

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 834 680**

51 Int. Cl.:

H01M 4/1393 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

C07D 233/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2017** **E 17382465 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2020** **EP 3432388**

54 Título: **Cátodo para baterías de litio-azufre**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.06.2021

73 Titular/es:

ACONDICIONAMIENTO TARRASENSE (100.0%)
C. de la Innovació 2
08225 Terrassa, Barcelona, ES

72 Inventor/es:

VALDIVIELSO PABLO, ÁNGEL M.;
AUCHER, CHRISTOPHE;
GUTIÉRREZ-TAUSTE, DAVID y
AUBOUY, LAURENT

74 Agente/Representante:

INGENIAS CREACIONES, SIGNOS E
INVENCIONES, SLP

ES 2 834 680 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

Cátodo para baterías de litio-azufre

5 **Campo de la técnica**

La presente invención se refiere a una nueva sal de imidazolio adecuada para funcionalizar materiales de carbono utilizados como cátodo para baterías de litio-azufre.

Estado de la técnica anterior

10 Las baterías de litio-azufre (Li-S) son el objeto de una gran cantidad de líneas de investigación porque teóricamente podrían suministrar 2600 Wh/kg, que es mucho más de lo que suministran las baterías de litio del actual estado de la técnica, cuya densidad de energía teórica y práctica es de 430 a 570 Wh/kg para $\text{LiC}_6\text{-LiCoO}_2$ y de 120 a 180 Wh/kg para sistemas $\text{Li-LiMn}_2\text{O}_4$. Además, están hechas con materiales relativamente económicos y no tóxicos.

15 Las baterías Li-S muestran características ventajosas específicas tales como: recargables, densidad de energía y potencia específica relativamente altas, relativamente ligeras, operan en un amplio rango de temperaturas (desde aproximadamente -50°C hasta aproximadamente 70°C), mecanismo intrínseco de protección contra sobrecarga, proporcionan seguridad, materiales de cátodo relativamente económicos (azufre) y relativamente seguras para el medio ambiente, en comparación con las baterías de iones de litio.

Las baterías Li-S generalmente incluyen un ánodo de litio, un electrolito, un separador poroso y un cátodo de azufre. En una operación de descarga de la batería, el ánodo de litio se oxida para formar iones litio, mientras que el cátodo de azufre se reduce para formar polisulfuros.

20 Sin embargo, tienen varias desventajas que incluyen: a) energía específica práctica relativamente baja (200-300 Wh/kg) frente a valores esperados de 450-650 Wh / kg; b) disminución rápida de la capacidad durante el ciclo (0,1-0,4% por ciclo); y c) altas tasas de autodescarga (8-15% por mes), como se describe en Kolosnitsyn *et al.*, Lithium-Sulfur Batteries: Problems and Solutions, Russian J. Electrochem., 2008, 44 (5), 506-509.

25 Estas desventajas son causadas por la baja conductividad del azufre y sus productos finales de descarga, la expansión del cátodo tras la litación y la solubilidad del azufre y de los polisulfuros de litio en los electrolitos de la batería. La expansión del cátodo se produce porque los volúmenes molares de sulfuro y polisulfuros de litio son aproximadamente un 80% superiores que los del azufre. La disolución parcial de polisulfuros conduce a la corrosión del ánodo y a la formación de compuestos polisulfuro más cortos. Los polisulfuros cortos, a su vez, se difunden y migran al cátodo donde se re-oxidan o reaccionan con el azufre sólido del cátodo para formar polisulfuros más largos, iniciándose un mecanismo de lanzadera (*shuttle*), que lleva a una baja eficiencia de la conversión de energía. La migración de polisulfuros a través del separador y su reacción en una superficie del ánodo provoca una degradación adicional del rendimiento y de la capacidad, como se describe en Bresser *et al.*, Recent progress and remaining challenges in sulfur-based lithium secondary batteries - a review, Chem. Commun., 2013, 49 (90), 10545-10562.

30 Se han hecho varios intentos para abordar la insuficiente duración del ciclo y la baja tasa de rendimiento de las baterías Li-S convencionales.

Un método consiste en encapsular azufre con materiales conductores como el carbono mesoporoso, como se describe en Ji *et al.*, A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries, Nat. Met., 2009, 8, 500-506.

35 Otro método descrito en Xin *et al.*, Smaller Sulfur Molecules Promise Better Lithium-Sulfur Batteries, J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 18510-1818513, se refiere a la síntesis de pequeñas moléculas de azufre en el espacio limitado de una matriz de carbono microporoso que evita la formación desfavorable de los polisulfuros de cadena larga y, por lo tanto, evita el problema de disolución.

40 Otra técnica incluye modificar el cátodo para evitar la migración de polisulfuro a través del separador poroso al ánodo de superficie y estabilizar el sistema. Se han propuesto varias soluciones técnicas en el estado de la técnica. Por ejemplo, en Liu *et al.*, Nanostructured Metal Oxides and Sulfides for Lithium-Sulfur Batteries, Adv. Mater. 2017, 1601759 se describe la nanoencapsulación de azufre, por ejemplo, utilizando Ti_4O_7 , mientras que en Qian *et al.*, Zn-MOF derived micro/meso porous carbon nanorod for high performance lithium-sulfur battery, RSC Adv., 2016, 6 (97), 94629, se describe la impregnación en un material poroso, como los materiales metal-orgánicos estructurados ("metal-organic framework", MOF) de zinc.

Teniendo en cuenta que el aprisionamiento físico de los compuestos de polisulfuro por sí solo no es suficiente para evitar la disolución de esos compuestos en el electrolito, otro método consiste en la modificación del cátodo de azufre para mejorar la unión química con las especies de polisulfuro. Por ejemplo, en Ji *et al.*, Graphene Oxide as a Sulfur Immobilizer

in High Performance Lithium/Sulphur Cells, J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 18522-18525, se describe el uso de óxido de grafeno, que tiene grupos ricos en oxígeno, para inmovilizar especies de azufre y polisulfuro en baterías de Li-S.

La mejora de las propiedades electroquímicas de una batería de Li-S se describe en Wang et al., Nitrogen-doped graphene/sulfur composite as cathode material for high capacity lithium-sulfur batteries, J. Power Sources, 2014, 256, 361-368, en el que se utilizaron láminas de grafeno dopado con nitrógeno para inmovilizar azufre mediante la deposición de azufre *in situ*.

La producción de materiales de carbono dopados con nitrógeno para mejorar la capacidad de adsorción química se describe también en Ding et al., Facile Solid-State Growth of 3D Well-Interconnected Nitrogen-Rich Carbon Nanotube-Graphene Hybrid Architectures for Lithium-Sulfur Batteries, Adv. Funct. Mater., 2016, 26, 1112-1119.

Otro método para mejorar las baterías de Li-S se describe en Xie et al., Ferroelectric-Enhanced Polysulfide Trapping for Lithium-Sulfur Battery Improvement, Adv. Mat., 2016, 201604724, donde la adición de un material ferroeléctrico, como BaTiO₃ (BTO), en forma de nanopartículas en el cátodo de la batería, ancla los polisulfuros, evitando que se disuelvan y que provoquen la pérdida de materiales activos en el cátodo.

En la solicitud de patente internacional WO-A-2017/091271 se describen nuevos materiales de cátodo, incluyendo un óxido u oxinitruro de metal con una estructura porosa, y en la solicitud de patente internacional WO-A-2017/079976 se describe un material compuesto (*composite*) de azufre-carbono que comprende un material poroso de carbono altamente gráfitico y azufre para preparar un cátodo de una batería Li-S.

En la solicitud de patente internacional WO-A-2017/052246 se describe un cátodo, que comprende nanopartículas metálicas que aumentan la reactividad del azufre y la capacidad eléctrica del cátodo. Además, los productos de reacción de la batería, como el sulfuro de litio, se descomponen fácilmente mediante una reacción catalítica, de modo que se pueden mejorar las características de vida útil.

Otro método para mejorar las baterías de Li-S se describe en la solicitud de patente internacional WO-A-2016/094301, en la que se utiliza un cátodo multicapa que mitiga los problemas de la atenuación de la capacidad y de la baja densidad de potencia que existen en los cátodos de azufre.

Así, en el estado de la técnica existen métodos más o menos complejos para mejorar el rendimiento de las baterías Li-S. Sin embargo, existe la necesidad de proporcionar nuevos cátodos para baterías Li-S, preparados a partir de compuestos fácilmente disponibles mediante procesos que sean fácilmente escalables y sin problemas de manipulación.

Objeto de la invención

El objeto de la presente invención es un compuesto de fórmula general (I).

También forma parte de la invención un proceso para preparar un compuesto de fórmula general (I).

También forma parte de la invención un proceso para preparar un material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI) a partir de un compuesto de fórmula general (I) y un material de carbono.

También forma parte de la invención un material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI) obtenible mediante dicho proceso.

También forma parte de la invención un material compuesto (*composite*) que comprende el material funcionalizado de fórmula general (VI) y azufre.

También forma parte de la invención una tinta acuosa que comprende dicho material compuesto (*composite*).

También forma parte de la invención un cátodo que comprende dicho material de carbono funcionalizado.

También forma parte de la invención el uso de dicho material de carbono funcionalizado para preparar un cátodo.

También forma parte de la invención una batería de litio-azufre que comprende dicho material de carbono funcionalizado.

También forma parte de la invención una batería litio-azufre comprende dicho cátodo.

También forma parte de la invención el uso de dicho material de carbono funcionalizado para preparar una batería de litio-azufre.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 representa las curvas de voltaje de carga y descarga para ciclos seleccionados (1, 2 y 10) de una batería que comprende un cátodo que comprende material de carbono funcionalizado y aditivo conductor funcionalizado según la invención, preparado como se describe en el Ejemplo 9. En ordenadas se representa el voltaje vs. Li^+/Li , y en abscisas se representa la capacidad específica en mA.h.g^{-1} .

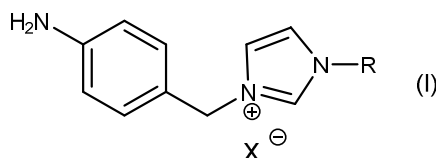
La Figura 2 representa las curvas de voltaje de carga y descarga para ciclos seleccionados (1, 2 y 10) de una batería que comprende un cátodo que comprende un material de carbono no funcionalizado comparativo y aditivo conductor no funcionalizado, preparado como se describe en el Ejemplo 11. En ordenadas se representa el voltaje vs. Li^+/Li , y en abscisas se representa la capacidad específica en mA.h.g^{-1} .

