la batería, y pueden mejorarse las características de capacidad de descarga y de vida útil.

Además, el método de preparación del material compuesto de azufre-carbono de la presente invención puede eliminar el grupo funcional del material de carbono poroso modificado en superficie con un grupo funcional y, por tanto, no sólo puede facilitar el soporte de azufre, sino que también puede soportar de manera uniforme azufre en los poros y sobre la superficie del material de carbono poroso.

**[Descripción de los dibujos]**

Las figuras 1 y 2 son fotografías de SEM del material compuesto de azufre-carbono preparado en el ejemplo 1.

Las figuras 3 y 4 son fotografías de SEM del material compuesto de azufre-carbono preparado en el ejemplo 2.

La figura 5 es un gráfico de TGA del material de carbono poroso del ejemplo 1 y del ejemplo comparativo 1.

La figura 6 es un gráfico de TGA del material de carbono poroso del ejemplo 2 y del ejemplo comparativo 2.

La figura 7 es un gráfico de medición mediante Raman del material de carbono poroso del ejemplo 2.

La figura 8 es un gráfico de medición mediante Raman del material de carbono poroso del ejemplo comparativo 2.

5 La figura 9 es un gráfico de medición mediante Raman del material de carbono poroso del ejemplo comparativo 3.

La figura 10 muestra gráficos de conductividad eléctrica de materiales compuestos de azufre-carbono del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1.

10 La figura 11 muestra gráficos de conductividad eléctrica de materiales compuestos de azufre-carbono del ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 2.

La figura 12 muestra gráficos de carga/descarga de cada batería fabricada usando materiales compuestos de azufre-carbono del ejemplo 1 y del ejemplo comparativo 1 como material activo de electrodo positivo.

15 La figura 13 muestra gráficos de carga/descarga de cada batería fabricada usando materiales compuestos de azufre-carbono del ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 2 como material activo de electrodo positivo.

20 La figura 14 muestra gráficos de las características de vida útil medidas en cada batería fabricada usando materiales compuestos de azufre-carbono del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1, como material activo de electrodo positivo.

La figura 15 muestra gráficos de las características de vida útil medidas en cada batería fabricada usando materiales compuestos de azufre-carbono del ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 2, como material activo de electrodo positivo.

25 **[Mejor modo]**

A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle la presente invención.

#### Material compuesto de azufre-carbono

30 La presente invención se refiere a un material compuesto de azufre-carbono que comprende un material de carbono poroso; y azufre contenido en al menos una parte del interior y sobre la superficie del material de carbono poroso, en el que el material compuesto de azufre-carbono tiene un área de superficie específica de 7 a 15 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poros de 0,1 a 0,3 cm<sup>3</sup>/g.

35 El área de superficie específica del material compuesto de azufre-carbono de la presente invención es de 7 a 15 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente de 8 a 15 m<sup>2</sup>/g. Si el área de superficie específica del material compuesto de azufre-carbono es menor de 7 m<sup>2</sup>/g, significa que el azufre está cubriendo la superficie del material de carbono poroso y que el azufre no está soportado de manera uniforme sobre el material de carbono poroso y, por tanto puede reducirse la conductividad eléctrica del material compuesto de azufre-carbono. Si el área de superficie específica del material compuesto de azufre-carbono supera los 20 m<sup>2</sup>/g, significa que el azufre no está soportado de manera apropiada en el interior del material de carbono poroso.

40 Además, el volumen de poros del material compuesto de azufre-carbono de la presente invención es de 0,1 a 0,3 cm<sup>3</sup>/g, preferiblemente de 0,1 a 0,15 cm<sup>3</sup>/g. Si el volumen de poros del material compuesto de azufre-carbono es menor de 0,1 cm<sup>3</sup>/g, significa que el azufre está cubriendo la superficie del material de carbono poroso y que el azufre no está soportado de manera uniforme sobre el material de carbono poroso y, por tanto, puede reducirse la conductividad eléctrica del material compuesto de azufre-carbono. Si el volumen de poros del material compuesto de azufre-carbono supera los 0,3 cm<sup>3</sup>/g, significa que el azufre no está soportado de manera apropiada en el interior del material de carbono poroso.

45 En el material compuesto de azufre-carbono de la presente invención, puede observarse que el azufre está soportado de manera uniforme sobre al menos parte de la superficie y el interior del material de carbono poroso debido al área de superficie específica descrita anteriormente, y que el azufre está soportado de manera uniforme en el interior del material de carbono poroso debido al volumen de poros descrito anteriormente.

50 Por tanto, el material compuesto de azufre-carbono de la presente invención tiene azufre soportado de manera uniforme en al menos una parte del interior y sobre la superficie del material de carbono poroso, mejorando de ese modo la conductividad eléctrica del material compuesto de azufre-carbono, y mejorando las características de funcionamiento, preferiblemente las características de capacidad de descarga y de vida útil de la batería que lo comprende como material activo de electrodo.

60 El área de superficie específica y el volumen de poros del material compuesto de azufre-carbono de la presente invención pueden obtenerse tratando térmicamente el material de carbono poroso modificado en superficie con un grupo funcional hidrófilo para eliminar el grupo funcional y luego permitiendo que el azufre esté soportado.

Es decir, el material de carbono poroso del material compuesto de azufre-carbono de la presente invención es un material de carbono poroso del que se elimina un grupo funcional mediante tratamiento térmico del material de carbono poroso modificado en superficie con un grupo funcional hidrófilo.

5 El material de carbono poroso modificado en superficie con un grupo funcional hidrófilo puede prepararse generalmente tratando el material de carbono poroso con un ácido, y el grupo funcional hidrófilo puede ser un grupo hidroxilo o un grupo carboxilo.

10 El material de carbono poroso modificado en superficie con el grupo funcional hidrófilo puede presentar una conductividad eléctrica excelente debido al grupo funcional hidrófilo. Sin embargo, el grupo funcional hidrófilo del material de carbono poroso no tiene buena afinidad con el azufre, que muestra hidrofobicidad y, por tanto, no soporta de manera uniforme el azufre y también puede reducir significativamente la conductividad eléctrica del material compuesto de azufre-carbono porque el azufre cubre la superficie del material de carbono poroso cuando está soportado azufre. Por tanto, incluso si la conductividad eléctrica del material de carbono poroso modificado en  
15 superficie con el grupo funcional hidrófilo es excelente, puesto que el azufre no está soportado de manera uniforme, cuando el material compuesto de azufre-carbono que comprende el mismo se usa como material activo de electrodo, la batería puede no funcionar normalmente.

20 Por consiguiente, en la presente invención, se usa un material de carbono poroso del que se eliminó el grupo funcional mediante tratamiento térmico del material de carbono poroso modificado en superficie con un grupo funcional hidrófilo. El material compuesto de azufre-carbono de la presente invención que comprende el material de carbono poroso tiene un área de superficie específica y un volumen de poros en el intervalo descrito anteriormente, lo que significa que el azufre está soportado de manera uniforme sobre el material de carbono poroso y, por tanto, puede presentar una conductividad eléctrica excelente.

25 Por tanto, el material de carbono poroso del material compuesto de azufre-carbono de la presente invención, del que se elimina el grupo funcional, puede resolver el problema del soporte no uniforme de azufre generado por el grupo funcional hidrófilo tal como se describió anteriormente y, por tanto, puede proporcionar un material compuesto de azufre-carbono de la presente invención, que tiene una conductividad eléctrica excelente.

30 Por ejemplo, incluso en el caso de que los materiales compuestos de azufre-carbono preparados soportando la misma cantidad de azufre sobre un material de carbono poroso modificado en superficie con un grupo funcional hidrófilo y un material de carbono poroso del que se eliminó el grupo funcional preparado mediante tratamiento térmico, el material de carbono poroso modificado en superficie con el grupo funcional hidrófilo soporta la misma  
35 cantidad de azufre, el material de carbono poroso modificado en superficie con el grupo funcional hidrófilo no soporta azufre de manera uniforme debido al grupo funcional hidrófilo y, por tanto, no hace funcionar la batería normalmente, pero el material de carbono poroso del que se elimina el grupo funcional mediante tratamiento térmico no tiene grupo funcional de modo que el azufre pueda estar soportado de manera uniforme, proporcionando así una conductividad eléctrica excelente y mejorando las características de capacidad de descarga y de vida útil de la batería.

40 Más específicamente, como resultado del analizador termogravimétrico (TGA) del material de carbono poroso del que se elimina el grupo funcional mediante tratamiento térmico, la tasa de pérdida de peso es del 1 % o menos cuando se calienta desde 0 °C hasta 900 °C. Puesto que se llevó a cabo la eliminación del grupo funcional mediante  
45 tratamiento térmico, la pérdida de peso fue muy ligera en el análisis termogravimétrico. Sin embargo, el material de carbono poroso modificado en superficie con el grupo funcional hidrófilo contiene el grupo funcional, lo que da como resultado una pérdida de peso del 2 % o más.

Además, el material de carbono poroso del que se elimina el grupo funcional mediante el tratamiento térmico tiene una razón de picos D/G de 0,8 a 1,5 en la medición mediante Raman. Si la razón es menor de 0,8, significa que se  
50 ha realizado el tratamiento térmico a una alta temperatura de 2000 °C o mayor y, por tanto, se produce la reacción de grafitización debido a la alta temperatura y se produce daño al material de carbono poroso. Si la razón es mayor de 1,5, se reduce considerablemente la conductividad.

55 Como material de carbono poroso que puede usarse en el material compuesto de azufre-carbono de la presente invención, se usa un material de carbono poroso capaz de conferir conductividad al azufre, que es un aislante, y capaz de modificarse en superficie con un grupo funcional hidrófilo.

Específicamente, el material de carbono poroso puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en nanotubos de carbono, grafeno, grafito, carbono amorfo, negro de carbono y carbono activado. Entre estos, los  
60 nanotubos de carbono, el grafito y el negro de carbono son preferibles en cuanto a excelente conductividad eléctrica, área de superficie específica y cantidad de azufre soportada.

Los nanotubos de carbono (CNT) pueden ser nanotubos de carbono de pared única (SWCNT) o nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWCNT). Los nanotubos de carbono tienen preferiblemente un diámetro de 1 a 200 nm, más preferiblemente de 1 a 100 nm y lo más preferiblemente de 1 a 50 nm. Si el diámetro de los nanotubos  
65 de carbono supera los 200 nm, existe el problema de que se reduce el área de superficie específica, reduciéndose

de ese modo el área de reacción con la disolución de electrolito.

El grafito puede ser uno o más de grafito artificial y grafito natural. El grafito natural comprende grafito en escamas, grafito de alta cristalinidad, grafito microcristalino (o criptocristalino; amorfo), y similares, y el grafito artificial comprende grafito primario o electrografito, grafito secundario, fibra de grafito, y similares. La partícula de grafito puede usarse sola en un tipo o en combinación de 2 o más tipos de grafito mencionados anteriormente.

Las partículas de grafito no están particularmente limitadas en sus estructuras cristalinas siempre que puedan intercalar de manera reversible iones de litio durante la carga/descarga. Por ejemplo, las partículas de grafito pueden tener un espaciado interplanar de 0,335 nm o más y menos de 0,337 nm, por ejemplo, 0,335 nm o más y menos de 0,337 nm, medido por difracción de rayos X a ángulos grandes.

