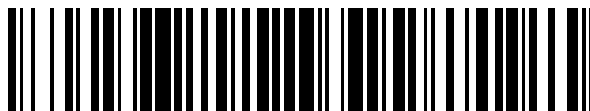


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 970**

21 Número de solicitud: 201200188

51 Int. Cl.:

C22C 38/08 (2006.01)

H01F 1/20 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

23.02.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

25.09.2013

71 Solicitantes:

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA (100.0%)
Avenida Blasco Ibáñez 13
46010 Valencia ES

72 Inventor/es:

CORONADO MIRALLES, Eugenio;
RIBERA HERMANO, Antonio Luis y
ABELLÁN SÁEZ, Gonzalo

54 Título: **Nanocomposites de matriz grafitizada y nanopartículas metálicas con propiedades de supercapacitancia y magnetorresistencia**

57 Resumen:

Nanocomposites de matriz grafitizada y nanopartículas metálicas con propiedades supercapacitativas y magnetorresistentes. La presente invención se refiere a nanocompuestos basados en formas carbonadas grafitizadas y porosas en cuyo interior se encuentran embebidas nanopartículas metálicas en estado de oxidación cero. Además, se refiere también al procedimiento de preparación de dichos nanocomposites, iniciado con la síntesis de un hidróxido laminar como precursor y su posterior calcinación en condiciones muy suaves de temperatura. El nanocompuesto así obtenido presenta propiedades de supercapacitancia y magnetorresistencia, que lo hacen idóneo para distintas aplicaciones en almacenamiento de energía, en electrónica y en espintrónica.

ES 2 423 970 A1

DESCRIPCIÓN

**NANOCOMPOSITES DE MATRIZ GRAFITIZADA Y NANOPARTÍCULAS
METÁLICAS CON PROPIEDADES DE SUPERCAPACITANCIA Y
MAGNETORRESISTENCIA**

- 5 La presente invención se refiere a un material nanocomposite que comprende una matriz carbonada grafitizada que contiene embebidas partículas de al menos un metal en estado de oxidación cero. Estos materiales presentan importantes propiedades de supercapacitancia y magnetorresistencia. Por tanto, la invención se podría encuadrar en el
- 10 campo de los materiales compuestos con aplicaciones en almacenamiento de energía, en electrónica y espintrónica.

ESTADO DE LA TÉCNICA

- 15 Desde la primera patente sobre capacitores electroquímicos en 1957 han sido numerosos los esfuerzos realizados para mejorar y optimizar las prestaciones de este tipo de dispositivos. Los capacitores electroquímicos pueden almacenar cientos de veces más energía por unidad de peso y de volumen que los capacitores electrolíticos tradicionales y además poseen
- 20 otras ventajas como ciclos de vida grandes, altas velocidades de descarga, amplio rango de temperaturas de trabajo, etc. Son por esto candidatos a tener en cuenta en un mundo globalizado, con una fuerte demanda energética y con una escasez cada vez mayor de combustibles fósiles. Fue al inicio de la década de los 90, cuando los (super)capacitores empezaron a
- 25 tomar interés, sobre todo para mejorar las prestaciones de las baterías de los vehículos eléctricos, en un intento por conseguir un mayor tiempo de vida de la batería o una mayor potencia durante la aceleración, entre otros objetivos.
- 30 Los nanocomposites están convirtiéndose en materiales de gran interés para aplicaciones relacionadas con el almacenaje de energía debido a las propiedades aportadas por sus distintos constituyentes. Entre los posibles

nanocomposites que se están sintetizando, los que proceden de hidróxidos dobles laminares (LDH) están despertando un particular interés, especialmente los nanocomposites de carbono y óxidos metálicos por sus potenciales aplicaciones en dispositivos electroquímicos.

5

Los LDHs o compuestos tipo hidrotalcita, también conocidos como arcillas aniónicas, son una familia de compuestos que han acaparado mucha atención en las dos últimas décadas. La estructura de muchos de estos compuestos se corresponde con la de la hidrotalcita. Poseen una estructura que puede ser considerada como derivada de la brucita, en la que se han sustituido parte de los cationes divalentes por trivalentes generando un exceso de carga positiva en la capa de hidróxidos que es compensada por aniones interlaminares. La fórmula general para estas estructuras es: $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{m-}_{x/m}nH_2O]$ donde M^{II} y M^{III} representan cationes metálicos (M^{II} = Mg, Zn, Co, Ni, Mn; M^{III} = Al, Cr, Fe, V, Co); y A^{m-} representa el anión interlaminar (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , aniones orgánicos). El valor de x para obtener sistemas LDH puros debe variar entre 0,2 – 0,33.