La Figura 3 representa las curvas de voltaje de carga y descarga para ciclos seleccionados (1, 2 y 10) de una batería que comprende un cátodo que comprende material de carbono funcionalizado y aditivo conductor funcionalizado según la invención, preparado como se describe en el Ejemplo 10. En ordenadas se representa el voltaje vs. Li^+/Li , y en abscisas se representa la capacidad específica en mA.h.g^{-1} .

La Figura 4 representa las curvas de voltaje de carga y descarga para ciclos seleccionados (1, 2 y 10) de una batería que comprende un cátodo que comprende material de carbono no funcionalizado comparativo y aditivo conductor no funcionalizado, preparado como se describe en el Ejemplo 12. En ordenadas se representa el voltaje vs. Li^+/Li , y en abscisas se representa la capacidad específica en mA.h.g^{-1} .

Descripción detallada de la invención

El objeto de la presente invención es un compuesto de fórmula general (I):



en donde:

- R es un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ lineal o ramificado, o $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ alicíclico, y
- X^- es bromuro (Br^-), cloruro (Cl^-), bis[(trifluorometil)sulfonil]imida ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, TFSI), o bis(flurosulfonil)imida ($(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, FSI).

Los autores de la presente invención han desarrollado un compuesto de fórmula general (I) que, sorprendentemente, es útil para modificar la superficie de materiales de carbono tales como polvo de grafito, fibras de grafito, fibras de carbono, tela de carbono, productos de carbono vítreo, productos de carbón activado o nanotubos de carbono, para producir compuestos funcionalizados, que son adecuados para la preparación de cátodos para baterías de litio-azufre mediante un proceso fácilmente escalable, evitándose el uso de reacciones químicas con reactivos costosos y sensibles y reacciones electroquímicas. Las ventajas del compuesto de fórmula general (I) es que se utilizan materiales comerciales y económicos para preparar materiales adecuados para la fabricación de cátodos. Además, la unión o injerto del compuesto de fórmula general (I) sobre un material de carbono se realiza en una sola etapa, utilizando reactivos químicos y solventes económicos, y evitándose cualquier proceso electroquímico.

En la presente descripción, así como en las reivindicaciones, las formas singulares "un", "una", "el", "la" incluyen también la referencia en plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

En esta descripción, los porcentajes (%) se expresan en peso/peso a menos que se indique lo contrario, y en las composiciones, la suma de los porcentajes de los diferentes componentes se ajusta para sumar 100%.

Compuesto de fórmula general (I)

El compuesto de fórmula general (I) forma parte de la presente invención.

En una realización preferida, R se selecciona de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ lineal o ramificado, más preferiblemente de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ lineal o ramificado, más preferiblemente de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$ lineal o ramificado, más preferiblemente de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ lineal, y aún más preferiblemente es metilo. En una realización preferida, X^- es bromuro. En otra realización preferida, X^- es cloruro. En otra realización preferida, X^- es $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$. En otra realización preferida, X^- es $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$.

En una realización preferida, R se selecciona de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ lineal o ramificado, y X^- es bromuro (Br^-), cloruro (Cl^-), $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ o $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, más preferiblemente bromuro.

En una realización más preferida, R se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado y X⁻ es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻), (CF₃SO₂)₂N⁻ o (FSO₂)N⁻, más preferiblemente bromuro.

En una realización aún más preferida, R se selecciona de alquilo C₁-C₅ lineal o ramificado, y X⁻ es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻), (CF₃SO₂)₂N⁻ o (FSO₂)N⁻, más preferiblemente bromuro.

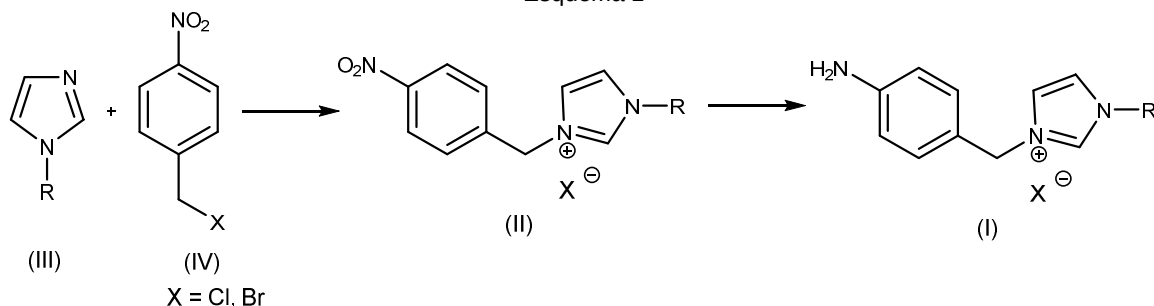
En una realización aún más preferida, R se selecciona de alquilo C₁-C₄ lineal y X⁻ es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻), (CF₃SO₂)₂N⁻ o (FSO₂)N⁻, más preferiblemente bromuro.

En una realización aún más preferida, R es metilo, y X⁻ es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻), (CF₃SO₂)₂N⁻ o (FSO₂)N⁻, más preferiblemente bromuro.

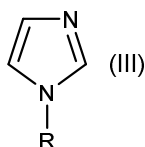
En otra realización preferida, R es C₃-C₁₀ alicíclico, preferiblemente C₃-C₆, y X⁻ es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻), (CF₃SO₂)₂N⁻ o (FSO₂)N⁻, más preferiblemente bromuro.

El compuesto de fórmula general (I) se puede preparar usando métodos estándar disponibles para el químico orgánico. Por ejemplo, se puede preparar de acuerdo con la ruta sintética que se muestra en el Esquema 1:

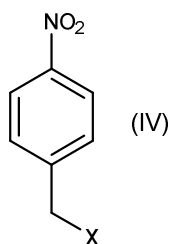
Esquema 1



El proceso para preparar el compuesto de fórmula general (I) comprende la reacción de un compuesto de fórmula general (III)



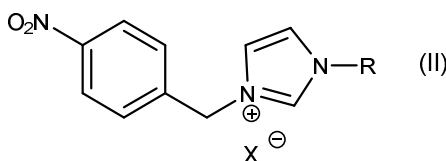
con un compuesto de fórmula general (IV)



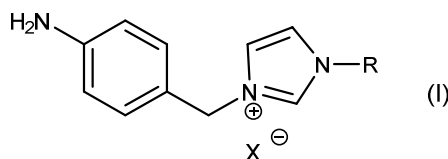
en donde:

- R es un alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, o C₃-C₁₀ alicíclico, y
- X es Br o Cl,

para obtener un compuesto de fórmula general (II)



, que es reducido a continuación para obtener un compuesto de fórmula general (I)



En la primera etapa, el alquil imidazol (III) reacciona con el nitroderivado (IV) para obtener el compuesto de fórmula general (II), que se reduce al compuesto de fórmula general (I).

Los alquilimidazoles de fórmula general (III) son compuestos fácilmente disponibles, por ejemplo, por alquilación de imidazoles como se describe en Lopez-Pestaña *et al.*, Macroporous and Mesoporous Mat., 2004, 67, 87-94. Algunos de ellos se pueden comprar porque están disponibles comercialmente, por ejemplo, 1-metilimidazol, 1-etilimidazol, 1-propilimidazol, 1-ciclopropilimidazol, 1-butilimidazol, 1-pentilimidazol, 1-hexilimidazol, 1-ciclohexilimidazol, 1-octilimidazol, 1-dodecylimidazole, 1-tetradecylimidazole o 1-stearylimidazole.

Los nitroderivados de fórmula general (IV) pueden prepararse siguiendo métodos estándar para la síntesis orgánica, o incluso adquirirse porque están disponibles comercialmente, por ejemplo, bromuro de 4-nitrobencilo.

En la primera etapa, es decir, la etapa de acoplamiento, normalmente se usa un disolvente seleccionado del grupo que consiste en acetato de etilo, diclorometano, tetrahidrofurano o acetonitrilo. La reacción se suele realizar a una temperatura comprendida entre 20° C y 100° C, preferentemente entre 40° C y 80° C, y más preferentemente entre 60° C y 70° C. En el caso de utilizar acetato de etilo, la reacción se realiza preferentemente a una temperatura de 65° C. La reacción se lleva a cabo preferiblemente bajo atmósfera inerte, por ejemplo, bajo nitrógeno o argón. El producto condensado de fórmula general (II) se aísla habitualmente de la mezcla de reacción mediante precipitación y filtración. El producto, normalmente un sólido, se lava con disolvente frío y se seca al vacío a una temperatura comprendida entre 20° C y 70° C, preferiblemente entre 30° C y 60° C, más preferiblemente entre 45° C y 55° C, y más preferiblemente a una temperatura de 50° C. Si es necesario, se puede purificar adicionalmente mediante recristalización de un disolvente adecuado.

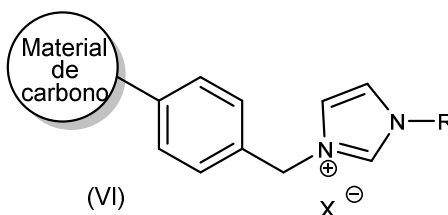
En la segunda etapa, es decir, la etapa de reducción, el compuesto de fórmula general (II) se reduce al compuesto amina derivado de fórmula general (I) usando métodos bien conocidos para transformar un grupo nitro en un grupo amina. Por ejemplo, usando hidrazina en presencia de óxidos de hierro como catalizador, como se describe en Lauwiner *et al.*, J. Appl. Catal. A Gen., 1998, 172, 141-148. El catalizador se elimina, una vez que se ha completado la reacción, por ejemplo, mediante filtración, y el compuesto de fórmula general (I) se aísla habitualmente mediante precipitación y filtración o eliminando el disolvente por destilación. Si es necesario, puede purificarse adicionalmente mediante recristalización de un disolvente adecuado.

El proceso para preparar el compuesto de fórmula general (I), en donde X⁻ es bis[(trifluorometil)sulfonyl]imida ((CF₃SO₂)₂N⁻, TFSI) o bis (fluorosulfonyl)imida ((FSO₂)N⁻, FSI), comprende una etapa adicional en la que el anión halogenuro, bromuro o cloruro, se sustituye por TFSI o FSI en una reacción de metátesis en presencia de una sal alcalina de TFSI o FSI.

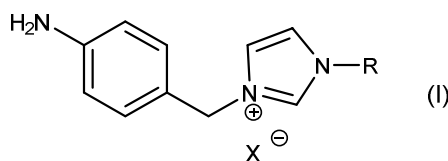
La reacción de metátesis se puede llevar a cabo usando procedimientos estándar bien conocidos por el experto en la materia. Por ejemplo, a una solución de bromuro de fórmula general (I) en agua se le puede adicionar una solución de LiTFSI o LFSI en agua. El compuesto de fórmula general (I), en donde X⁻ es TFSI o FSI puede extraerse con un disolvente orgánico, tal como diclorometano, y aislarse mediante métodos conocidos.