Además, el tamaño de las partículas de grafito es preferiblemente igual a o menor que el tamaño de las partículas a base de silicio en cuanto a mezclado uniforme y mejora de la densidad de mezcla. Por ejemplo, el diámetro de partícula promedio de las partículas de grafito puede ser de 20  $\mu\text{m}$  o menos, específicamente, por ejemplo, de 0,1 a 20  $\mu\text{m}$  o menos, más específicamente de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ , de 1 a 10  $\mu\text{m}$  o de 1 a 5  $\mu\text{m}$ .

El negro de carbono puede ser, por ejemplo, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de horno, negro de horno de aceite, carbono de Columbia, negro de canal, negro de lámpara y negro térmico. El tamaño de partícula del negro de carbono no está limitado, pero es preferible un diámetro de partícula promedio de 0,01 a 0,5  $\mu\text{m}$  en cuanto a garantizar un área de reacción con una disolución de electrolito.

El azufre es preferiblemente azufre inorgánico o azufre elemental ( $\text{S}_8$ ).

En el material compuesto de azufre-carbono según la presente invención, se mezclan el material de carbono poroso y el azufre preferiblemente en una razón en peso de 1:1 a 1:9. Si el contenido del material de carbono poroso supera el intervalo anterior, disminuye el contenido de azufre, que es un material activo, provocando problemas para garantizar la capacidad de la batería. Si el contenido del material de carbono poroso es menor que el intervalo anterior, el contenido del material de carbono poroso es insuficiente para conferir conductividad eléctrica. Por tanto, el contenido de material de carbono poroso se ajusta de manera apropiada dentro del intervalo anterior.

El método de complejar el material compuesto de azufre-carbono de la presente invención no está particularmente limitado en la presente invención, y puede usarse un método usado habitualmente en la técnica. Por ejemplo, puede usarse un método de complejación simplemente mezclando el material de carbono poroso que tiene un área de superficie específica en el intervalo anterior y azufre y luego tratándolos térmicamente.

El azufre está soportado sobre al menos una parte del interior y sobre la superficie del material de carbono poroso, y está soportado más azufre en el interior que sobre la superficie.

En la presente invención, el interior del material de carbono poroso significa los poros del material de carbono poroso.

El diámetro del material compuesto de azufre-carbono de la presente invención no está particularmente limitado en la presente invención y puede variar, pero puede ser preferiblemente de 0,1 a 20  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 1 a 10  $\mu\text{m}$ . Cuando se satisface el intervalo anterior, es posible fabricar el electrodo con alta carga.

#### Método de preparación del material compuesto de azufre-carbono.

La presente invención se refiere a un método para preparar un material compuesto de azufre-carbono, que comprende las etapas de:

(a) tratar térmicamente el material de carbono poroso modificado en superficie con el grupo funcional para eliminar el grupo funcional; y

(b) complejar el material de carbono poroso del que se han eliminado los grupos funcionales con polvo de azufre para producir un material compuesto de azufre-carbono.

La etapa (a) es una etapa de tratamiento térmico del material de carbono poroso modificado en superficie con el grupo funcional para eliminar el grupo funcional del material de carbono poroso.

El grupo funcional es un grupo funcional hidrófilo, preferiblemente un grupo hidroxilo o un grupo carboxilo.

Se sabe que si se trata un material a base de carbono, tal como polvo de carbono, con una disolución ácida y se oxida, se produce en la superficie un grupo funcional que contiene oxígeno, es decir, un grupo hidroxilo o un grupo

carboxilo. Si está comprendido el grupo funcional, puede observarse el efecto de una conductividad eléctrica excelente.

5 Por tanto, puede prepararse el material de carbono poroso modificado en superficie con el grupo funcional mediante tratamiento con ácido. El ácido puede ser al menos uno seleccionado de ácido nítrico, ácido sulfúrico, y una disolución mixta de los mismos.

10 Específicamente, el material de carbono poroso, cuya superficie se modifica mediante un grupo funcional, puede fabricarse mediante un simple procedimiento de sonicación o tratamiento térmico después de sumergir el material de carbono poroso en un ácido.

15 La sonicación puede realizarse mediante un sonicador usado habitualmente en la técnica, y la temperatura de tratamiento no está particularmente limitada pero es preferiblemente de 15 a 35 °C, preferiblemente la temperatura ambiente.

Además, en el caso del tratamiento térmico, puede llevarse a cabo en un recipiente resistente al calor y a la presión, tal como un autoclave, y la temperatura de calentamiento es preferiblemente de 90 a 120 °C. Este tratamiento con disolución mixta se lleva a cabo durante de 30 minutos a 4 horas, preferiblemente de 1 a 3 horas.

20 Además, la sonicación y el tratamiento térmico pueden realizarse simultáneamente, o pueden realizarse secuencialmente, tal como el tratamiento térmico después de la sonicación.

25 El grupo funcional del material de carbono poroso se elimina tratando térmicamente el material de carbono poroso modificado en superficie con el grupo funcional.

El tratamiento térmico puede realizarse mediante calentamiento hasta de 500 a 1000 °C a una velocidad de 5 a 20 °C/min, y luego tratamiento térmico durante de 1 a 5 horas a esa temperatura.

30 Si la velocidad de aumento de temperatura es menor de 5 °C/min, pueden producirse reacciones secundarias distintas a la reacción de eliminación del grupo funcional. Si la velocidad de aumento de temperatura supera los 20 °C/min, la reacción puede avanzar a la temperatura superada, lo que no es apropiado.

35 Además, si la temperatura es menor de 500 °C, es posible que el grupo funcional no se elimine lo suficiente. Si la temperatura supera los 1000 °C, puede avanzar la grafitización del material de carbono poroso.

40 Además, si el tiempo de tratamiento térmico después del aumento de temperatura es de menos de 1 hora, es posible que el grupo funcional no se elimine lo suficiente. Si el tiempo de tratamiento térmico después del aumento de temperatura supera las 5 horas, pueden producirse reacciones secundarias distintas a la reacción de eliminación del grupo funcional.

Mediante el tratamiento térmico anterior, puede prepararse un material de carbono poroso del que se eliminó el grupo funcional del material de carbono poroso modificado en superficie con el grupo funcional.

45 Generalmente, en el caso de material de carbono poroso preparado mediante tratamiento térmico, la temperatura de tratamiento térmico es de aproximadamente 1500 °C o mayor. A esta temperatura, no sólo se eliminan los grupos funcionales del material de carbono poroso sino que también se produce la reacción de grafitización.

50 Sin embargo, en la presente invención, puesto que se lleva a cabo el tratamiento térmico a una temperatura de 500 a 1000 °C, sólo puede eliminarse el grupo funcional sin grafitización del material de carbono poroso. Por tanto, incluso después del tratamiento térmico, las propiedades del material de carbono poroso antes del tratamiento térmico pueden mantenerse tal cual, presentando de ese modo una alta conductividad eléctrica como el material de carbono poroso modificado en superficie con el grupo funcional hidrófilo.

55 Como resultado del análisis termogravimétrico (TGA) del material de carbono poroso del que se elimina el grupo funcional mediante tratamiento térmico, la tasa de pérdida de peso es del 1 % o menos cuando se calienta desde 0 °C hasta 900 °C. Puesto que se llevó a cabo la eliminación del grupo funcional mediante tratamiento térmico, la pérdida de peso fue muy ligera en el análisis termogravimétrico. Sin embargo, el material de carbono poroso modificado en superficie con el grupo funcional hidrófilo contiene el grupo funcional, lo que da como resultado una pérdida de peso del 2 % o más.

60 Además, el material de carbono poroso del que se elimina el grupo funcional mediante el tratamiento térmico tiene una razón de picos D/G de 0,8 a 1,5 en la medición mediante Raman. Si la razón es menor de 0,8, significa que se ha realizado el tratamiento térmico a una alta temperatura de 2000 °C o mayor y, por tanto, se produce la reacción de grafitización debido a la alta temperatura y se produce daño al material de carbono poroso. Si la razón es mayor de 1,5, la conductividad se reduce considerablemente.

La etapa (b) es una etapa de complejación del material de carbono poroso preparado en la etapa (a), del que se elimina el grupo funcional, con polvo de azufre para preparar un material compuesto de azufre-carbono.

El material de carbono poroso del que se ha eliminado el grupo funcional y el azufre se combinan preferiblemente en una razón en peso de 1:1 a 1:9. Si el contenido de azufre es menor que el intervalo anterior, la cantidad de material activo es insuficiente para usarse como material activo de electrodo positivo, y si el material de carbono poroso es menos que el intervalo anterior, la conductividad eléctrica del material compuesto de azufre-carbono no será suficiente. Por tanto, el contenido de azufre y material de carbono se ajusta de manera apropiada dentro del intervalo anterior.

El método de complejación no está particularmente limitado y pueden usarse métodos usados habitualmente en la técnica, tales como complejación en seco o complejación en húmedo tal como recubrimiento por pulverización. Más específicamente, puede usarse un método que permita que se soporte de manera uniforme azufre fundido en el interior y sobre la superficie del material de carbono poroso del que se han eliminado los grupos funcionales, mediante molienda en molino de bolas y pulverización del polvo de azufre y el material de carbono poroso con los grupos funcionales eliminados y luego colocación en una estufa a de 120 a 160 °C durante de 20 minutos a 1 hora.

El área de superficie específica del material compuesto de azufre-carbono es de 7 a 15 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente de 8 a 15 m<sup>2</sup>/g. Si el área de superficie específica del material compuesto de azufre-carbono es menor de 7 m<sup>2</sup>/g, significa que el azufre está cubriendo la superficie del material de carbono poroso y que el azufre no está soportado de manera uniforme sobre el material de carbono poroso y, por tanto, puede reducirse la conductividad eléctrica del material compuesto de azufre-carbono. Si el área de superficie específica del material compuesto de azufre-carbono supera los 20 m<sup>2</sup>/g, significa que el azufre no está soportado de manera apropiada en el interior del material de carbono poroso.

Además, el volumen de poros del material compuesto de azufre-carbono de la presente invención es de 0,1 a 0,3 cm<sup>3</sup>/g, preferiblemente de 0,1 a 0,15 cm<sup>3</sup>/g. Si el volumen de poros del material compuesto de azufre-carbono es menor de 0,1 cm<sup>3</sup>/g, significa que el azufre está cubriendo la superficie del material de carbono poroso y que el azufre no está soportado de manera uniforme sobre el material de carbono poroso y, por tanto, puede reducirse la conductividad eléctrica del material compuesto de azufre-carbono. Si el volumen de poros del material compuesto de azufre-carbono supera los 0,3 cm<sup>3</sup>/g, significa que el azufre no está soportado de manera apropiada en el interior del material de carbono poroso.

#### Electrodo positivo para batería secundaria de litio.

Además, la presente invención se refiere a un electrodo positivo para una batería secundaria de litio, que comprende el material compuesto de azufre-carbono de la presente invención descrito anteriormente.

El material compuesto de azufre-carbono puede usarse como material activo de electrodo positivo de un electrodo positivo para una batería secundaria de litio, y el electrodo positivo para una batería secundaria de litio puede ser preferiblemente un electrodo positivo para una batería de litio-azufre.

El electrodo positivo puede formarse aplicando una composición de electrodo positivo al colector de corriente y secando a vacío.

El colector de corriente de electrodo positivo generalmente puede fabricarse con un grosor de 3 a 500 μm y no está particularmente limitado siempre que tenga una alta conductividad eléctrica sin provocar cambios químicos en la batería. Por ejemplo, puede usarse un metal conductor tal como acero inoxidable, aluminio, cobre o titanio, etc., como colector de corriente de electrodo positivo, y preferiblemente puede usarse un colector de corriente de aluminio. El colector de corriente de electrodo positivo puede formarse en diversas formas, tales como película, hoja, lámina, red, cuerpo poroso, espuma o tela no tejida.