Algunos autores (Leroux, F. y Stimpfling, T., *Chemistry of Materials*. 2010, 22, 974-987, *Applied Clay Science*, 2010, 50, 367-375) han desarrollado composites de carbono con óxidos metálicos (principalmente de Co, Al, Ni, Fe y Zn), obtenidos a partir de la calcinación de LDH, los cuales presentan propiedades electroquímicas interesantes. En el documento US2009/0290287 se describe un supercapacitor asimétrico que posee un electrodo positivo basado en un LDH, carbón activado y grafito y un electrodo negativo basado en un material carbonado con óxidos de Mo y Li.

Existe una demanda creciente de nanocomposites con propiedades de supercapacitancia. La presente invención proporciona un nuevo nanocomposite con propiedades de supercapacitancia que además sorprendentemente tienen propiedades de magnetorresistencia gigante.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a nanocomposites basados en formas carbonadas grafitizadas en cuyo interior se encuentran embebidas nanopartículas metálicas en estado de oxidación cero. Además, se refiere también al procedimiento de preparación de dichos nanocomposites, iniciado con la síntesis de un hidróxido laminar como precursor y cuya calcinación en condiciones muy suaves proporciona un material con propiedades óptimas para el uso del mismo como supercapacitor.

10

En consecuencia, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un nanocomposite que comprende:

- a) una matriz de carbono grafitizada y
- b) nanopartículas de al menos un metal en estado de oxidación cero embebidas en dicha matriz, donde el metal se selecciona de entre Ni, Fe, Co y cualquiera de sus aleaciones.

15

A diferencia de lo mostrado en los documentos del estado de la técnica en los que los nanocomposites comprenden partículas de óxidos metálicos mixtos, las nanopartículas metálicas de la presente invención son aleaciones de metales o metales en estado de oxidación cero, las cuales están embebidas en una matriz de carbono grafitizado. Sorprendentemente, estas nanopartículas metálicas ejercen una actividad catalítica sobre la descomposición de compuestos carbonados precursores de la matriz, facilitando así el proceso de grafitizado de dichos compuestos carbonados. Al mismo tiempo, la formación de la matriz de carbono grafitizado durante la calcinación en la superficie de las nanopartículas, las protege contra posibles oxidaciones.

20

25

En una realización preferida, las nanopartículas embebidas en la matriz grafitizada son una aleación de Ni y Fe. En una realización más preferida, las nanopartículas metálicas son la aleación metálica FeNi_3 . Las

30

nanopartículas FeNi₃ tienen unas propiedades magnéticas muy interesantes: son ferromagnéticas con elevados valores de magnetización de saturación y bajos campos coercitivos. Estas propiedades son ventajosas para su aplicación en magnetorresistencia, ya que le proporcionan el comportamiento ideal que requieren estos sistemas, pero a temperatura ambiente. Desde el punto de vista de las propiedades supercapacitivas es interesante su contribución redox.

En otra realización preferida, el tamaño de las nanopartículas metálicas es inferior a 15 nm y más preferiblemente inferior a 5 nm.

El nanocomposite de la presente invención se obtiene a partir de la calcinación de hidróxidos laminares que contienen compuestos carbonados interlaminares.

Hidróxido laminar, en la presente invención, se refiere a un sólido extendido con estructura laminar formada a base de hidróxidos de al menos un metal, que tenga un exceso de carga positiva o un defecto de carga negativa en las láminas tal que necesite la presencia de al menos un anión para mantener la electroneutralidad del material y su estructura. Estos hidróxidos pueden ser dobles (LDH, del término en inglés *layered double hydroxides*) o simples (LSH del término en inglés *layered simple hydroxide*). En ambos casos se trata de estructuras formadas por octaedros en los cuales el centro del octaedro lo ocupa un metal y los vértices del octaedro son grupos OH. Estos octaedros comparten aristas de forma que dan lugar a capas extendidas de hidróxidos entre las cuales quedan ubicados los aniones encargados de compensar la carga. La presencia de aniones interlaminares se debe en el caso de una estructura LDH al exceso de carga positiva en la capa de hidróxidos, mientras que en el caso de una estructura LSH se origina por el defecto de grupos OH en las láminas de hidróxidos. El resultado final en ambos casos es la necesidad de compensar el exceso de carga positiva con aniones que se ubicarán entre las capas de hidróxidos.