Material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI)

También forma parte de la invención un proceso para preparar un material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI):



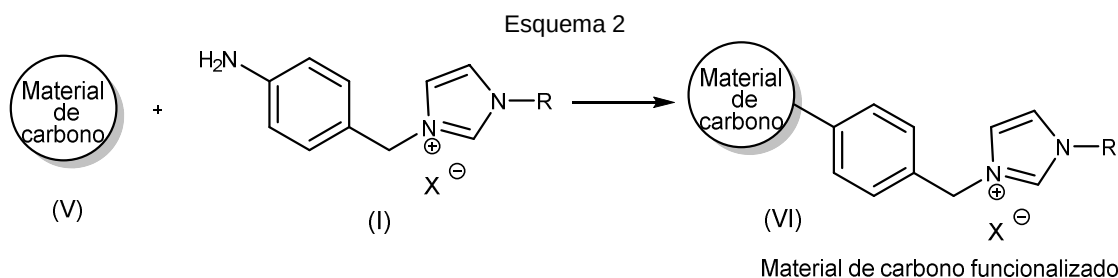
El proceso comprende la reacción del compuesto de fórmula general (I)



5 de la invención con un material de carbono.

El material de carbono adecuado para reaccionar con el compuesto de fórmula general (I) se selecciona del grupo que consiste en negro de carbón, nanotubos de carbono, nanotubos de carbono de pared múltiple, carbón activado, polvo de grafito, fibra de grafito, grafeno, fibra de carbono, tela de carbono, y carbono vítreo. Preferiblemente, el material de carbono se selecciona de negro de carbón y nanotubos de carbono de pared múltiple.

10 El proceso comprende la generación de una sal de diazonio a partir del compuesto de fórmula general (I) y la reacción de la sal de diazonio generada con el material de carbono. En una realización preferida, esta sal de diazonio se produce a partir del compuesto de fórmula general (I), por reacción con un nitrito orgánico o inorgánico y un ácido inorgánico, por ejemplo, ácido clorhídrico. El compuesto de diazonio reacciona con el material de carbono (V) produciendo un material de carbono funcionalizado (VI), que contiene el grupo imidazolio unido mediante un enlace covalente, como se muestra en el Esquema 2:



20 Este proceso se puede llevar a cabo bajo una variedad de condiciones de reacción y en cualquier tipo de medio de reacción, incluyendo sistemas de disolventes próticos y apróticos o suspensiones como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO-A-96/18690. Preferiblemente, la sal de diazonio se forma *in situ*. Si se desea, el producto de carbono puede aislarse y secarse por medios conocidos en el estado de la técnica. Además, el producto de carbono resultante se puede tratar para eliminar impurezas mediante técnicas conocidas. Las realizaciones preferidas de ese proceso se describen a continuación y se muestran en los ejemplos.

25 El material de carbono funcionalizado resultante de fórmula general (VI) es útil en aplicaciones conocidas para materiales de carbono no tratados, en particular, la preparación de cátodos para baterías Li-S, mostrando propiedades ventajosas no asociadas a materiales de carbono no tratados.

30 El proceso de fijación se puede llevar a cabo en una amplia variedad de condiciones y, en general, no está limitado por ninguna condición particular. La reacción se lleva a cabo normalmente en condiciones ácidas, y la temperatura puede oscilar preferiblemente entre 0° C y 100° C. Las sales de diazonio, como es sabido en el estado de la técnica, pueden formarse, por ejemplo, mediante la reacción de aminas primarias con soluciones acuosas de ácido nitroso. Una discusión general de las sales de diazonio y los métodos para su preparación se encuentra, por ejemplo, en March, *Advanced Organic Chemistry; Reactions, Mechanisms, and Structure*, 5ª edición, 2001, Wiley.

35 En ese proceso, la sal de diazonio puede prepararse previamente a la reacción con el material de carbono o, más preferiblemente, generarse *in situ* usando técnicas conocidas en el estado del arte. En un proceso particularmente preferido, tanto el ácido nitroso como la sal de diazonio se generan *in situ*. Una sal de diazonio, como es conocido en el estado de la técnica, puede generarse por reacción de una amina primaria, un nitrito y un ácido. El nitrito puede ser cualquier nitrito metálico, preferiblemente nitrito de litio, nitrito de sodio, nitrito de potasio o nitrito de zinc, o cualquier nitrito orgánico como, por ejemplo, nitrito de isoamilo o nitrito de etilo. El ácido puede ser cualquier ácido, inorgánico u orgánico, que sea eficaz para la generación de la sal de diazonio. Entre los ácidos preferidos se incluyen ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico.

40 El proceso puede llevarse a cabo en cualquier medio de reacción que permita que tenga lugar la reacción entre la sal de diazonio y el material de carbono. Preferiblemente, el medio de reacción es un sistema a base de disolvente. El disolvente puede ser un disolvente prótico, un disolvente aprótico o una mezcla de disolventes. Los disolventes próticos son disolventes, como el agua o el metanol, que contienen un átomo de hidrógeno unido a un átomo de oxígeno o a un átomo de nitrógeno y, por tanto, son suficientemente ácidos para formar enlaces de hidrógeno. Los disolventes apróticos son disolventes que no contienen hidrógenos ácidos. Entre los disolventes apróticos se incluyen, por ejemplo, disolventes como tales como hexanos, tetrahidrofurano (THF), acetonitrilo y benzonitrilo.

El proceso se lleva a cabo preferiblemente en un medio de reacción prótico, es decir, en un único disolvente prótico o una mezcla de disolventes que contenga al menos un disolvente prótico. Los medios próticos preferidos incluyen, pero no se limitan a agua, medios acuosos que contienen agua y otros disolventes, alcoholes y cualquier medio que contenga un alcohol, o mezclas de dichos medios.

5 En general, el proceso de la invención produce subproductos inorgánicos, tales como sales. Estos subproductos pueden ser indeseables y problemáticos en algunos casos. Algunas posibles formas de producir un producto de carbono según un proceso de la invención sin sales o subproductos inorgánicos no deseados son las siguientes. En primer lugar, la sal de diazonio se puede purificar antes de su uso, eliminando los subproductos inorgánicos no deseados por medios conocidos en el estado de la técnica. En segundo lugar, la sal de diazonio se puede generar con el uso de un nitrito orgánico como agente de diazotización, produciéndose el alcohol correspondiente en lugar de una sal inorgánica. En
10 tercer lugar, los subproductos inorgánicos se pueden eliminar mediante lavado con un disolvente adecuado. Los expertos en la materia pueden conocer otros métodos.

Además de los subproductos inorgánicos, un proceso de la invención también puede producir subproductos orgánicos. Éstos pueden eliminarse, por ejemplo, mediante extracción con disolventes orgánicos. Los expertos en la materia pueden conocer otros métodos.

15 El porcentaje de funcionalización del material de carbono depende normalmente del material de carbono, de la relación entre el compuesto de fórmula general (I) y el material de carbono, expresada en % en peso, y de la concentración del compuesto de fórmula general (I) en la mezcla de reacción.

Preferiblemente, el material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI) se selecciona de negro de carbón y nanotubos de carbono de pared múltiple, en donde R se selecciona de alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, más preferiblemente de alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, aún más preferiblemente de alquilo C₁-C₅ lineal o ramificado, aún
20 más preferiblemente de alquilo C₁-C₄ lineal, y aún más preferiblemente es metilo. En una realización preferida, X⁻ es bromuro. En otra realización preferida, X⁻ es cloruro. En otra realización preferida, X⁻ es (CF₃SO₂)₂N⁻. En otra realización preferida, X⁻ es (FSO₂)N⁻. En una realización preferida, R se selecciona de alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, y X⁻ es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻), (CF₃SO₂)₂N⁻ o (FSO₂)N⁻, más preferiblemente bromuro. En una realización más preferida, R se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, y X⁻ es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻), (CF₃SO₂)₂N⁻ o (FSO₂)N⁻, más preferiblemente bromuro. En una realización aún más preferida, R se selecciona de alquilo C₁-C₅ lineal o ramificado, y X⁻ es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻), (CF₃SO₂)₂N⁻ o (FSO₂)N⁻, más preferiblemente bromuro. En una realización aún más preferida, R se selecciona de alquilo C₁-C₄ lineal, y X⁻ es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻), (CF₃SO₂)₂N⁻ o (FSO₂)N⁻, más
25 preferiblemente bromuro. En una realización aún más preferida, R es metilo y X⁻ es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻), (CF₃SO₂)₂N⁻ o (FSO₂)N⁻, más preferiblemente bromuro.

En una realización preferida, el material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI) es negro de carbón, R es metilo y X⁻ es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻), (CF₃SO₂)₂N⁻ o (FSO₂)N⁻, más preferiblemente bromuro.

30 En otra realización, el material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI) son nanotubos de carbono de pared múltiple, R es metilo y X⁻ es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻), (CF₃SO₂)₂N⁻ o (FSO₂)N⁻, más preferiblemente bromuro.

Normalmente, la relación entre el compuesto de fórmula general (I) y el material de carbono, expresada en % en peso, está comprendida entre 3% y 60%, preferiblemente entre 4% y 20%, más preferiblemente entre 5% y 7%, y aún más preferiblemente 6%.

35 Por lo general, la concentración del compuesto de fórmula general (I) en la mezcla de reacción está comprendida entre 2 mM y 25 mM, preferiblemente entre 4 mM y 20 mM, más preferiblemente entre 6 mM y 10 mM, y aún más preferiblemente entre 7 mM y 8 mM.

En una realización preferida, la relación entre el compuesto de fórmula general (I) y el material de carbono, expresada en % en peso, está comprendida entre el 5% y el 7%, y la concentración del compuesto de fórmula general (I) en la mezcla de reacción está comprendida entre 7 mM y 8 mM.

40 En una realización más preferida, la relación entre el compuesto de fórmula general (I) y el material de carbono, expresada en % en peso, es de aproximadamente el 6% y la concentración del compuesto de fórmula general (I) en la mezcla de reacción es de aproximadamente 7,5 mM.