La composición de electrodo positivo puede comprender el material compuesto de azufre-carbono de la presente invención como material activo de electrodo positivo, y puede comprender además un material conductor y un aglutinante.

El material conductor confiere conductividad adicional al material activo de electrodo positivo y sirve para hacer que los electrones se muevan suavemente en el electrodo positivo, y no está particularmente limitado siempre que no provoque cambios químicos en la batería y proporcione una conductividad eléctrica excelente y una gran área de superficie, pero preferiblemente se usa un material a base de carbono.

El material a base de carbono puede ser uno seleccionado del grupo que consiste en materiales a base de grafito tales como grafito natural, grafito artificial, grafito expandido y grafeno; material a base de carbono activo; materiales a base de negro de carbono tales como negro de canal, negro de horno, negro térmico, negro de contacto, negro de lámpara y negro de acetileno; material a base de fibra de carbono; nanoestructuras de carbono tales como



nanotubos de carbono (CNT) y fullerenos; y una combinación de los mismos.

Además de los materiales a base de carbono, pueden usarse fibras metálicas tales como malla metálica; polvo metálico tal como cobre (Cu), plata (Ag), níquel (Ni) y aluminio (Al); o también pueden usarse materiales conductores orgánicos tales como derivados de polifenileno según el propósito. Los materiales conductores pueden usarse solos o en una combinación de los mismos.

Además, el aglutinante proporciona al material activo de electrodo positivo la adhesión al colector de corriente. El aglutinante debe estar bien disuelto en un disolvente, y el aglutinante no sólo tiene que constituir una red conductora entre el material activo de electrodo positivo y el material conductor, sino que también debe tener una propiedad de impregnación moderada para una disolución de electrolito.

El aglutinante aplicable a la presente invención puede ser cualquier aglutinante conocido en la técnica, y específicamente puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en aglutinantes a base de fluororresina que comprenden poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) o politetrafluoroetileno (PTFE); aglutinantes a base de caucho que comprenden caucho de estireno-butadieno, caucho de acrilonitrilo-butadieno y caucho de estireno-isopreno; aglutinantes celulósicos que comprenden carboxi-metil-celulosa (CMC), almidón, hidroxipropil-celulosa y celulosa regenerada; aglutinante a base de polialcohol; aglutinantes a base de poliolefina que comprenden polietileno y polipropileno; aglutinantes a base de poliimida, aglutinantes a base de poliéster y aglutinantes a base de silano, o una mezcla o copolímero de dos o más de estos, pero no se limita a los mismos.

El contenido de resina aglutinante puede ser, pero no se limita a, del 0,5 al 30 % en peso, basado en el peso total de la composición de electrodo positivo. Si el contenido de resina aglutinante es menor del 0,5 % en peso, las propiedades físicas del electrodo positivo pueden degradarse y, por tanto, pueden eliminarse el material activo de electrodo positivo y el material conductor. Si el contenido supera el 30 % en peso, se reduce relativamente la razón del material activo y el material conductor en el electrodo positivo y, por tanto, puede reducirse la capacidad de la batería.

La composición de electrodo positivo se prepara en estado de suspensión y se aplica sobre el colector de corriente de electrodo positivo. El disolvente para preparar la composición de electrodo positivo en estado de suspensión debe ser fácil de secar y debe disolver bien el aglutinante, pero lo más preferible es un disolvente capaz de mantener el material activo de electrodo positivo y el material conductor en un estado disperso sin disolverlos. Si el disolvente disuelve el material activo de electrodo positivo, puesto que el peso específico ( $D = 2,07$ ) del azufre en la suspensión es alto, existe una tendencia a que el azufre quede sumergido en la suspensión, lo que hace a su vez que el azufre fluya hacia el colector de corriente durante el recubrimiento y provoque problemas con la red conductora, provocando de ese modo problemas con respecto al funcionamiento de la batería.

El disolvente según la presente invención puede ser agua o un disolvente orgánico. El disolvente orgánico puede ser un disolvente orgánico que comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en dimetilformamida, alcohol isopropílico, acetonitrilo, metanol, etanol y tetrahidrofurano.

El mezclado de la composición de electrodo positivo puede llevarse a cabo mediante un método convencional usando una mezcladora convencional tal como una mezcladora de pasta, una mezcladora de cizalladura de alta velocidad o una homomezcladora.

Puede recubrirse con la suspensión sobre el colector de corriente con un grosor apropiado dependiendo de la viscosidad de la suspensión y del grosor del electrodo positivo que va a formarse, y puede seleccionarse de manera adecuada dentro del intervalo de 10 a 300  $\mu\text{m}$ .

En ese caso, no hay limitación en el método de recubrimiento con la suspensión, y los ejemplos del mismo pueden comprender métodos de recubrimiento con rasqueta, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por huecograbado, recubrimiento con boquilla ranurada, recubrimiento por rotación, recubrimiento de coma, recubrimiento con barra, recubrimiento con rodillo inverso, recubrimiento con pantalla y recubrimiento con tapa.

#### Batería secundaria de litio

Además, la presente invención se refiere a una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo; un electrodo negativo; un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y una disolución de electrolito, en la que el electrodo positivo es el electrodo positivo de la batería secundaria de litio de la presente invención descrita anteriormente.

Además, la batería secundaria de litio de la presente invención puede ser preferiblemente una batería de litio-azufre.

El electrodo negativo puede componerse de un colector de corriente y una capa de material activo de electrodo negativo formada sobre una o ambas superficies del mismo. Además, el electrodo negativo puede ser una placa de metal de litio.

El colector de corriente sirve para soportar el material activo de electrodo negativo y no está particularmente limitado siempre que sea electroquímicamente estable en el intervalo de tensión de la batería secundaria de litio y al mismo tiempo tenga una conductividad excelente y, por ejemplo, puede usarse cobre, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, paladio, carbono sinterizado, o cobre o acero inoxidable cuya superficie esté tratada con carbono, níquel, plata, o similar, o una aleación de aluminio-cadmio, o similar.

El colector de corriente de electrodo negativo puede mejorar la fuerza de unión con el material activo de electrodo negativo al tener finas irregularidades en su superficie y puede formarse en diversas formas tales como película, hoja, lámina, malla, red, cuerpo poroso, espuma o tela no tejida.

El material activo de electrodo negativo puede comprender un material capaz de intercalar o desintercalar de manera reversible iones de litio, un material capaz de reaccionar con iones de litio para formar de manera reversible compuestos que contienen litio, o metal de litio o aleación de litio.

El material capaz de intercalar o desintercalar de manera reversible iones de litio puede ser, por ejemplo, carbono cristalino, carbono amorfo, o una mezcla de los mismos.

El material capaz de reaccionar con iones de litio para formar de manera reversible compuestos que contienen litio puede ser, por ejemplo, óxido de estaño, nitrato de titanio, o silicio.

La aleación de litio puede ser, por ejemplo, una aleación de litio (Li) y un metal seleccionado del grupo que consiste en sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs), francio (Fr), berilio (Be), magnesio (Mg), calcio (Ca), estroncio (Sr), bario (Ba), radio (Ra), aluminio (Al) y estaño (Sn).

Adicionalmente, entre el electrodo positivo y el electrodo negativo está comprendido un separador. El separador permite el transporte de iones de litio entre el electrodo positivo y el electrodo negativo mientras separa o aísla el electrodo positivo y el electrodo negativo entre sí. El separador puede componerse de un material poroso, no conductor o aislante. El separador puede ser un elemento independiente tal como una película o una capa de recubrimiento añadida al electrodo positivo y/o al electrodo negativo.

El material que constituye el separador comprende, por ejemplo, pero no se limita a, poliolefinas tales como polietileno y polipropileno, papel de filtro de fibra de vidrio y materiales cerámicos, y el grosor del mismo puede ser de aproximadamente 5 a aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 25  $\mu\text{m}$ .

La disolución de electrolito es un electrolito no acuoso que contiene sales de litio y se compone de una sal de litio y una disolución de electrolito. Como disolución de electrolito, pueden usarse disolventes orgánicos no acuosos, electrolitos sólidos orgánicos y electrolitos sólidos inorgánicos.

Como sal de litio, pueden usarse, sin limitación, sales de litio usadas convencionalmente en la disolución de electrolito para la batería de litio-azufre. La sal de litio puede comprender, por ejemplo, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en  $\text{LiSCN}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiSO}_3\text{CH}_3$ ,  $\text{LiB}(\text{Ph})_4$ ,  $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiFSI}$ , cloroborano de litio, carboxilato alifático inferior de litio, y similares.

Además, la concentración de la sal de litio en la disolución de electrolito puede ser de 0,2 a 2 M, preferiblemente de 0,6 a 2 M, más preferiblemente de 0,7 a 1,7 M. Si la concentración de la sal de litio es menor de 0,2 M, puede disminuir la conductividad de la disolución de electrolito y, por tanto, puede deteriorarse el rendimiento de la disolución de electrolito. Si la concentración de la sal de litio supera 2 M, puede aumentar la viscosidad de la disolución de electrolito y, por tanto, puede reducirse la movilidad del ion de litio.

El disolvente orgánico no acuoso debe disolver bien la sal de litio, y el disolvente orgánico no acuoso de la presente invención puede comprender, por ejemplo, disolventes orgánicos apróticos tales como N-metil-2-pirrolidinona, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etil-metilo, gamma-butirolactona, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, tetrahidroxi-franco, 2-metil-tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, 1,3-dioxolano, 4-metil-1,3-dioxeno, dietil éter, formamida, dimetilformamida, dioxolano, acetonitrilo, nitrometano, formiato de metilo, acetato de metilo, triéster de fosfato, trimetoximetano, derivados de dioxolano, sulfolano, metilsulfolano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, derivados de carbonato de propileno, derivados de tetrahidrofurano, éter, propionato de metilo y propionato de etilo, y estos disolventes orgánicos pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más disolventes de los mismos.

Como electrolito sólido orgánico, pueden usarse, por ejemplo, derivados de polietileno, derivados de poli(óxido de etileno), derivados de poli(óxido de propileno), polímeros de éster de fosfato, poli(lisina-alginato), sulfuro de poliéster, poli(alcohol vinílico), poli(fluoruro de vinilideno), y polímeros que comprenden grupos de disociación iónica, y similares.

Como electrolito sólido inorgánico, pueden usarse por ejemplo, nitruros, haluros, sulfatos, y similares de Li tales como  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_5\text{NI}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ ,  $\text{LiSiO}_4$ ,  $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ .

El electrolito de la presente invención, por ejemplo, piridina, fosfito de trietilo, trietanolamina, éter cíclico, etilendiamina, n-glima, triamida hexafosfórica, derivados de nitrobenzoceno, azufre, colorantes de quinona-imina, oxazolidinona N-sustituida, imidazolidina N,N-sustituida, dialquil éter de etilenglicol, sal de amonio, pirrol, 2-metoxietanol o tricloruro de aluminio, etc. también puede añadirse con el propósito de mejorar las características de carga/descarga, retardo de llama, y similares. En algunos casos, también puede añadirse un disolvente que contiene halógeno tal como tetracloruro de carbono, trifluoruro de etileno, o similar con el propósito de conferir no inflamabilidad, y puede incluirse además gas dióxido de carbono con el propósito de mejorar las características de almacenamiento a alta temperatura, y pueden estar comprendidos además carbonato de fluoroetileno (FEC), propenosulfona (PRS), carbonato de fluoropropileno (FPC), y similares.