En concreto, la fórmula general de los precursores LDH usados en el proceso de obtención de los nanocomposites de la presente invención es la siguiente: $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x(OH)_2]^{x+} [A^{m-}]_{x/m} nH_2O$ donde M^{II} y M^{III} representan cationes metálicos de Co, Ni o Fe, en estado de oxidación dos y tres respectivamente; y A^{m-} representa el anión interlamilar (que puede ser CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- o aniones orgánicos). El valor de x para obtener sistemas LDH puros debe variar entre 0,2 – 0,33.

En el caso de los LSH, las estructuras podrían representarse por las siguientes fórmulas: $M^{II}(OH)_{2-x}(A^{m-})_{x/m}$, para cationes divalentes y $M^{III}(OH)_{3-x}(A^{m-})_{x/m}$ para cationes trivalentes, siendo M^{II} y M^{III} cationes metálicos de Co, Ni o Fe, en estado de oxidación dos y tres respectivamente y A^{m-} el anión interlamilar (que puede ser CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- o aniones orgánicos). Preferiblemente, x tiene un valor entre 0,2 y 0,8.

Los documentos del estado de la técnica describen que para la producción de nanocomposites con propiedades de supercapacitancia a partir de un precursor LDH, dicho precursor debe contener Al o Mg. Ningún documento muestra ni sugiere un precursor LDH para la obtención de este tipo de nanocomposites que no contenga Al o Mg. Los inventores sorprendentemente han empleado como precursor un hidróxido laminar carente de Al o Mg que permite obtener un nanocomposite con propiedades de supercapacitancia.

El proceso de obtención de los hidróxidos laminares precursores del nanocomposite de la invención es un proceso estándar conocido por cualquier experto en la materia. El método descrito por Miyata (*Clays and Clay Minerals* 1980, 28, 50-56) es adecuado para la preparación de hidróxidos laminares con estructura LDH mientras que los hidróxidos laminares con estructura LSH se pueden obtener siguiendo el método descrito por Fogg (*Chem. Mater.* 2008, 20, 335-340). Sin embargo, sorprendentemente, la etapa de calcinación del hidróxido laminar en el

procedimiento de la presente invención se puede realizar en un amplio rango de temperaturas y especialmente a una temperatura alrededor de 400°C, por tanto, muy inferiores a la empleada en los procedimientos del estado de la técnica que son a partir de 500°C (e.g. en el procedimiento descrito en
5 *Chem. Mater.* 2010, 22, 974-987, se calcina a 500-600°C). Por tanto, la calcinación a temperaturas inferiores es una clara ventaja del procedimiento de la presente invención respecto a lo mostrado en el estado de la técnica.

En consecuencia, un segundo aspecto de la presente invención se refiere a
10 un procedimiento de obtención del nanocomposite de la presente invención, donde el procedimiento comprende las siguientes etapas:

- a) preparación de un hidróxido laminar precursor a partir de sales de Ni, sales de Fe, sales de Co o combinaciones de las mismas y un compuesto carbonado que se selecciona de entre alquilo C₁-C₄₀ y
15 arilo C₅-C₁₈, los cuales comprenden al menos un grupo carboxilato y/o un grupo sulfonato, donde dicho compuesto carbonado está sustituido o no por al menos un grupo que se selecciona de entre amino, amida, hidroxilo, alcoxi, carbonilo, halógeno, carboxilo, ciano, acil, alcoxycarbonil, nitro, mercapto y alquiltio;
- 20 b) calcinación del precursor obtenido en la etapa (a) a una temperatura de 400 a 900°C.

En una realización preferida, el hidróxido laminar es un hidróxido laminar con estructura de LDH.
25

En otra realización preferida, el hidróxido laminar es un hidróxido laminar con estructura de LSH.

La selección de los metales que forman las nanopartículas ha sido
30 racionalizada teniendo en cuenta la elevada capacidad catalítica de los mismos en la síntesis de nanoformas de carbono. Como aniones interlaminares se han empleado moléculas discretas: compuestos

carbonados con grupos carboxilato y/o sulfonato que actúan a la vez de pilares de la estructura y de fuente de carbono para la formación de la futura matriz. A la vista de lo anterior, el precursor puede ser visto como un reactor de escala nanométrica en el que las láminas de metales actúan como catalizador de la formación de carbono grafitizado por descomposición del precursor carbonado.

En una realización preferida, la calcinación de la etapa (b) del procedimiento del segundo aspecto de la presente invención se realiza a una temperatura de 400°C.