El negro de carbón está disponible comercialmente, por ejemplo, en Akzo Nobel (EE.UU.) y Merck (Alemania). Los nanotubos de carbono, incluidos los de pared múltiple, están disponibles, por ejemplo, en Nanocyl (Bélgica) y Tokyo Chemical Industry (Japón). El carbón activado y el polvo de grafito están disponibles comercialmente, por ejemplo, en Merck (Alemania). Las fibras de grafito están disponibles comercialmente, por ejemplo, en Nippon Graphite Fibers (Japón). Las fibras de carbono están disponibles comercialmente, por ejemplo, en Fiber Glast (EE.UU.). La tela de carbono está disponible comercialmente, por ejemplo, en Easy Composites (Reino Unido). El carbono vítreo está disponible comercialmente, por ejemplo, en Structure Prove (EE.UU.).

También forma parte de la invención el material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI) obtenible según el proceso expuesto anteriormente.

Material compuesto (*composite*) que comprende material funcionalizado de fórmula general (VI) y azufre

- 5 También forma parte de la invención el material compuesto (*composite*) que comprende el material funcionalizado de fórmula general (VI) de la invención y azufre.

10 Preferiblemente, el material funcionalizado de fórmula general (VI) es material de carbono funcionalizado seleccionado del grupo que consiste en negro de carbón, nanotubos de carbono, nanotubos de carbono de pared múltiple, carbón activado, polvo de grafito, fibra de grafito, grafeno, fibra de carbono, tela de carbono, y carbono vítreo, más preferiblemente seleccionado de negro de carbón y nanotubos de carbono de pared múltiple, en donde R se selecciona de alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, más preferiblemente de alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, aún más preferiblemente de alquilo C₁-C₅ lineal o ramificado, aún más preferiblemente de alquilo C₁-C₄ lineal, y aún más preferiblemente es metilo. En una realización preferida, X⁻ es bromuro. En otra realización preferida, X⁻ es cloruro. En otra realización preferida, X⁻ es (CF₃SO₂)₂N⁻. En otra realización preferida, X⁻ es (FSO₂)N⁻. En una realización preferida, R se selecciona de alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, y X⁻ es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻), (CF₃SO₂)₂N⁻ o (FSO₂)N⁻, más preferiblemente bromuro. En una realización más preferida, R se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, y X⁻ es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻), (CF₃SO₂)₂N⁻ o (FSO₂)N⁻, más preferiblemente bromuro. En una realización aún más preferida, R se selecciona de alquilo C₁-C₅ lineal o ramificado, y X⁻ es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻), (CF₃SO₂)₂N⁻ o (FSO₂)N⁻, más preferiblemente bromuro. En una realización aún más preferida, R se selecciona de alquilo C₁-C₄ lineal, y X⁻ es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻), (CF₃SO₂)₂N⁻ o (FSO₂)N⁻, más preferiblemente bromuro. En una realización aún más preferida, R es metilo y X⁻ es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻), (CF₃SO₂)₂N⁻ o (FSO₂)N⁻, más preferiblemente bromuro.

20 En una realización preferida, el material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI) es negro de carbón, R es metilo y X⁻ es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻), (CF₃SO₂)₂N⁻ o (FSO₂)N⁻, más preferiblemente bromuro.

En otra realización, el material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI) son nanotubos de carbono de pared múltiple, R es metilo y X⁻ es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻), (CF₃SO₂)₂N⁻ o (FSO₂)N⁻, más preferiblemente bromuro.

El material compuesto (*composite*) puede prepararse mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:

- 25 1) homogeneizar material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI) y azufre en forma de polvo, preferiblemente mediante mortero, y más preferiblemente utilizando hexano para preparar una suspensión hasta la evaporación del hexano, y
2) calentar la mezcla homogeneizada obtenida en la etapa 1) a una temperatura comprendida entre 120° C y 200° C, preferentemente entre 140° C y 180° C, y más preferentemente entre 150° C y 160° C.

La etapa de calentamiento facilita la infiltración del azufre fundido en la superficie porosa del material de carbono.

30 Normalmente, el material compuesto (*composite*) muestra una distribución de tamaño de partícula de D₁₀ aproximadamente 4-5 μm, D₅₀ aproximadamente 10-12 μm y D₉₀ aproximadamente 55-65 μm, donde la distribución de tamaño de partícula se determina en agua siguiendo procedimientos estándar, tales como dispersión de luz Malvern.

El material compuesto (*composite*) comprende de 60% a 90% en peso, preferiblemente de 65% a 85% en peso, más preferiblemente de 70% a 82% en peso, más preferiblemente de 75% a 80% en peso, y aún más preferiblemente 79% en peso de azufre.

35 Tinta acuosa

También forma parte de la invención una tinta acuosa que comprende el material compuesto (*composite*) que comprende el material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI) de la invención y azufre.

La tinta acuosa comprende:

- 40 a) el material compuesto (*composite*) que comprende el material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI) de la invención y azufre,
b) un aditivo conductor,
c) un agente estabilizante,
d) un aglutinante, y
e) agua como disolvente

Un aditivo conductor es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en negro de carbón, nanotubos de carbono, nanotubos de carbono de pared múltiple, carbón activado, polvo de grafito, fibra de grafito, grafeno, fibra de carbono, tela

de carbono y carbono vítreo. Preferiblemente, el aditivo conductor se selecciona entre negro de carbón y nanotubos de carbono de pared múltiple.

En una realización preferida, el aditivo conductor es el material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI), como se describe anteriormente.

Preferiblemente, el material funcionalizado de fórmula general (VI) es material de carbono funcionalizado seleccionado del grupo que consiste en negro de carbono, nanotubos de carbono, nanotubos de carbono de pared múltiple, carbón activado, polvo de grafito, fibra de grafito, grafeno, fibra de carbono, tela de carbono, y carbono vítreo, más preferiblemente seleccionado de negro de carbón y nanotubos de carbono de pared múltiple, en donde R se selecciona de alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, más preferiblemente de alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, aún más preferiblemente de alquilo C₁-C₅ lineal o ramificado, aún más preferiblemente de alquilo C₁-C₄ lineal, y aún más preferiblemente es metilo. En una realización preferida, X⁻ es bromuro. En otra realización preferida, X⁻ es cloruro. En otra realización preferida, X⁻ es (CF₃SO₂)₂N⁻. En otra realización preferida, X⁻ es (FSO₂)N⁻. En una realización preferida, R se selecciona de alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, y X⁻ es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻), (CF₃SO₂)₂N⁻ o (FSO₂)N⁻, más preferiblemente bromuro. En una realización más preferida, R se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, y X⁻ es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻), (CF₃SO₂)₂N⁻ o (FSO₂)N⁻, más preferiblemente bromuro. En una realización aún más preferida, R se selecciona de alquilo C₁-C₅ lineal o ramificado, y X⁻ es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻), (CF₃SO₂)₂N⁻ o (FSO₂)N⁻, más preferiblemente bromuro. En una realización aún más preferida, R se selecciona de alquilo C₁-C₄ lineal, y X⁻ es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻), (CF₃SO₂)₂N⁻ o (FSO₂)N⁻, más preferiblemente bromuro. En una realización aún más preferida, R es metilo y X⁻ es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻), (CF₃SO₂)₂N⁻ o (FSO₂)N⁻, más preferiblemente bromuro.

En una realización preferida, el material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI) es negro de carbón, R es metilo y X⁻ es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻), (CF₃SO₂)₂N⁻ o (FSO₂)N⁻, más preferiblemente bromuro.

En otra realización, el material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI) son nanotubos de carbono de pared múltiple, R es metilo y X⁻ es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻), (CF₃SO₂)₂N⁻ o (FSO₂)N⁻, más preferiblemente bromuro.

El agente estabilizante se selecciona del grupo que consiste en carboximetil celulosa de sodio, goma xantana, hidroxipropilmetil celulosa, carbómero, polivinilpirrolidona y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el agente estabilizante es carboximetil celulosa de sodio. El agente estabilizante confiere propiedades reológicas a la tinta para estabilizar la dispersión del material compuesto (*composite*) y el aditivo conductor.

El aglutinante se selecciona entre: copolímero de caucho estireno-butadieno, poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF-HFP), polivinilpirrolidona (PVP), mezcla de PVP con polietilen imina (PEI), polianilina (PANI) y poliácido de litio (LiPAA). En una realización preferida, el aglutinante es un copolímero de caucho estireno-butadieno (SBR) basado en agua. En una realización más preferida, el aglutinante SBR tiene un contenido de sólidos comprendido entre 40% y 60% en peso, preferiblemente entre 45% y 55% en peso, y más preferiblemente entre 48% y 52% en peso. En una realización preferida, el aglutinante muestra una temperatura de transición vítrea comprendida entre -10° C y -25° C, preferiblemente entre -15° C y 21° C, más preferiblemente entre -17° C y -19° C, y aún más preferiblemente -18° C. En una realización preferida, la viscosidad medida según NDJ-55 a 25° C está comprendida entre 50 y 500 mPa.s, más preferiblemente entre 100 y 350 mPa.s. Normalmente, el contenido de estireno está comprendido entre 23% y 25% en peso, el contenido de butadieno está comprendido entre 70% y 72% en peso, y el contenido de grupos carboxílicos es de aproximadamente el 5% en peso.

Los aglutinantes SBR están disponibles comercialmente, por ejemplo, a través de las empresas MTI (EE.UU.) o Targray (EE.UU.).

El contenido de sólidos de la tinta acuosa comprende de 80% a 90% en peso, preferiblemente de 82% a 88% en peso, más preferiblemente de 84% a 86% en peso, y aún más preferiblemente 85% en peso del material compuesto (*composite*) de material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI) y azufre; de 2% a 10% en peso, preferiblemente de 3% a 8% en peso, más preferiblemente de 4% a 6% en peso, y aún más preferiblemente 5% en peso del aditivo conductor; de 2% a 10% en peso, preferiblemente de 3% a 8% en peso, más preferiblemente de 4% a 6% en peso, y aún más preferiblemente 5% en peso del agente estabilizante, preferiblemente carboximetil celulosa de sodio; y de 2% a 10% en peso, preferiblemente de 3% a 8% en peso, más preferiblemente de 4% a 6% en peso, y aún más preferiblemente 5% en peso de aglutinante, expresado en sólidos, en donde la suma de porcentajes de los componentes sólidos de la tinta acuosa asciende al 100% en peso. En una realización preferida, el contenido de sólidos de la tinta acuosa comprende:

- a) 85% en peso del material compuesto (*composite*) que comprende el material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI), en donde R es un alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado o C₃-C₁₀ alicíclico y X⁻ es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻), bis[(trifluorometil)sulfonil]imida ((CF₃SO₂)₂N⁻, TFSI), o bis(fluorosulfonil)imida ((FSO₂)N⁻, FSI) y azufre, preferiblemente negro de carbón funcionalizado de fórmula general (VI), más preferiblemente negro de carbón funcionalizado de fórmula general (VI), en donde R es metilo y X⁻ es bromuro,
- b) 5% en peso de aditivo conductor, preferiblemente nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados de fórmula general (VI), en donde R es un alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado o C₃-C₁₀ alicíclico y X⁻ es bromuro (Br⁻),

cloruro (Cl^-), bis[(trifluorometil)sulfonil]imida ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, TFSI), o bis(fluorosulfonil)imida ($(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, FSI), más preferiblemente nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados de fórmula general (VI), en donde R es metilo y X^- es bromuro,

- c) 5% en peso de agente estabilizante, preferiblemente carboximetil celulosa de sodio y
- d) 5% en peso de aglutinante, expresado en sólidos, preferiblemente copolímero de caucho estireno-butadieno.