Como electrolito, puede usarse un electrolito líquido o también puede usarse una forma de separador de electrolito en estado sólido. Cuando se usa un electrolito líquido, un separador que se compone de vidrio, plástico, cerámica o polímero poroso está comprendido además como separador físico que tiene la función de separar físicamente los electrodos.

Más adelante en el presente documento, la presente invención se describirá con detalle a modo de ejemplos para ilustrar específicamente la presente invención. Sin embargo, los ejemplos según la presente invención pueden modificarse de diversas otras formas, y no debe interpretarse que el alcance de la presente invención está limitado a los ejemplos que se describen a continuación. Los ejemplos de la presente invención se proporcionan para explicar más completamente la presente invención a los expertos habituales en la técnica.

#### <Preparación de material compuesto de azufre-carbono>

##### Ejemplo 1

Se purgaron 10 g de nanotubos de carbono (CNano, FT6120) tratados con un ácido, durante 1 hora en una atmósfera de argón. Posteriormente, se elevó la temperatura hasta 850 °C a una velocidad de 10 °C/min, seguido de un tratamiento térmico durante 3 horas, para preparar nanotubos de carbono de los que se eliminaron los grupos funcionales.

Se mezclaron los nanotubos de carbono, de los que se eliminaron los grupos funcionales, y el azufre en una razón en peso de 25:75 y se hicieron reaccionar durante 35 minutos a una temperatura de 155 °C para preparar el material compuesto de azufre-carbono que tenía azufre soportado en el interior (poros) y sobre la superficie de los nanotubos de carbono (figuras 1 y 2).

##### Ejemplo 2

Se prepararon materiales compuestos de azufre-carbono que tenían azufre soportado en el interior (poros) y sobre la superficie de los nanotubos de carbono de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usaron nanotubos de carbono (SUSN, HCNTS10) (figuras 3 y 4).

##### Ejemplo comparativo 1

Se mezclaron los nanotubos de carbono (CNano, FT6120), modificados en superficie con un grupo funcional hidrófilo, y azufre en una razón en peso de 25:75 y luego se hicieron reaccionar a una temperatura de 155 °C durante 35 minutos para formar un material compuesto de azufre-carbono que tenía azufre soportado en el interior (poros) y sobre la superficie de los nanotubos de carbono.

##### Ejemplo comparativo 2

Se prepararon materiales compuestos de azufre-carbono que tenían azufre soportado en el interior (poros) y sobre la superficie de los nanotubos de carbono de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1, excepto que se usaron nanotubos de carbono (SUSN, HCNTS10) modificados en superficie con grupos funcionales hidrófilos.

##### Ejemplo comparativo 3

Se purgaron 10 g de nanotubos de carbono (SUSN, HCNTS10) tratados con un ácido, durante 1 hora en una atmósfera de argón. Posteriormente, se elevó la temperatura hasta 2000 °C a una velocidad de 10 °C/min, seguido de un tratamiento térmico durante 3 horas, para preparar nanotubos de carbono de los que se eliminaron los grupos funcionales.

Se mezclaron los nanotubos de carbono, de los que se eliminaron los grupos funcionales, y el azufre en una razón

en peso de 25:75 y se hicieron reaccionar durante 35 minutos a una temperatura de 155 °C para preparar un material compuesto de azufre-carbono que tenía azufre soportado en el interior (poros) y sobre la superficie de los nanotubos de carbono.

#### 5 Ejemplo experimental 1: Medición por análisis termogravimétrico de nanotubos de carbono

Se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) de los nanotubos de carbono de los ejemplos 1 y 2, el ejemplo comparativo 1 y el ejemplo comparativo 2. Se elevó la temperatura desde 0 °C hasta 900 °C. En ese momento, se midió la tasa de reducción de peso para determinar si se eliminaron los grupos funcionales de los nanotubos de carbono.

Se muestran los resultados en las figuras 5 y 6.

Puede observarse que los nanotubos de carbono de los ejemplos comparativos 1 y 2 mostraron una pérdida de peso del 2 % o más a medida que aumentaba la temperatura, respectivamente, indicando de ese modo que los nanotubos de carbono contienen grupos funcionales.

Sin embargo, los nanotubos de carbono de los ejemplos 1 y 2 mostraron una tasa de reducción de peso de aproximadamente el 1 % o menos incluso cuando se aumentaba la temperatura, manteniéndose de ese modo el peso. Por consiguiente, puede observarse a través del procedimiento de tratamiento térmico de los ejemplos 1 y 2 que se eliminan los grupos funcionales de los nanotubos de carbono, y que se eliminan los grupos funcionales de aproximadamente el 2 al 4 % en peso.

#### 25 Ejemplo experimental 2: Medición mediante Raman de nanotubos de carbono

Se llevó a cabo un análisis mediante Raman de los nanotubos de carbono del ejemplo 2, el ejemplo comparativo 2 y el ejemplo comparativo 3 para medir la razón D/G de los nanotubos de carbono.

Se muestran los resultados en las figuras 7 a 9.

Los nanotubos de carbono del ejemplo 2, de los que se eliminó el grupo funcional mediante tratamiento térmico a baja temperatura a una temperatura de 500 a 1000 °C del ejemplo comparativo 2, mostraron una razón D/G de 1,03. Se confirmó que los nanotubos de carbono del ejemplo comparativo 2 antes del tratamiento térmico mostraron una razón D/G de 0,94, indicando de ese modo que no cambió significativamente la razón D/G antes y después del tratamiento térmico. A partir de esto, puede observarse que durante la eliminación de grupos funcionales, no cambia significativamente el grado de grafitación de los nanotubos de carbono.

Por otro lado, los nanotubos de carbono del ejemplo comparativo 3, que se trataron térmicamente a una alta temperatura de 2000 °C, mostraron una razón D/G de 0,51. El motivo puede ser que la grafitación de los nanotubos de carbono progresó a esa temperatura y, por tanto, aumentó el pico G.

A partir de esto, puede observarse que el procedimiento de tratamiento térmico para eliminar el grupo funcional de la presente invención elimina selectivamente sólo el grupo funcional sin cambiar significativamente el grado de grafitación del material de carbono poroso.

#### 45 Ejemplo experimental 3: Medición del área de superficie específica y volumen de poros de un material compuesto de azufre-carbono

Se midieron el área de superficie específica y el volumen de poros de los materiales compuestos de azufre-carbono preparados en los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 y 2 usando un equipo de adsorción de nitrógeno de la compañía Belsorp, y se muestran los resultados en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1:

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Área de superficie específica	8,359 m <sup>2</sup> /g	13,726 m <sup>2</sup> /g	5,863 m <sup>2</sup> /g	6,864 m <sup>2</sup> /g
Volumen de poros	0,106 cm <sup>3</sup> /g	0,13 cm <sup>3</sup> /g	0,08 cm <sup>3</sup> /g	0,08 cm <sup>3</sup> /g

A partir de los resultados de la tabla 1, se confirmó que los materiales compuestos de azufre-carbono de los ejemplos 1 y 2 que se componen de nanotubos de carbono, de los que se eliminaron los grupos funcionales, tienen un área de superficie específica y un volumen de poros mayores que los de los materiales compuestos de azufre-carbono de los ejemplos comparativos 1 y 2 que se componen de nanotubos de carbono que contienen grupos funcionales.

Por tanto, puede observarse que el material compuesto de azufre-carbono, que comprende nanotubos de carbono de los que se han eliminado grupos funcionales, tiene un área de superficie específica y un volumen de poros elevados, ya que el azufre está soportado de manera uniforme en los poros y sobre las superficies de los nanotubos de carbono.

#### Ejemplo experimental 4: Medición de la conductividad eléctrica de un material compuesto de azufre-carbono

Se midió la conductividad eléctrica de los materiales compuestos de azufre-carbono preparados en los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 y 2 usando un medidor de resistencia de polvo de la empresa HANTECH.

Se muestran los resultados en las figuras 10 y 11.

Se confirmó que los materiales compuestos de azufre-carbono de los ejemplos 1 y 2 que se componen de nanotubos de carbono de los que se eliminaron los grupos funcionales muestran una conductividad eléctrica mayor que los materiales compuestos de azufre-carbono de los ejemplos comparativos 1 y 2 que se componen de nanotubos de carbono que contienen grupos funcionales.

Tal como se confirma en el ejemplo experimental 3, el material compuesto de azufre-carbono que comprende nanotubos de carbono del que se eliminaron los grupos funcionales puede tener una alta conductividad eléctrica ya que el azufre está soportado de manera uniforme en los poros y sobre las superficies de los nanotubos de carbono.

Por otro lado, los materiales compuestos de azufre-carbono que comprenden los nanotubos de carbono que contienen los grupos funcionales no mostraron una alta conductividad eléctrica porque el azufre cubría la superficie del material de carbono poroso.

#### Ejemplo experimental 5: Evaluación de las características de carga/descarga y vida útil de una batería de litio-azufre

Se fabricaron baterías de litio-azufre (celdas de botón) usando los materiales compuestos de azufre-carbono preparados en los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 y 2 como material activo de electrodo positivo, respectivamente.

Se añadieron 0,2 g de un material conductor (negro de Denka) y 5 g de carboximetil-celulosa (CMC) y se mezclaron con bolas de zircona. Luego, se añadieron y se mezclaron de nuevo 3,6 g de material compuesto de azufre-carbono y una cantidad predeterminada de agua. Finalmente, se añadieron 0,35 g de caucho de estireno-butadieno (SBR) y se mezclaron de nuevo para preparar una suspensión.

Se vertió la suspensión preparada sobre papel de aluminio, se recubrió con una recubridora de cuchilla hasta un grosor de 200  $\mu\text{m}$  y se secó en una estufa a 50  $^{\circ}\text{C}$  para preparar un electrodo positivo para una batería de litio-azufre.

En una cámara sellada con guantes bajo atmósfera de argón, se ensambló una celda de botón colocando un electrodo positivo, un separador (polietileno), un electrodo negativo de litio, una junta de estanqueidad, un botón de acero inoxidable, un resorte y una placa superior de acero inoxidable de uno en uno sobre una placa inferior de acero inoxidable y aplicando presión a la misma.

Se inyectó una disolución mixta de 1,3-dioxolano (DOL): dimetil éter de dietilenglicol (DEGDME) = 4:6 (v/v), en la que se disolvió  $\text{LiNO}_3$  al 1% en LiTFSI 1 M, como la disolución de electrolito, en el electrodo positivo perforado.

#### 5-1. Evaluación de carga/descarga

Se sometieron a ensayo las baterías de litio-azufre de los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 y 2 para detectar cambios en las características de carga/descarga usando un dispositivo de medición de carga/descarga. Se examinó la capacidad inicial de la batería obtenida en las condiciones de carga/descarga a 0,1C /0,1C, y se muestran los resultados en las figuras 12 y 13.

Se halló que las baterías de litio-azufre que comprenden los materiales compuestos de azufre-carbono de los ejemplos 1 y 2 tenían una capacidad de descarga y sobretensión mejoradas en comparación con las baterías de litio-azufre que comprenden los materiales compuestos de azufre-carbono de los ejemplos comparativos 1 y 2.