Sorprendentemente, a diferencia de lo esperable de acuerdo a lo descrito en el estado de la técnica en este tipo de materiales, que sería la obtención de óxidos mixtos, la descomposición térmica del precursor ya a la temperatura de 400°C se origina la formación de nanopartículas metálicas con estado de oxidación cero cuya actividad catalítica facilita la descomposición de los aniones interlaminares, creciendo a partir de la superficie de las mismas como carbono grafitizado.

En una realización preferida, el compuesto carbonado es un alquilo C₄-C₂₀ que comprende al menos un grupo carboxilato y/o un grupo sulfonato, donde dicho compuesto carbonado está sustituido o no por al menos un grupo que se selecciona de entre amino, amida, hidroxilo, alcoxi, carbonilo, halógeno, carboxilo, ciano, acil, alcóxicarbonil, nitro, mercapto y alquiltio. Más preferiblemente, este alquilo C₄-C₂₀ contiene dos grupos carboxilato. En una realización todavía más preferida, el compuesto carbonado se selecciona de entre sebacato (anión del ácido decanodioico) y adipato (anión del ácido hexanodioico).

En otra realización preferida, en la etapa (a) del procedimiento del segundo aspecto de la presente invención se emplea una combinación de sales de dos metales, más preferiblemente una combinación de sales de Ni y de Fe y

aún más preferiblemente con relación estequiométrica Ni:Fe seleccionada de entre 2:1 a 4:1, y aún más preferiblemente 2:1, 3:1 ó 4:1. Si la relación entre los metales coincide con la relación del FeNi_3 (es decir 3:1), se minimizará la presencia de impurezas.

5

Los aniones de las sales de los metales empleados en la etapa (a) descrita en el párrafo anterior pueden ser cualquiera adecuado y conocido por un experto en la materia. Preferiblemente, nitratos, cloruros, sulfatos y carbonatos.

10

La matriz grafitizada del nanocomposite de la presente invención puede ser aislada mediante un sencillo procedimiento de lavado ácido, obteniéndose una mezcla de nanoformas de carbono consistente en nanocebollas de carbono y nanotubos de carbono multicapas, tal y como se muestra en la

15 Figura 10B. Se trata de un tratamiento que permite la eliminación de las nanopartículas metálicas obteniendo un material carbonado y poroso con muchas posibilidades de aplicación para la obtención de nanoformas de carbono.

20 Por tanto, un tercer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para obtener un material poroso de carbono grafitizado que comprende las siguientes etapas:

- a) obtención del nanocomposite según el procedimiento descrito en la presente invención; y
- 25 b) lavado ácido del nanocomposite obtenido en el paso a).

El lavado ácido puede realizarse con cualquier ácido que presente capacidad de lixiviación de metales como puede ser, pero sin limitarse a, ácido clorhídrico, sulfúrico o nítrico. Preferiblemente, se utiliza una disolución

30 de ácido clorhídrico.

Como consecuencia de la disposición peculiar de las nanopartículas metálicas y la matriz de carbono grafitizada y la sinergia entre ambas, el nanocomposite de la presente invención presenta propiedades de supercapacitancia. Esta propiedad se produce por la coexistencia de
5 diversos factores: la capacidad no faradaica aportada por la matriz de carbono, la capacidad faradaica (o redox) aportada por las nanopartículas metálicas, y la distribución e íntimo contacto entre la matriz y las nanopartículas que presenta el nanocomposite.

10 Una ventaja adicional y sorprendente de los nanocomposites de la presente invención es que también presentan propiedades de magnetorresistencia gigante (GMR, del término en inglés *giant magnetoresistance*). Dicha magnetorresistencia se deriva del contacto íntimo entre las nanopartículas embebidas de metales que presentan ferromagnetismo inherente y la matriz
15 de carbono conductor.

Es bien conocido que las aleaciones que contienen Fe, Co y/o Ni muestran propiedades de GMR. El papel que juegan los espines superficiales y la uniformidad son claves para el efecto GMR. El procedimiento de obtención
20 de nanocomposites descrito en la presente invención permite obtener materiales uniformes con un elevado porcentaje de espines superficiales debido a la naturaleza nanométrica de las partículas magnéticas que posee.

El hecho de que el nanocomposite de la presente invención presente
25 propiedades de supercapacitancia y adicionalmente de GMR, hace que sea ventajoso respecto a otros materiales similares conocidos para distintas aplicaciones en almacenaje de energía, en electrónica y en espintrónica.