La tinta acuosa normalmente comprende de 15% a 25% en peso de sólidos, más preferiblemente 20% en peso, siendo agua el resto hasta el 100% en peso. La tinta acuosa puede contener pequeñas cantidades de co-disolventes, que pueden estar presentes, por ejemplo, en el aglutinante.

Las tintas acuosas para la fabricación del cátodo de la invención se pueden preparar utilizando un molino de bolas horizontal equipado con bolas de óxido de circonio de 10 mm. El proceso para preparar la formulación de tinta acuosa generalmente comprende las siguientes etapas:

- 1) Disolver un agente estabilizante, preferiblemente carboximetil celulosa de sodio (CMC) en agua,
- 2) Mezclar el material compuesto (*composite*) que comprende el material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI) y azufre con la solución de CMC mediante la técnica del molino de bolas planetario,
- 3) Agregar aditivo conductor y mezclar mediante la técnica del molino de bolas planetario, y
- 4) Agregar aglutinante acuoso y mezclar mediante la técnica del molino de bolas planetario.

Normalmente, el tamaño de partícula de la tinta es inferior a 5 μm , según un grindómetro VF2112 (TQC). Normalmente, la viscosidad medida a 25° C está comprendida entre 50 y 1000 mPa.s, preferiblemente entre 250 y 750 mPa.s, más preferiblemente entre 400 y 600 mPa.s, y aún más preferiblemente es aproximadamente 500 mPa.s.

Cátodo

El cátodo de la invención comprende el material funcionalizado de fórmula general (VI) de la invención.

El cátodo de la invención también comprende el material compuesto (*composite*) de material de carbono funcionalizado (VI) de la invención y azufre.

Preferiblemente, el material funcionalizado de fórmula general (VI) es material de carbono funcionalizado seleccionado del grupo que consiste en negro de carbón, nanotubos de carbono, nanotubos de carbono de pared múltiple, carbón activado, polvo de grafito, fibra de grafito, grafeno, fibra de carbono, tela de carbono, y carbono vítreo, más preferiblemente seleccionado de negro de carbón y nanotubos de carbono de pared múltiple, en donde R se selecciona de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ lineal o ramificado, más preferiblemente de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ lineal o ramificado, aún más preferiblemente de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$ lineal o ramificado, aún más preferiblemente de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ lineal, y aún más preferiblemente es metilo. En una realización preferida, X^- es bromuro. En otra realización preferida, X^- es cloruro. En otra realización preferida, X^- es $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$. En otra realización preferida, X^- es $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$. En una realización preferida, R se selecciona de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ lineal o ramificado, y X^- es bromuro (Br^-), cloruro (Cl^-), $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ o $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, más preferiblemente bromuro. En una realización más preferida, R se selecciona de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ lineal o ramificado, y X^- es bromuro (Br^-), cloruro (Cl^-), $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ o $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, más preferiblemente bromuro. En una realización aún más preferida, R se selecciona de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$ lineal o ramificado, y X^- es bromuro (Br^-), cloruro (Cl^-), $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ o $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, más preferiblemente bromuro. En una realización aún más preferida, R se selecciona de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ lineal, y X^- es bromuro (Br^-), cloruro (Cl^-), $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ o $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, más preferiblemente bromuro. En una realización aún más preferida, R es metilo y X^- es bromuro (Br^-), cloruro (Cl^-), $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ o $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, más preferiblemente bromuro.

En una realización preferida, el material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI) es negro de carbón, R es metilo y X^- es bromuro (Br^-), cloruro (Cl^-), $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ o $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, más preferiblemente bromuro.

En otra realización, el material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI) son nanotubos de carbono de pared múltiple, R es metilo y X^- es bromuro (Br^-), cloruro (Cl^-), $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ o $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, más preferiblemente bromuro.

También forma parte de la invención el uso del material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI) para preparar un cátodo, preferiblemente para baterías de litio-azufre.

El cátodo de la invención se fabrica imprimiendo sobre láminas de aluminio con la tinta acuosa de la invención que comprende el material compuesto (*composite*) que comprende el material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI) y azufre, un aditivo conductor, agente estabilizante, aglutinante y agua, como se describe anteriormente.

El cátodo de la invención se puede preparar recubriendo láminas de aluminio con la tinta mediante barras de aplicación, según un proceso bien conocido en el estado de la técnica. A continuación, las láminas de aluminio recubiertas generalmente se secan a aproximadamente 25° C y presión atmosférica durante un período de tiempo comprendido entre 8 h y 24 h, preferiblemente entre 10 h y 16 h, y más preferiblemente aproximadamente 12 h, seguido de un secado al

vacío (<50 mbar) a temperatura ambiente durante un período de tiempo comprendido entre 1 h y 5 h, preferiblemente entre 2 h y 4 h, y más preferiblemente aproximadamente de 3 h.

Normalmente, el grosor del revestimiento obtenido con la tinta acuosa de la invención es de aproximadamente entre 10 y 40 μm , y la conductividad superficial del revestimiento es de aproximadamente entre 600 y 1500 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Batería de litio-azufre

También forma parte del objeto de invención una batería de litio-azufre que comprende el cátodo de la invención.

También forma parte del objeto de la invención una batería de litio-azufre que comprende el material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI).

Una batería de Li-S comprende un material compuesto (*composite*) de azufre-carbono como cátodo, un ánodo de litio metal, un separador poroso (normalmente a base de polietileno o polipropileno) y un electrolito líquido orgánico con alta concentración de una sal de litio, por ejemplo, $\text{Li}^+ \text{TFSI}^-$, como se describe en Manthiram *et al.*, Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries, Chem. Rev., 2014, 114, 11751-11787.

En la presente invención, la batería de Li-S comprende el cátodo de azufre de la invención, un ánodo de litio metal y un electrolito líquido orgánico.

En el Ejemplo 14, y en las Figuras 1 y 2, se muestra que una batería de Li-S que incluye el material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI) sorprendentemente proporciona hasta un 25% más de capacidad y menor sobretensión en comparación con una batería de Li-S que comprende un material de carbono no funcionalizado en el cátodo.

Además, el material funcionalizado presenta un menor efecto lanzadera (*shuttle*) de los polisulfuros y menor consumo de material activo con una mejor estabilidad de ciclo, en comparación con materiales prístinos u otros materiales funcionalizados con diferentes grupos, como bencenosulfónico, con el grupo polar SO_3H , o derivados de anilina, con el grupo polar NH_2 .

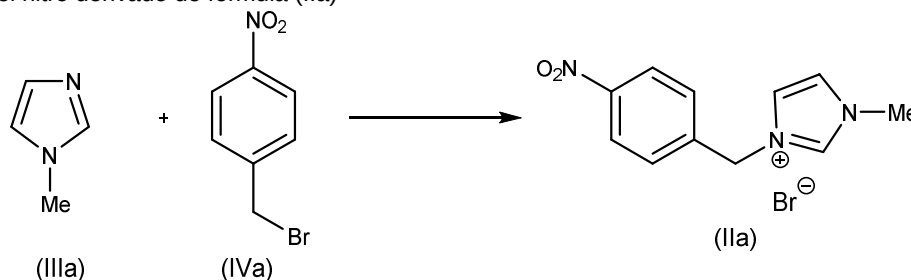
También forma parte de la invención el uso del material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI) para preparar una batería de litio-azufre.

A continuación se proporcionan algunos ejemplos de la invención con una finalidad ilustrativa de la misma y que se entiende que no son limitantes.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación del compuesto de imidazolio de fórmula (I), $\text{R} = \text{Me}$, y $\text{X} = \text{Br}$

a) Preparación del nitro derivado de fórmula (IIa)

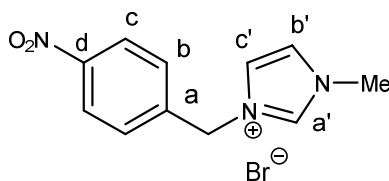


Se disolvió 1-metilimidazol (4,05 ml, 50,4 mmol) en acetato de etilo seco (150 ml) en un matraz de fondo redondo de 3 bocas y se calentó a 65° C con agitación constante y purgando con argón. A continuación, se añadió gota a gota una solución de bromuro de 4-nitrobencilo (10 g, 45,8 mmol) en acetato de etilo seco (50 ml) a la amina calentada. Después de la adición, la temperatura se mantuvo a 65° C durante 3 horas. El producto precipitado se filtró, se lavó con acetato de etilo frío (3 x 100 ml) y se secó al vacío a 50° C durante la noche. El compuesto de fórmula (IIa) se obtuvo como un sólido blanco (12,5 g, 91%)

UPLC: 0,83 min;

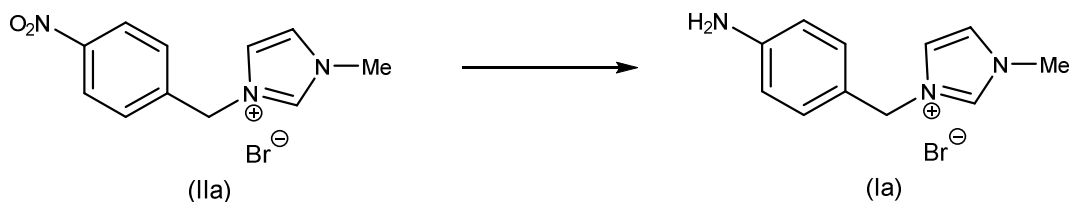
IR (ATR): 3040, 3009, 1609, 1578, 1559, 1443, 1342 cm^{-1} ;

¹H-NMR (250 MHz, H₂O): δ 8,16 (d, 2H, J = 9 Hz, Hc), 7,46 (d, 2H, J = 9 Hz, Hb), 7,42 (d, 2H, J = 2 Hz, Hb' o Hc'), 7,40 (d, 2H, J = 2 Hz, Hb' o Hc'), 5,46 (s, 2H, CH₂), 3,82 (s, 3H, CH₃);



13C-NMR (62,5 MHz, H₂O): δ 147,6 [Ca'], 140,7 [Cd], 128,9 [Cb], 124,0 [Cc], 123,8 [Cb' + Cc'], 122,2 [Ca], 51,5 [CH₂], 35,6 [CH₃];
MS (FIA): 218; calculado para C₁₁H₁₂N₃O₂⁺: 218;
IC: 25,21 % (p/p) Br⁻; calculado: 26,80 % (p/p) Br⁻.

b) Reducción del nitro derivado de fórmula (IIa)

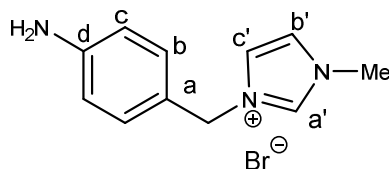


El catalizador derivado de hierro (800 mg) se activó añadiendo algunas gotas de agua, tal como se describe en Lauwiner *et al.*, J. Appl. Catal. A Gen., 1998, 172, 141-148, media hora antes de ser añadido a una solución del nitro derivado de fórmula (IIa) (6,0 g, 20,1 mmol) en etanol (200 ml), seguido de la adición de hidrato de hidrazina (1,49 ml). La mezcla de reacción se agitó a 60° C durante 5 h. A continuación, la mezcla se filtró a través de celite y el disolvente se eliminó para obtener el compuesto deseado de fórmula (Ia) sin ninguna purificación adicional, como un sólido marrón a temperatura ambiente (5,2 g, 96%).