Los materiales compuestos de azufre-carbono de los ejemplos 1 y 2 soportan de manera uniforme azufre. Se confirmó que el azufre soportado de manera uniforme mejoró la reactividad de la reacción de reducción de azufre ( $\text{S}_8 + 16\text{Li} \rightarrow 8\text{Li}_2\text{S}$ ), aumentando de ese modo la capacidad de descarga y mejorando la sobretensión.

Por otro lado, en el caso de los materiales compuestos de azufre-carbono que comprenden los nanotubos de carbono que contienen los grupos funcionales, el azufre cubre la superficie del material de carbono poroso de modo que no mejoró la reactividad de la reacción de reducción de azufre, mostrando un resultado inferior al de los

ejemplos 1 y 2.

5-2. Evaluación de características de vida útil

5 Se evaluaron las características de vida útil de las baterías de litio-azufre de los ejemplos 1 y 2 y de los ejemplos comparativos 1 y 2.

10 Se midieron las características de vida útil repitiendo la carga/descarga a 0,1C/0,1C durante los primeros 3 ciclos, luego carga/descarga a 0,2C/0,2C durante 3 ciclos y luego carga/descarga a 0,5C/0,5C durante 100 ciclos, usando el dispositivo de medición de carga/descarga, y se muestran los resultados en las figuras 14 y 15.

15 La batería de litio-azufre que comprende los materiales compuestos de azufre-carbono de los ejemplos 1 y 2 mostró un resultado de mantener la capacidad durante 100 ciclos. Sin embargo, la batería de litio-azufre que comprende los materiales compuestos de azufre-carbono de los ejemplos comparativos 1 y 2 mostró el resultado de no mantener la capacidad durante 100 ciclos.

20 Por tanto, puede observarse que las baterías de litio-azufre que comprenden los materiales compuestos de azufre-carbono de los ejemplos 1 y 2 tienen características de vida útil mejoradas en comparación con las baterías de litio-azufre que comprenden los materiales compuestos de azufre-carbono de los ejemplos comparativos 1 y 2.

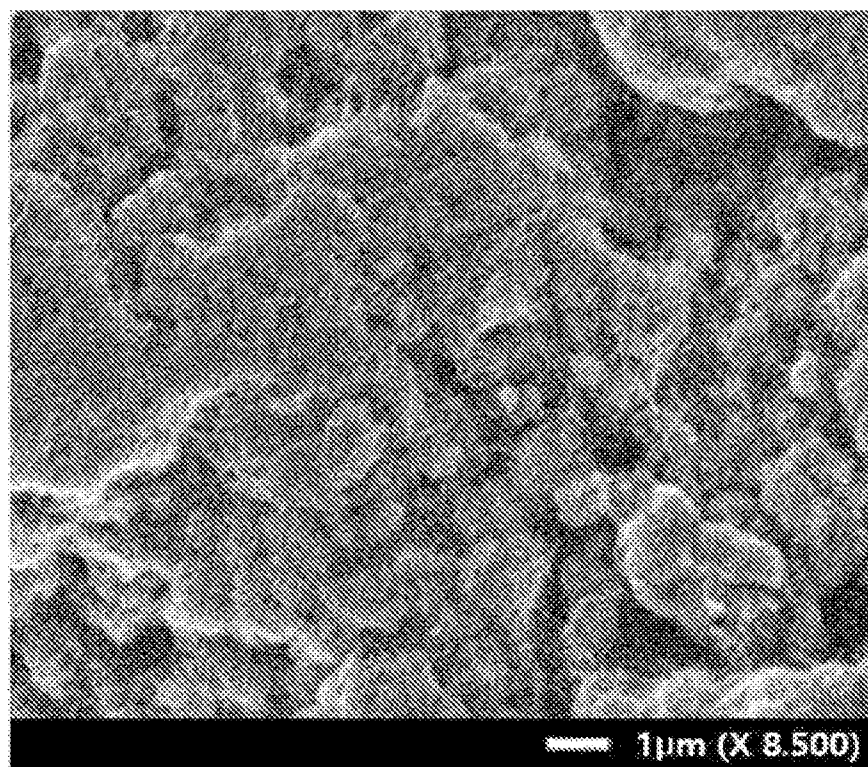
Puede observarse que los nanotubos de carbono de los materiales compuestos de azufre-carbono de los ejemplos 1 y 2 portan azufre de manera uniforme a medida que se eliminan los grupos funcionales, mejorando de ese modo las características de vida útil de la batería que los comprende.

25

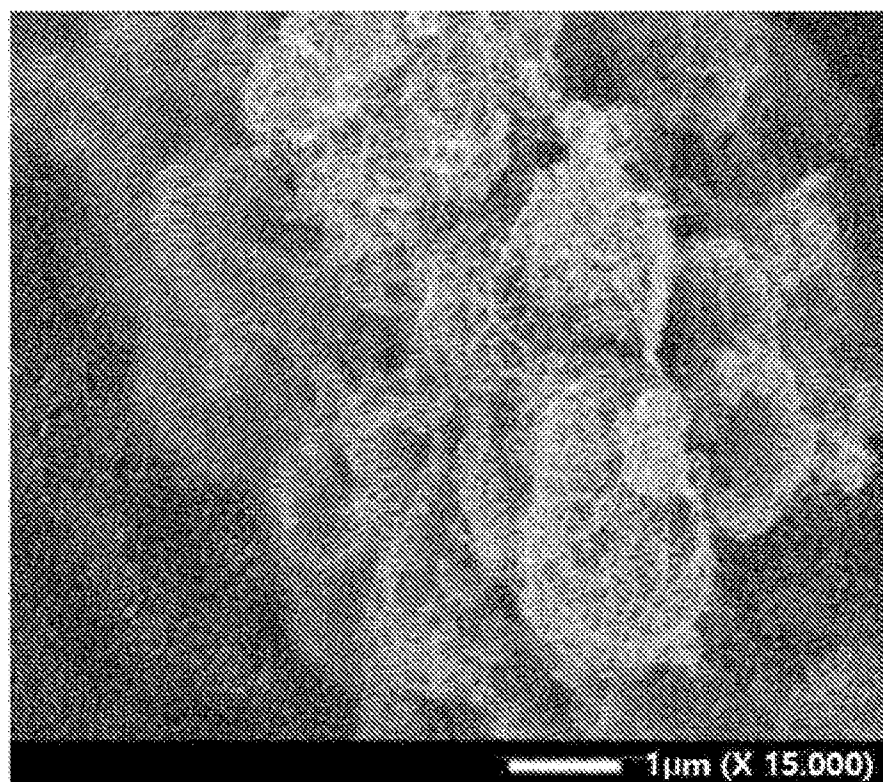
# REIVINDICACIONES

1. Material compuesto de azufre-carbono, que comprende  
5 un material de carbono poroso; y  
azufre contenido en el interior de los poros y ubicado sobre la superficie del material de carbono poroso;  
10 en el que el material compuesto de azufre-carbono tiene un área de superficie específica de 7 a 15 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poros de 0,1 a 0,3 cm<sup>3</sup>/g, tal como se determina mediante adsorción de nitrógeno.
2. Material compuesto de azufre-carbono según la reivindicación 1, en el que el material de carbono poroso no tiene ningún grupo funcional hidrófilo en su superficie.
- 15 3. Material compuesto de azufre-carbono según la reivindicación 1, en el que el material de carbono poroso es al menos uno de nanotubos de carbono, grafeno, grafito, carbono amorfo, negro de carbono y carbono activado.
4. Material compuesto de azufre-carbono según la reivindicación 1, en el que el material compuesto de azufre-carbono comprende el material de carbono poroso y azufre en una razón en peso de 1:1 a 1:9.
- 20 5. Material compuesto de azufre-carbono según la reivindicación 1, en el que el material compuesto de azufre-carbono tiene un diámetro de partícula de 0,1 a 20 µm.
- 25 6. Método para preparar un material compuesto de azufre-carbono según la reivindicación 1, que comprende las etapas de:  
(a) tratar térmicamente un material de carbono poroso modificado en superficie con un grupo funcional hidrófilo para eliminar el grupo funcional hidrófilo; y  
30 (b) complejar el material de carbono poroso del que se ha eliminado el grupo funcional hidrófilo, con polvo de azufre para producir un material compuesto de azufre-carbono;  
en el que el tratamiento térmico de la etapa (a) se realiza durante de 1 a 5 horas después de que se eleva la temperatura de 500 a 1000 °C a una velocidad de 5 a 20 °C/min.
- 35 7. Método según la reivindicación 6, en el que el grupo funcional de la etapa (a) es un grupo hidroxilo o un grupo carboxilo.
- 40 8. Método según la reivindicación 6, en el que el material de carbono poroso modificado en superficie con el grupo funcional se prepara tratando el material de carbono poroso con ácido.
9. Método según la reivindicación 8, en el que el ácido es ácido nítrico, ácido sulfúrico, o una disolución mixta de los mismos.
- 45 10. Electrodo positivo para una batería secundaria de litio que comprende el material compuesto de azufre-carbono según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 50 11. Batería secundaria de litio-azufre, que comprende  
un electrodo positivo según la reivindicación 10;  
un electrodo negativo;  
55 un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo; y  
una disolución de electrolito.

[ Figura 1 ]

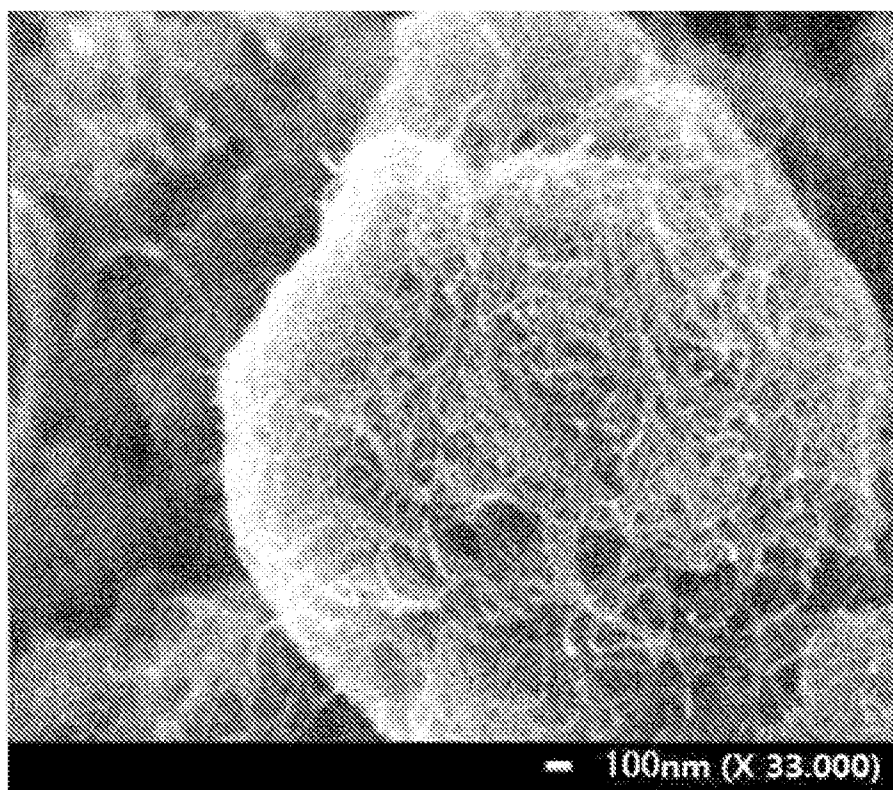


[ Figura 2 ]

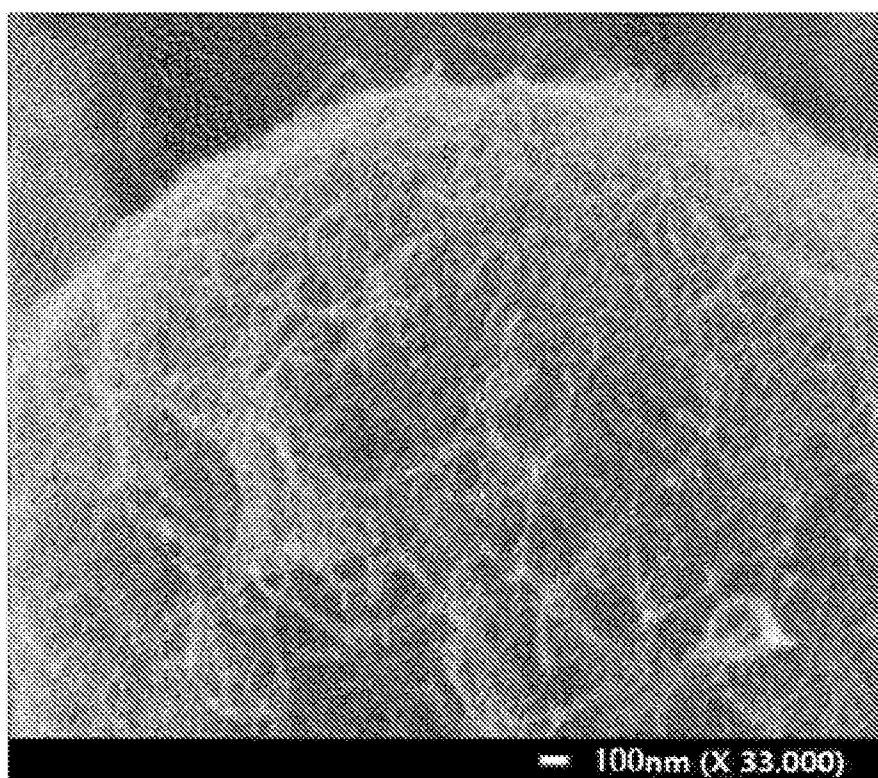




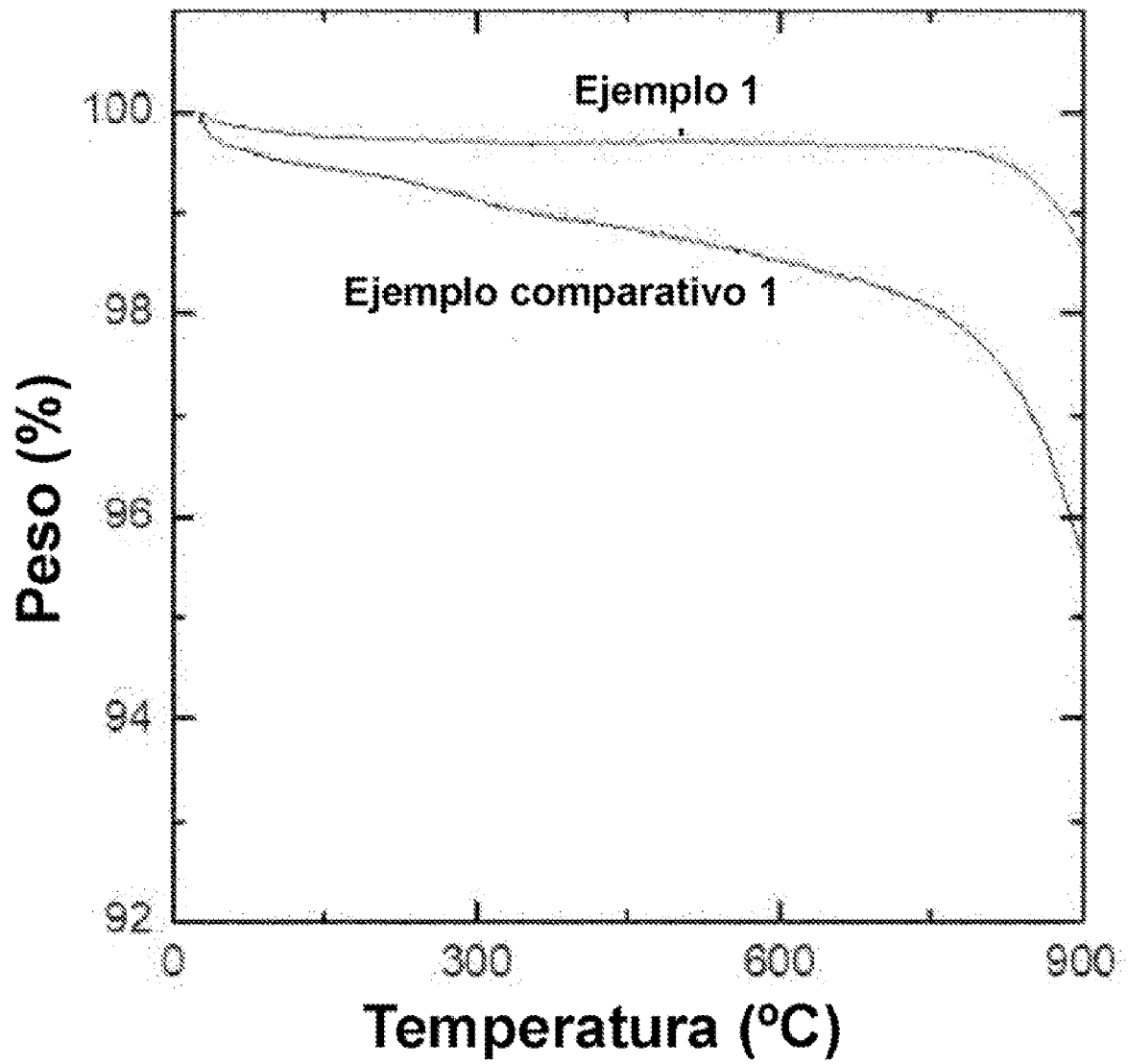
[ Figura 3]



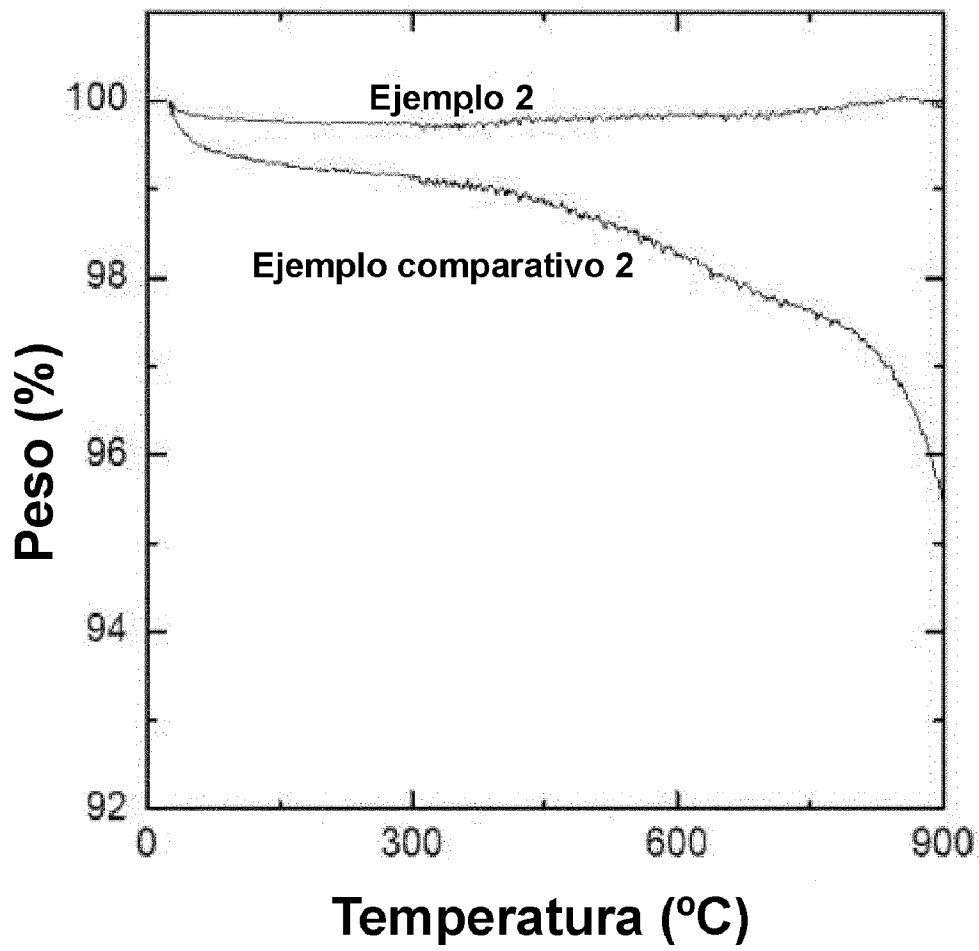
[ Figura 4]



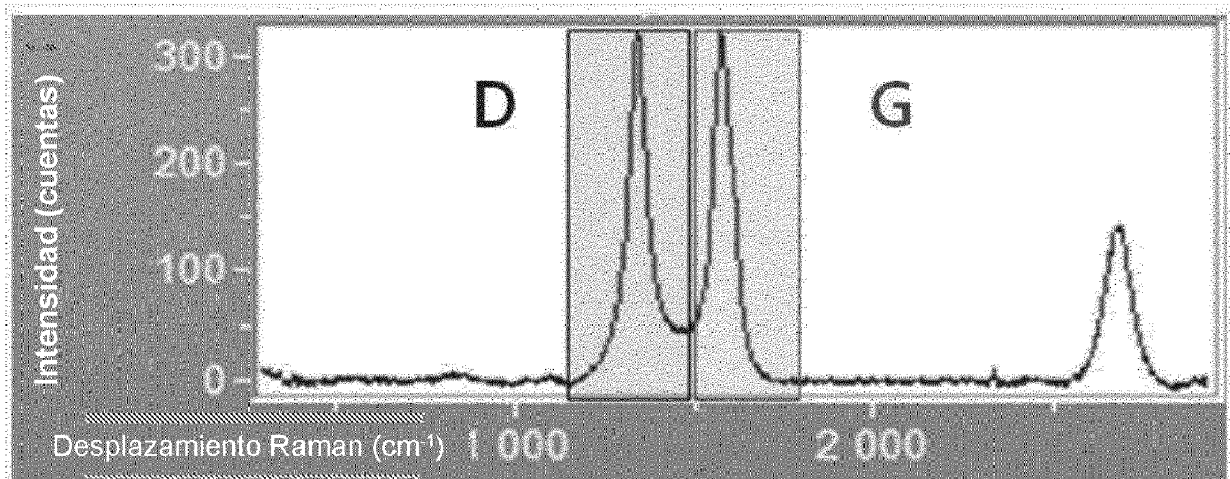
【 Figura 5 】



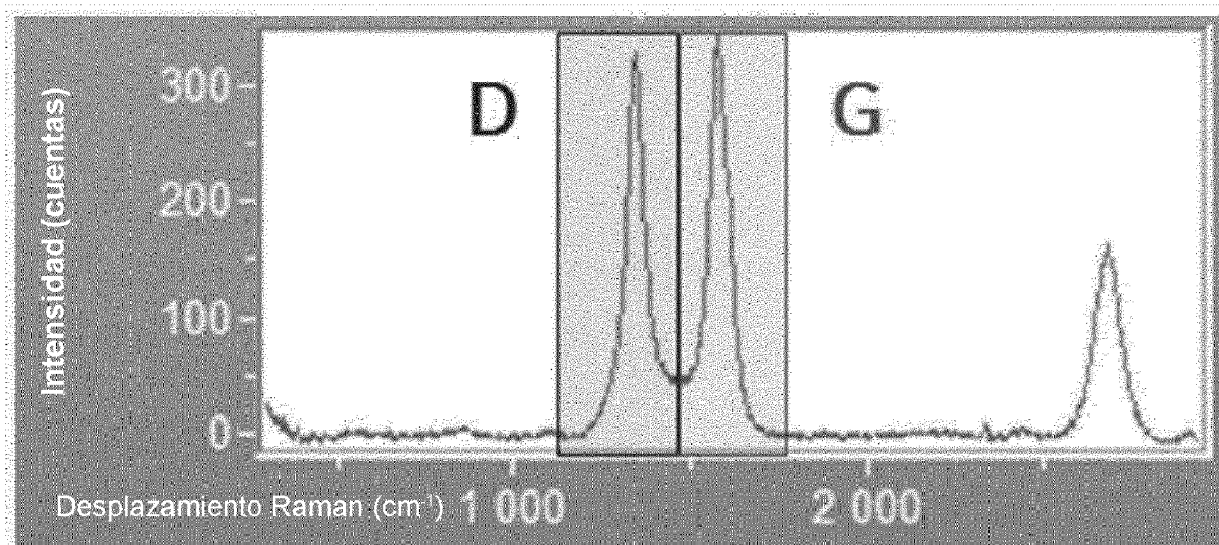
[ Figura 6 ]