UPLC: 0.42 min;

IR (ATR): 3302, 3198, 3071, 3030, 3018, 1620, 1608, 1568, 1562, 1518 cm⁻¹;

1H-NMR (250 MHz, H₂O): δ 7,37 (d, 2H, J = 2 Hz, Hb' or Hc'), 7,35 (d, 2H, J = 2 Hz, Hb' or Hc'), 7,21 (d, 2H, J = 8,5 Hz, Hb), 6,83 (d, 2H, J = 9 Hz, Hc), 5,17 (s, 2H, CH₂), 3,81 (s, 3H, CH₃);



13C-NMR (62,5 MHz, H₂O): δ 147,1 [Ca' + Cd], 129,9 [Cb], 123,5 [Cb' + Cc'], 122,3 [Ca], 116,2 [Cc], 52,2 [CH₂], 35,4 [CH₃];

ESI-MS: 188; calculado para C₁₁H₁₄N₃⁺: 188;

IC: 26,78 % (p/p) Br⁻; calculado: 29,80 % (p/p) Br⁻.

Ejemplo 2: Preparación del compuesto de imidazolio de fórmula (I), R= Me, y X= TFSI

El compuesto de fórmula (Ia) se preparó de acuerdo con el proceso descrito en el Ejemplo 1.

Para obtener el compuesto del ejemplo, el compuesto de fórmula (Ia) se sometió a una reacción de metátesis con Li⁺ TFSI⁻, según el siguiente proceso.

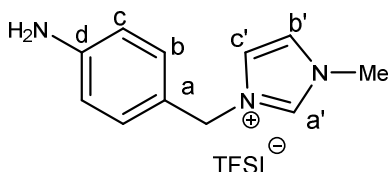
A una solución del compuesto de fórmula (Ia) (4 g, 14,9 mmol) en agua (25 ml) se le añadió una solución de Li⁺ TFSI⁻ (4,33 g, 14,9 mmol) (Sigma-Aldrich) en agua (25 ml).

La mezcla se agitó durante 1 h a temperatura ambiente. A continuación, se distinguían dos fases, el crudo se extrajo con CH₂Cl₂ (200 ml) y la fase orgánica se lavó con agua (2 x 20 ml), salmuera (20 ml), se secó sobre MgSO₄, se eliminó el disolvente y se secó al vacío a 50° C durante la noche, para obtener el compuesto de fórmula (I), R= Me y X= TFSI como un aceite marrón (6,43 g, 92%).

UPLC: 0.39 min (imidazolio), 6.33 (TFSI);

IR (ATR): 3458, 3383, 3154, 3115, 3099, 1625, 1612, 1521, 1346 cm⁻¹;

1H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ 8,43 (s, 1H, 7,37 (d, 2H, Ha'), 7,09-7,16 (m, 2H, Hb' + Hc'), 7,06 (d, 2H, J = 8,5 Hz, Hb), 6,61 (d, 2H, J = 9 Hz, Hc), 5,06 (s, 2H, CH₂), 3,80 (s, 3H, CH₃);

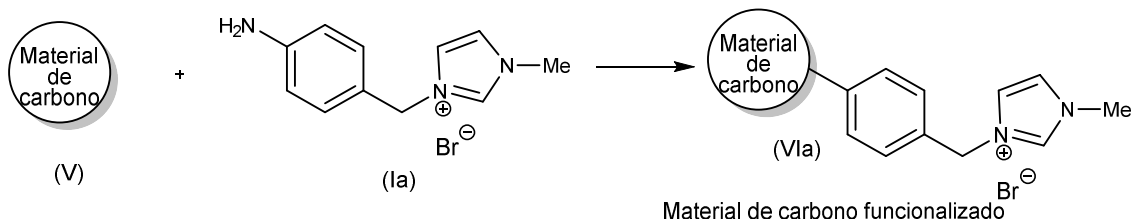


¹³C-NMR (62,5 MHz, CD₂Cl₂): δ 148,1 [Cd], 135,1 [Ca'], 130,2 [Cb], 123,4 [Cb'], 121,7 [Cc'], 119,6 [q, J = 260 Hz, CF₃], 120,5 [Ca], 115,0 [Cc], 47,0 [CH₂], 36,1 [CH₃];

ESI-MS: 188 (calculado para C₁₁H₁₄N₃⁺: 188), 280 (calculado para C₂F₆NO₄S₂⁻: 280);

IC: No presencia de bromuro (inferior a 0,1%)

Ejemplos 3-8: Preparación de materiales de carbono funcionalizado de fórmula general (VI), en donde R= Me. y X= Br



A un material de carbono, por ejemplo, nanotubos de carbono de pared múltiple (Nanocyl[®] 7000) o negro de carbón (Ketjen[®] Black 600 JD) en una suspensión en una solución de HCl 0,5 M, se le añadió el compuesto de imidazolio de fórmula (Ia) y la mezcla se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. A continuación, se añadió nitrito de sodio (2 eq.) y la mezcla se agitó durante 24 h. Luego, la mezcla se filtró y el carbono funcionalizado se lavó con H₂O (100 ml), metanol (100 ml), DMF (100 ml), acetonitrilo (100 ml), metanol (100 ml) y H₂O (100 ml). El polvo de carbono se secó al vacío a 65° C hasta que no se observaron cambios de peso. El grado de funcionalización se calculó mediante el incremento de nitrógeno (p/p) por análisis elemental.

Se llevaron a cabo diferentes reacciones de fijación o injerto sobre dos materiales de carbono (nanotubos de carbono de pared múltiple y negro de carbón) modificando los siguientes factores:

- 1) Material de carbono
- 2) Relación compuesto de fórmula (I) / material de carbono
- 3) Concentración del compuesto de fórmula (I)

El grado de funcionalización obtenido en diferentes condiciones se muestra en la Tabla I:

TABLA I

Ejemplo	Material de carbono	Relación compuesto (I) /carbono (%)	Concentración compuesto (I) (mM)	Funcionalización (%)
3	Nanocyl [®] 7000	6,0	2,24	0,8
4	Ketjen [®] Black 600 JD	6,0	2,24	1,6
5	Nanocyl [®] 7000	6,0	7,46	1,8
6	Ketjen [®] Black 600 JD	6,0	7,46	5,8
7	Nanocyl [®] 7000	20,0	7,46	1,9
8	Ketjen [®] Black 600 JD	20,0	7,46	6,6

Estos seis ejemplos han sido diseñados según dos diseños factoriales de 2² para determinar los efectos de los diferentes factores.

a) Primer diseño factorial 2²

En este diseño, el material de carbono y la concentración del compuesto de fórmula general (I) son los factores a examinar, mientras que la relación entre el compuesto (I) y el material de carbono se mantiene constante al 6%. El esquema de este diseño se muestra en la Tabla II:

TABLA II

Ejemplo	Material de carbono	Relación compuesto (I) /carbono (%)	Concentración compuesto (I) (mM)	Funcionalización (%)
3	Nanocyl® 7000	6,0	2,24	0,8
4	Ketjen® Black 600 JD	6,0	2,24	1,6
5	Nanocyl® 7000	6,0	7,46	1,8
6	Ketjen® Black 600 JD	6,0	7,46	<u>5,8</u>

Los efectos calculados a partir de los resultados mostraron que Ketjen® Black 600 JD como material de carbono aumenta el grado de funcionalización en 2,4 puntos en comparación con Nanocyl® 7000, y que el aumento de la concentración del compuesto (I) de 2,24 mM a 7,46 mM aumenta la grado de funcionalización en 2,6 puntos. Además, existe una sinergia inesperada utilizando Ketjen® Black 600 y 7,46 mM.

Este aumento en la funcionalización del negro de carbón (Ketjen® Black 600) respecto a los nanotubos de carbono de pared múltiple (Nanocyl® 7000) se puede explicar en vista de la superficie extremadamente alta del negro de carbón de aproximadamente 1400 m²/g, en comparación con los 250-300 m²/g de los nanotubos de carbono de pared múltiple.

b) Segundo diseño factorial 2²

En este diseño, el material de carbono y la relación entre el compuesto (I) y el material de carbono son los factores a examinar, mientras que la concentración del compuesto de fórmula general (I) se mantiene constante en 7,46 mM. El esquema de este diseño se muestra en la Tabla III:

TABLA III

Ejemplo	Material de carbono	Relación compuesto (I) /carbono (%)	Concentración compuesto (I) (mM)	Funcionalización (%)
5	Nanocyl® 7000	6,0	7,46	1,8
6	Ketjen® Black 600 JD	6,0	7,46	5,8
7	Nanocyl® 7000	20,0	7,46	1,9
8	Ketjen® Black 600 JD	20,0	7,46	6,6

Los efectos calculados a partir de los resultados mostraron que Ketjen® Black 600 JD como material de carbono aumenta el grado de funcionalización en 4,35 puntos en comparación con Nanocyl® 7000, y que la relación entre el compuesto (I) y el material de carbono no tiene ningún efecto significativo sobre el grado de funcionalización. En este caso, no se identificó ningún efecto sinérgico.