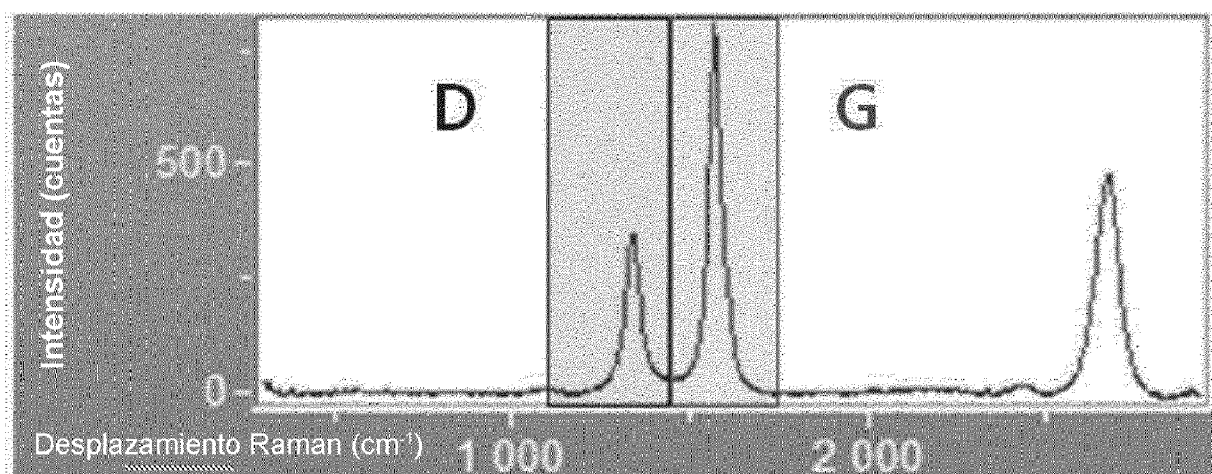
[ Figura 7 ]