Ejemplo 9: Preparación de un cátodo para una batería de litio-azufre

a) Preparación de un material compuesto (*composite*)

Se prepararon los materiales compuestos (*composites*) combinando azufre con el material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI). Después de una completa homogeneización usando un mortero, la mezcla se transfirió a un crisol de cerámica y se calentó a 155° C durante 12 h bajo aire para realizar la infiltración de azufre fundido. En particular, se preparó un material compuesto (*composite*) de azufre que contenía el 79% en peso de azufre y el 21% en peso de material de carbono funcionalizado según el Ejemplo 6.

b) Preparación de una tinta acuosa

La composición de dichas tintas era según se indica en la Tabla IV:

TABLA IV

Componente	Función	Cantidad de sólidos (% en peso)
<i>Composite</i> azufre/carbono preparado usando el material de carbono funcionalizado (negro de carbón) del Ejemplo 6	Material activo	85
Nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados del Ejemplo 5	Aditivo conductor	5
Carboximetil celulosa de sodio (PM aproximadamente 700.000)	Agente estabilizante	5
Látex de copolímero de caucho estireno-butadieno (SBR T102)	Aglutinante	5

La cantidad de sólidos en la tinta acuosa era del 20% en peso, siendo el 80% en peso restante agua desionizada.

Se prepararon tintas acuosas de cátodo usando un molino de bolas horizontal equipado con bolas de 10 mm. El proceso para preparar la formulación de tinta acuosa comprende las siguientes etapas:

- 1.- Disolver carboximetil celulosa de sodio (CMC) en agua,
- 2.- Mezclar el material de carbono funcionalizado, según la invención, con la solución de CMC mediante la técnica del molino de bolas planetario,
- 3.- Añadir el aditivo conductor y mezclar mediante la técnica del molino de bolas planetario, y
- 4.- Añadir de aglutinante acuoso y mezclar mediante la técnica del molino de bolas planetario.

La tinta acuosa mostró una viscosidad de aproximadamente 500 mPa.s medida a 25° C y una velocidad de cizalla de 200 s⁻¹.

c) Preparación del cátodo

Los cátodos se prepararon recubriendo láminas de aluminio con la tinta mediante barras de aplicación. A continuación, las láminas de aluminio recubiertas se secaron a aproximadamente 25° C y presión atmosférica durante 12 h, seguido de un secado al vacío (<50 mbar) a temperatura ambiente durante 3 h.

Ejemplo 10: Preparación de un cátodo para una batería de litio-azufre

a) Preparación de un material compuesto (*composite*)

Se prepararon los materiales compuestos (*composites*) combinando azufre con el material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI). Después de una completa homogeneización usando un mortero, la mezcla se transfirió a un crisol de cerámica y se calentó a 155° C durante 12 h bajo aire para realizar la infiltración de azufre fundido. En particular, se preparó un material compuesto (*composite*) de azufre que contenía el 79% en peso de azufre y el 21% en peso de material de carbono funcionalizado según el Ejemplo 5.

b) Preparación de una tinta acuosa

La composición de dichas tintas era según se indica en la Tabla V:

TABLA V

Componente	Función	Cantidad de sólidos (% en peso)
<i>Composite</i> azufre/carbono preparado usando los nanotubos de pared múltiple funcionalizados del Ejemplo 5	Material activo	85
Nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados del Ejemplo 5	Aditivo conductor	5
Carboximetil celulosa de sodio (PM aproximadamente 700.000)	Agente estabilizante	5
Látex de copolímero de caucho estireno-butadieno (SBR T102)	Aglutinante	5

La cantidad de sólidos en la tinta acuosa era del 20% en peso, siendo el 80% en peso restante agua desionizada.

Las tintas acuosas de cátodo se prepararon según un proceso análogo al descrito en el Ejemplo 9.

5 La tinta acuosa mostró una viscosidad de aproximadamente 500 mPa.s medida a 25° C y una velocidad de cizalla de 200 s⁻¹.

c) Preparación del cátodo

Los cátodos se prepararon según un proceso análogo al descrito en el Ejemplo 9.

10 Ejemplo 11: Preparación de un cátodo de litio-azufre comparativo

Se preparó un cátodo comparativo utilizando un material compuesto (*composite*) de azufre y material de carbono no funcionalizado (negro de carbón) y material de carbono no funcionalizado (nanotubos de carbono de pared múltiple) como aditivo conductor, NaCMC y látex SBR según un procedimiento análogo al descrito en el Ejemplo 9.

15 Ejemplo 12: Preparación de un cátodo de litio-azufre comparativo

Se preparó un cátodo comparativo utilizando un material compuesto (*composite*) de azufre y material de carbono no funcionalizado (nanotubos de carbono de pared múltiple) y material de carbono no funcionalizado (nanotubos de carbono de pared múltiple) como aditivo conductor, NaCMC y látex SBR según un procedimiento análogo al descrito en el Ejemplo 10.

Ejemplo 13: Ensayo de los cátodos

20 Los cátodos preparados según la invención (Ejemplos 9 y 10) y los cátodos comparativos (Ejemplos 11 y 12) se ensayaron según el siguiente procedimiento.

Se perforaron electrodos en forma de disco (15 mm de diámetro) y se montaron pilas de botón CR2016 en una caja de guantes llena de argón. La composición de la pila de botón era: litio 99,9% como ánodo, membrana de polipropileno (Celgard 2500) como separador, discos de acero inoxidable como espaciadores y LiTFSI 1M - DME:DIOX (1:1) - LiNO₃ 0,25M como electrolito.

25 Para probar los cátodos, se ejecutó un ciclo galvanostático aplicando una intensidad de C/5 entre 1,8 y 2,6 V vs. Li/Li⁺ durante 10 ciclos. El primer ciclo se realizó al 100% DOD (profundidad de descarga) y el siguiente al 80% DOD.

Se observó que el uso de materiales funcionalizados con imidazolio, aumenta la capacidad y disminuye la sobretensión. El aumento de la capacidad depende del material de carbono: 25% para el negro de carbón y 80% para los nanotubos de carbono de pared múltiple.

30 En la Figura 1 se muestra el rendimiento de una batería preparada a partir de un material de carbono funcionalizado según el Ejemplo 9 de la invención, mientras que en la Figura 2 se muestra el rendimiento de la batería comparativa, preparada utilizando materiales de carbono no funcionalizados según el Ejemplo 11.

En la Figura 3 se muestra el rendimiento de una batería preparada a partir de un material de carbono funcionalizado según el Ejemplo 10 de la invención, mientras que en la Figura 4 se muestra el rendimiento de la batería comparativa, preparada utilizando materiales de carbono no funcionalizados según el Ejemplo 12.

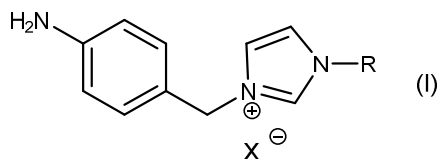
35 El rendimiento del material funcionalizado según la invención mejora claramente el del material no funcionalizado, porque el primero muestra un menor efecto lanzadera (*shuttle*) de polisulfuros y menor consumo de material activo con una mejor estabilidad de ciclo.

40

45

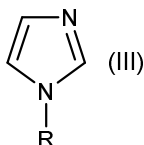
REIVINDICACIONES

1. Compuesto de fórmula general (I):

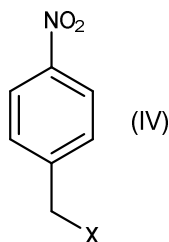


en donde:

- R es un alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, o C₃-C₁₀ alicíclico, y
 - X⁻ es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻), bis[(trifluorometil)sulfonyl]imida ((CF₃SO₂)₂N⁻, TFSI), o bis(fluorosulfonyl)imida ((FSO₂)N⁻, FSI).
2. Compuesto según la reivindicación 1, en donde R se selecciona de alquilo C₁-C₄.
3. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde X⁻ es bromuro.
4. Proceso para preparar el compuesto de fórmula general (I) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende la reacción un compuesto de fórmula general (III)

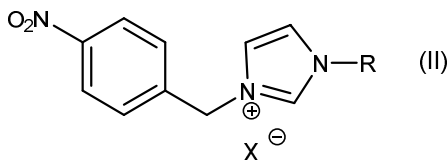


con un compuesto de fórmula general (IV)

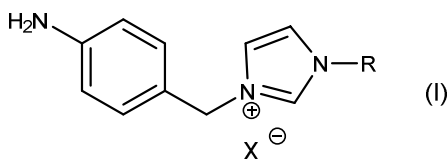


en donde:

- R es un alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, o C₃-C₁₀ alicíclico, y
 - X es bromuro (Br⁻), cloruro (Cl⁻),
- para obtener un compuesto de fórmula general (II)

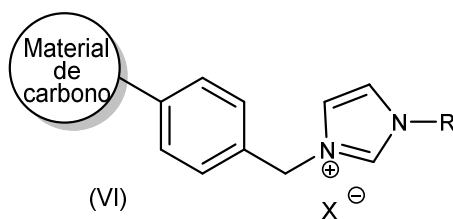


, que es reducido a continuación para obtener un compuesto de fórmula general (I)

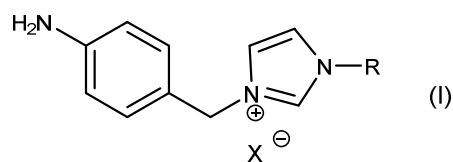


en donde cuando X⁻ es bis[(trifluorometil)sulfonyl]imida ((CF₃SO₂)₂N⁻, TFSI) o bis (fluorosulfonyl)imida ((FSO₂)N⁻, FSI), en el compuesto de fórmula general (I), el proceso comprende una etapa adicional en donde el anión halogenuro, bromuro o cloruro, se sustituye por TFSI o FSI en una reacción de metátesis en presencia de una sal alcalina de TFSI o FSI.

5. Proceso para preparar un material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI)



que comprende la reacción del compuesto de fórmula general (I)



según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, con un material de carbono.

6. Proceso según la reivindicación 5, en donde el material de carbono se selecciona del grupo que consiste en negro de carbón, nanotubos de carbono, nanotubos de carbono de pared múltiple, carbón activado, polvo de grafito, fibra de grafito, grafeno, fibra de carbono, tela de carbono, y carbono vítreo.
7. Material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI) obtenible según el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 6.
8. Material compuesto (*composite*) que comprende el material funcionalizado de fórmula general (VI) según la reivindicación 7 y azufre.
9. Tinta acuosa que comprende:
 - f) el material compuesto (*composite*) según la reivindicación 8,
 - g) un aditivo conductor,
 - h) un agente estabilizante,
 - i) un aglutinante, y
 - j) agua como disolvente
10. Tinta acuosa según la reivindicación 9, en donde el aditivo conductor es un material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI) según la reivindicación 7.
11. Tinta acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, en donde el agente estabilizante se selecciona del grupo que consiste en carboximetil celulosa de sodio, goma xantana, hidroxipropilmetil celulosa, carbómero, polivinilpirrolidona y mezclas de los mismos.
12. Cátodo que comprende el material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI) según la reivindicación 7.
13. Uso de un material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI) según la reivindicación 7 para preparar un cátodo.
14. Batería de litio-azufre que comprende el material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI) según la reivindicación 7.
15. Uso de un material de carbono funcionalizado de fórmula general (VI) según la reivindicación 7 para preparar una batería de litio-azufre.