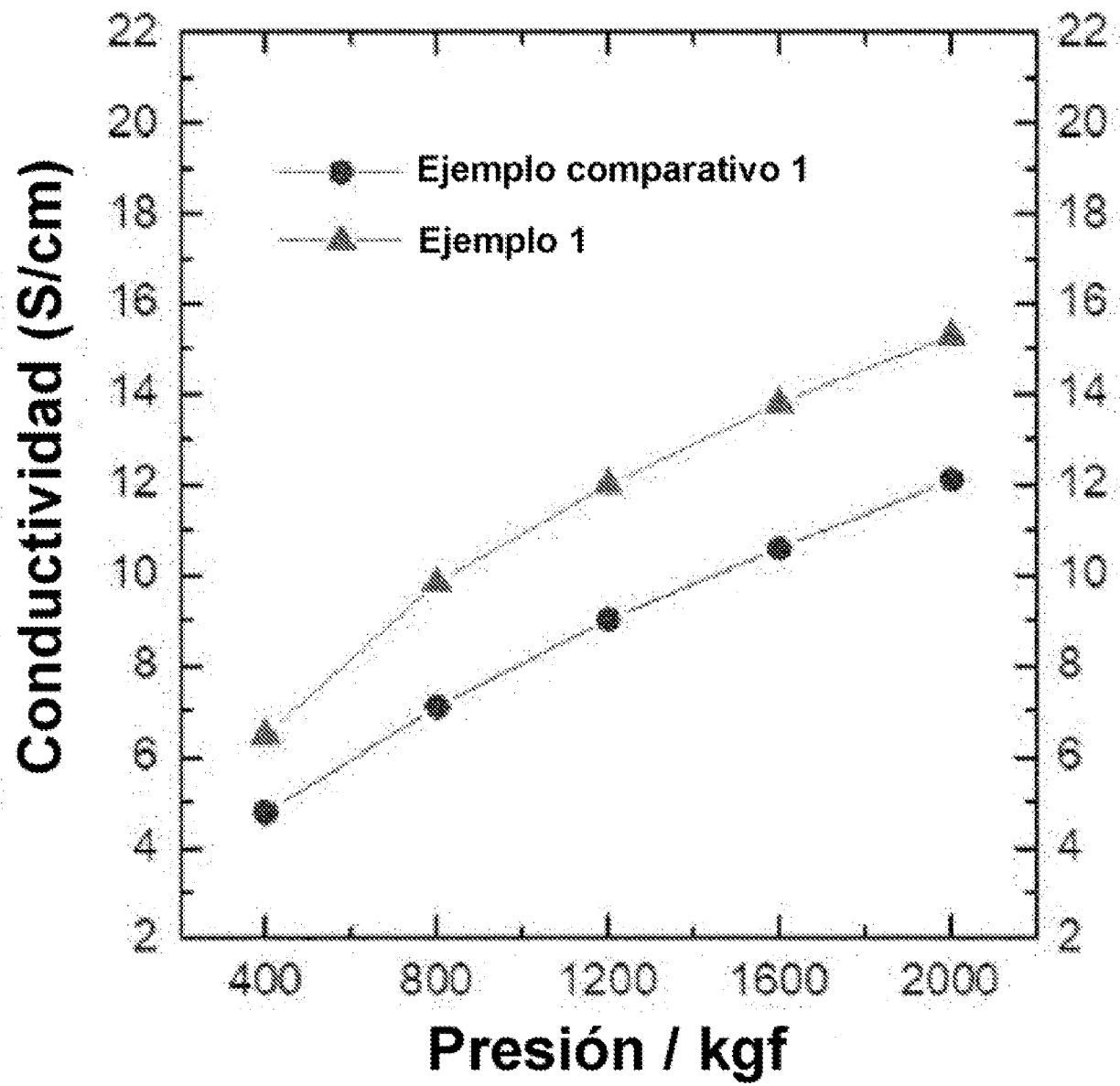
【 Figura 8 】



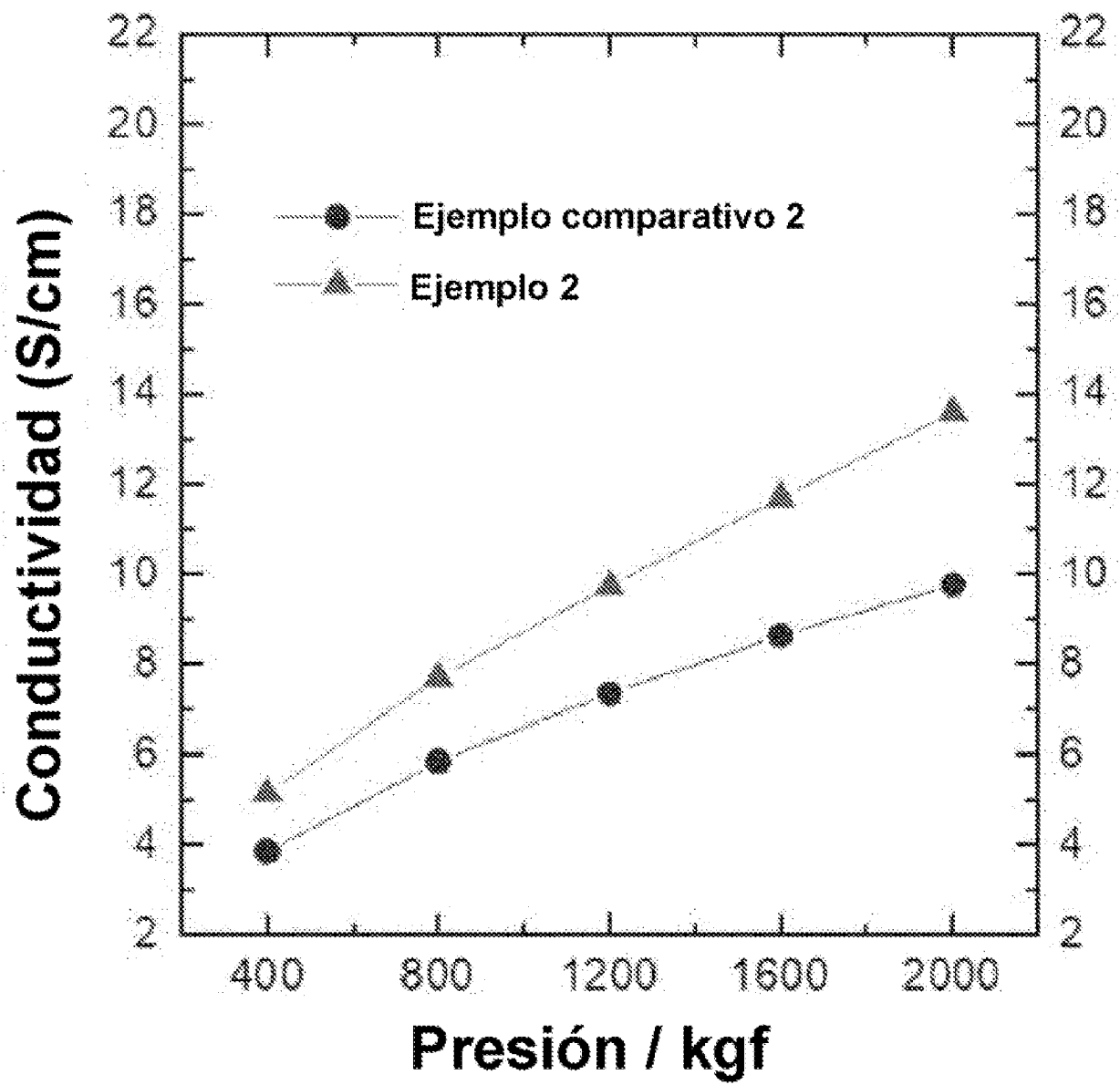
【 Figura 9 】



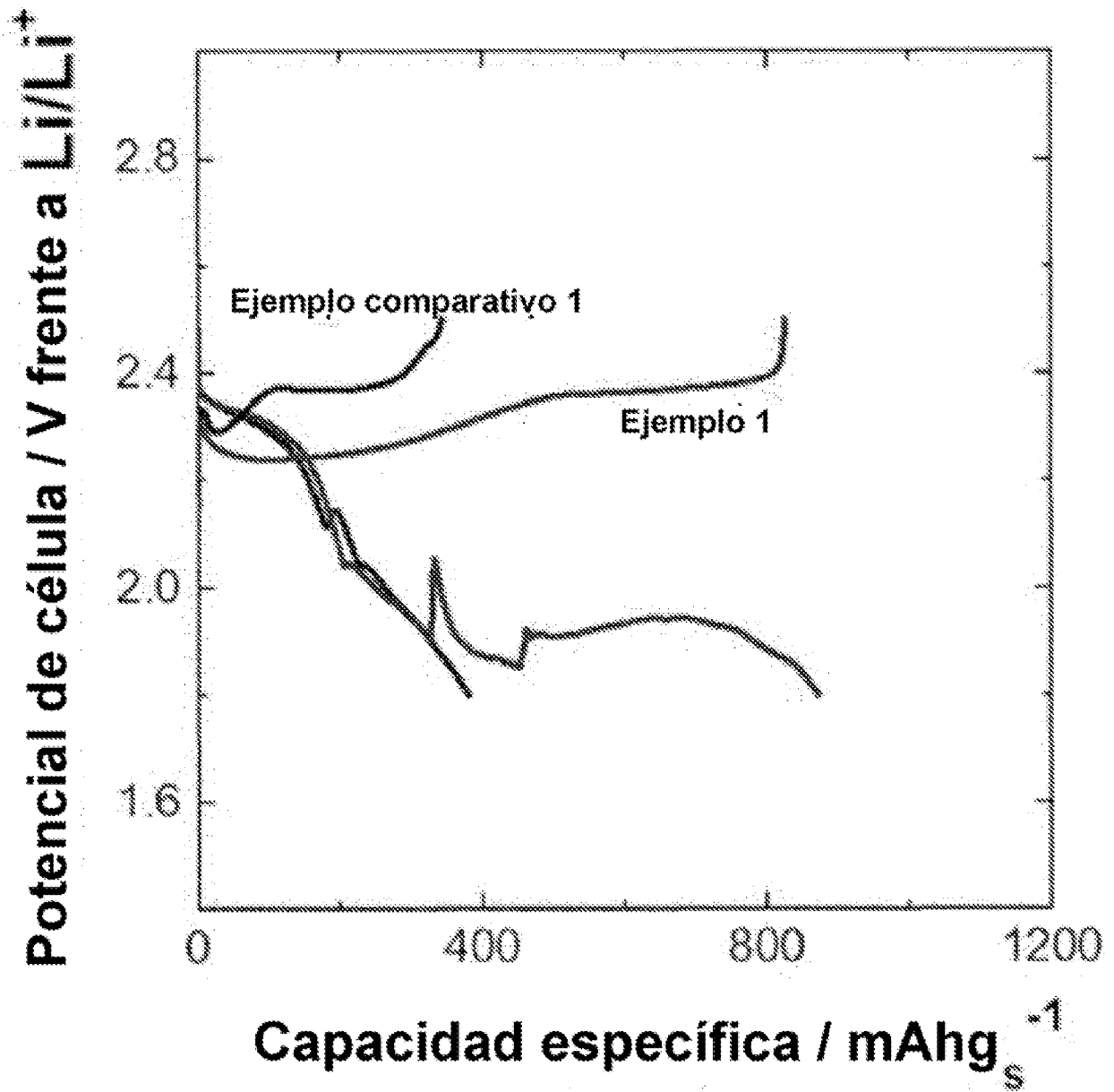
[ Figura 10 ]



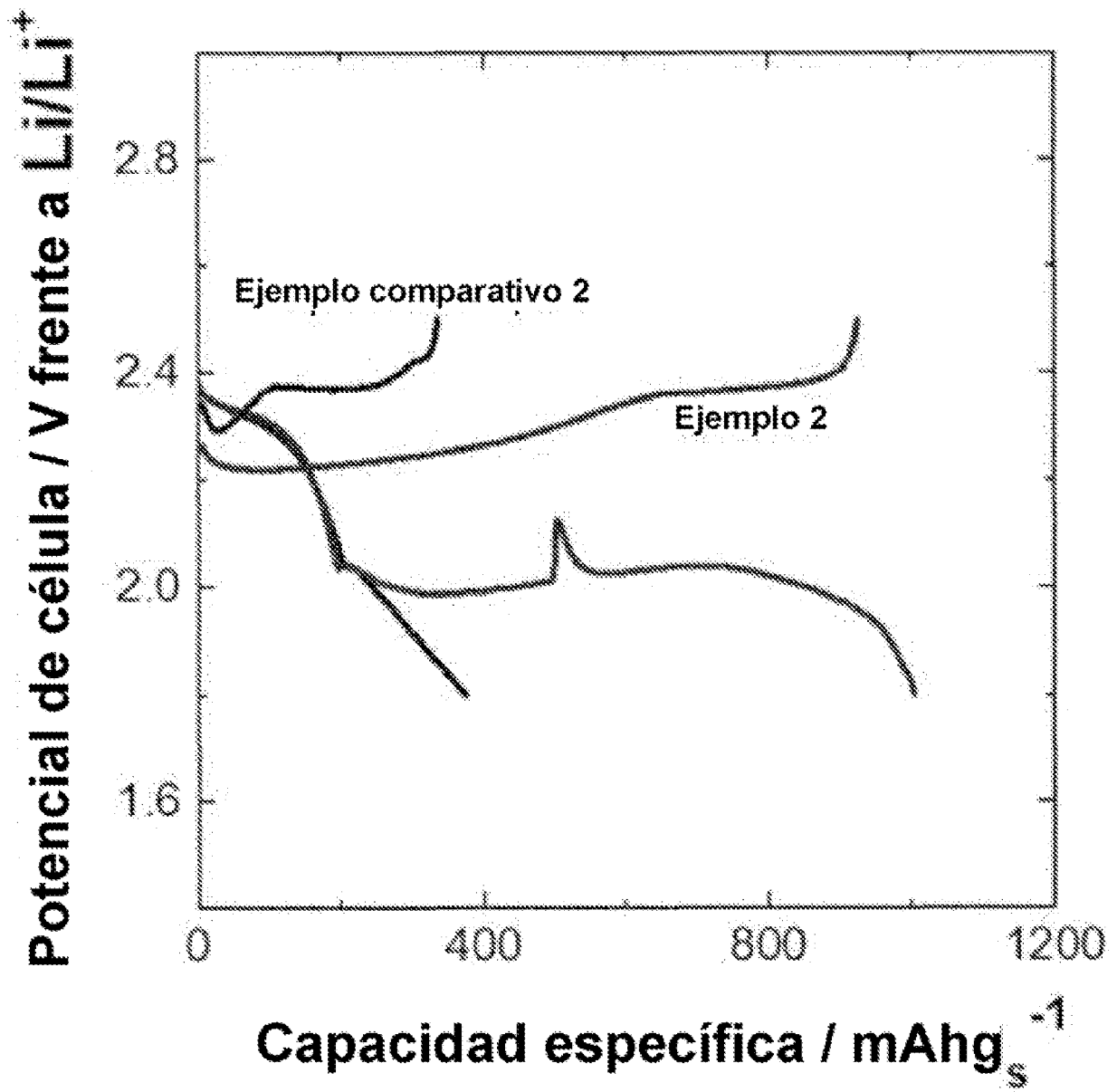
[ Figura 11 ]



[ Figura 12 ]

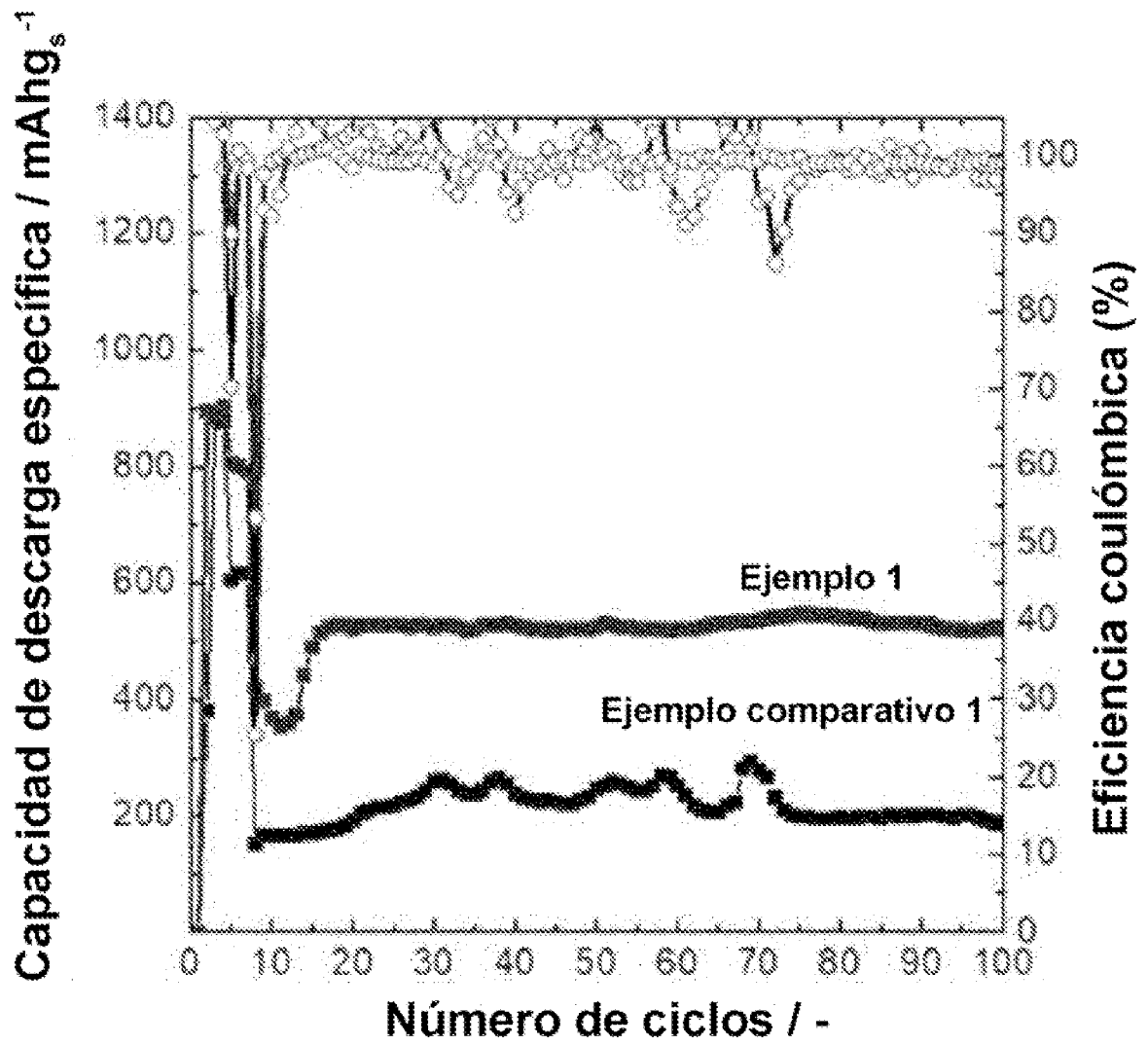


[ Figura 13]





[ Figura 14 ]



[ Figura 15 ]