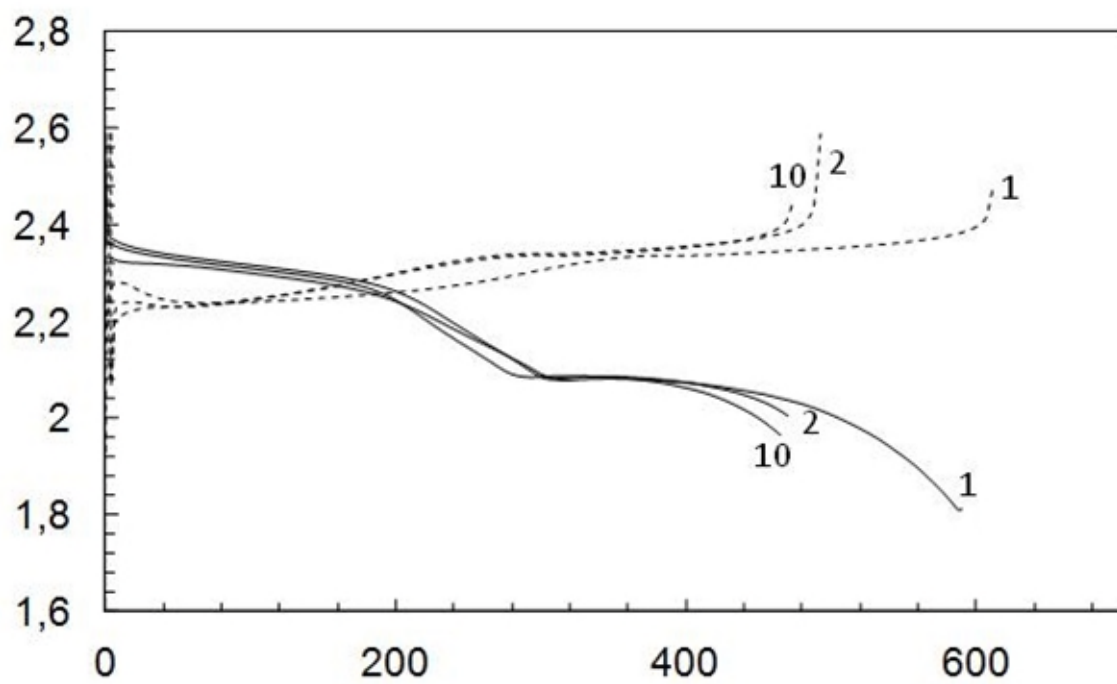


Figura 1

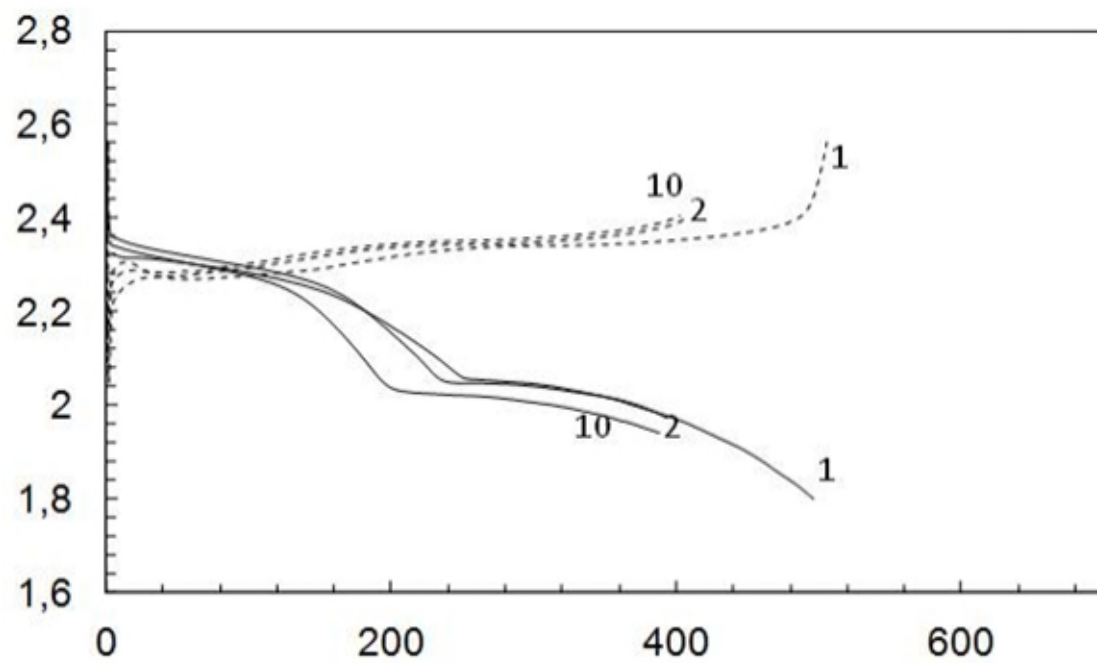


Figura 2

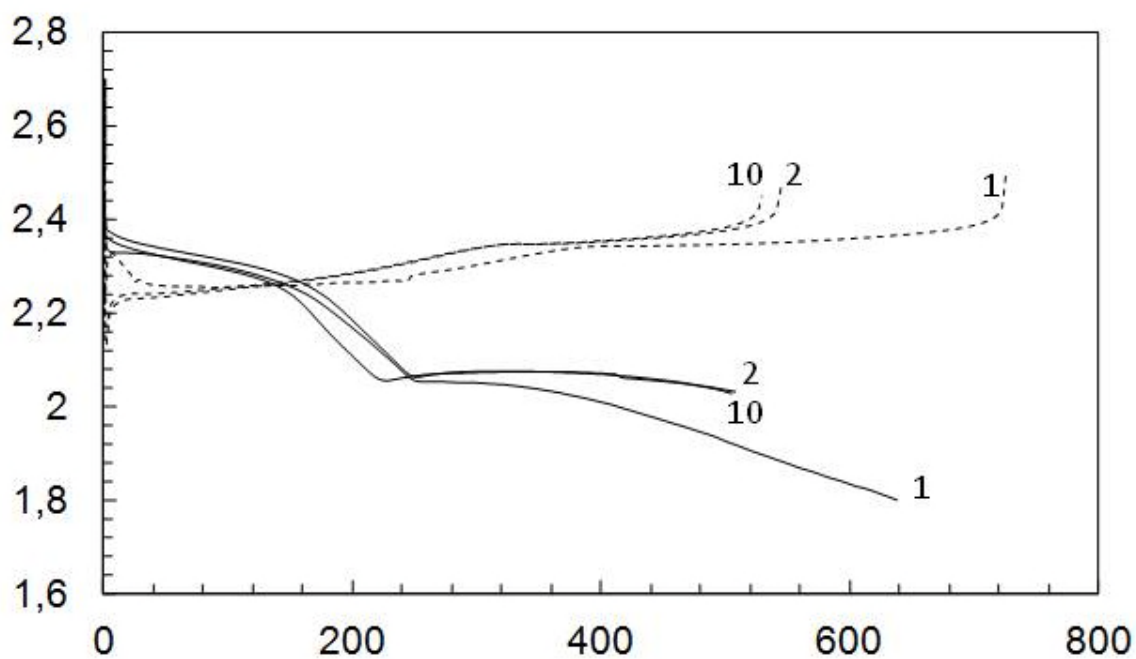


Figura 3

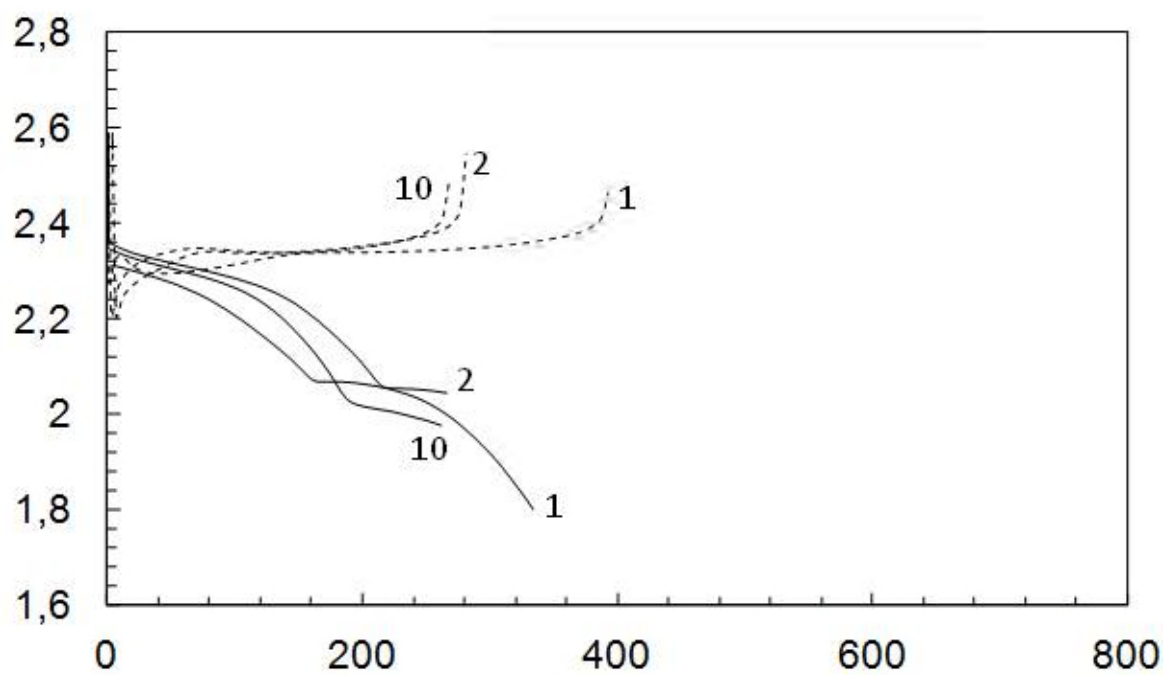


Figura 4