Por tanto, un cuarto aspecto de la presente invención se refiere al uso del
30 nanocomposite tal y como se ha definido anteriormente para aplicaciones que requieran materiales con propiedades de supercapacitancia y/o magnetorresistencia. Algunas de estas aplicaciones pueden ser, sin limitarse

a, inductores, dispositivos electrónicos, soportes de almacenamiento, sensores de magnetorresistencia gigante, agentes de administración de fármacos, células electroquímicas y nanorreactores.

- 5 Un último aspecto de la invención se refiere a un componente eléctrico o electrónico que comprende el nanocomposite de la presente invención, entendiéndose como componente un elemento que forma parte de un circuito electrónico (para el envío de información) o eléctrico (para control del paso de electricidad). Estos componentes están diseñados para ser
- 10 conectados a otros componentes y formar así los mencionados circuitos. Ejemplos no limitantes de componentes eléctricos son capacitores, resistencias, condensadores, bobinas o inductores. Ejemplos no limitantes de componentes electrónicos son transistores, amplificadores operacionales, rectificadores controlados de silicio (SCR) o triodos para corriente alterna
- 15 (TRIACs).

Definiciones:

“Nanocomposite”, en la presente invención, se refiere a un material sólido

20 multifase que presenta una matriz voluminosa y una o más fases nanodimensionales (menos de 100 nanómetros) con propiedades químicas y/o estructurales diferentes.

“Grafitizado” en la presente invención, se refiere a un material rico en

25 carbono cuya estructura inicial ha derivado totalmente a una estructura de grafito, que es una forma alotrópica del carbono en la que los átomos de carbono presentan hibridación sp^2 , lo que significa que forma tres enlaces covalentes en el mismo plano a un ángulo de 120° (estructura hexagonal) y que un orbital π perpendicular a ese plano quede libre. Estos orbitales π

30 deslocalizados son los que confieren propiedades eléctricas al grafito.

“Alquilo”, en la presente invención, se refiere a cadenas hidrocarbonadas, lineales o ramificadas, que tienen de 1 a 40 átomos de carbono, que se unen al resto de la molécula mediante un enlace sencillo. Los grupos alquilo pueden estar opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes tales como amino, amida, hidroxilo, alcoxi, carbonilo, halógeno, carboxilo, ciano, acil, alcoxycarbonil, nitro, mercapto y alquiltio.

“Ariolo” se refiere, en la presente invención, a anillos aromáticos sencillos o múltiples, que tienen de entre 5 a 24 eslabones en los que se ha eliminado un protón del anillo. Los grupos ariolo son por ejemplo, pero sin limitarse a fenilo, naftilo, difenilo, indenilo, fenantrilo o antracilo. Los grupos ariolo pueden estar opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes tales como amino, amida, hidroxilo, alcoxi, carbonilo, halógeno, carboxilo, ciano, acil, alcoxycarbonil, nitro, mercapto y alquiltio.

“Capacitancia” se refiere, en la presente invención, a la capacidad que presenta un capacitor (también denominado condensador) para almacenar energía dentro de un campo eléctrico. Cuando la capacitancia es del orden de 100.000 veces superior a la de los capacitadores tradicionales, se denomina supercapacitancia.

“Magnetorresistencia gigante” se refiere, en la presente invención, a un fenómeno mecánico-cuántico que se produce en materiales con estructuras de capa fina compuestas por capas ferromagnéticas y no ferromagnéticas alternadas y/o en materiales granulares magnéticos. En estos materiales se puede modificar drásticamente la resistencia eléctrica mediante la aplicación de un campo magnético externo.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la

descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

5 BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

FIG. 1. Muestra el resultado de analizar la estructura del precursor NiFe-sebacato LDH (A) y del correspondiente nanocomposite FeNi₃-carbono con una relación estequiométrica Ni:Fe de 2:1 obtenido por calcinación a 400°C (B) mediante difracción de rayos X (XRD).

FIG. 2. Muestra el patrón de difracción de rayos X del nanocomposite FeNi₃-carbono preparado a partir de sales de Ni y Fe con una relación estequiométrica Ni:Fe de 4:1 ($x=0.20$) en el que se observa la evolución de la cristalinidad de las nanopartículas de FeNi₃ en función de la temperatura de calcinación.

FIG. 3. Muestra el patrón de difracción de rayos X del nanocomposite FeNi₃-carbono preparado a partir de sales de Ni y Fe con una relación estequiométrica Ni:Fe de 3:1 ($x=0.25$) en el que se observa la evolución de la cristalinidad de las nanopartículas de FeNi₃ en función de la temperatura de calcinación.

FIG. 4. Muestra el patrón de difracción de rayos X del nanocomposite FeNi₃-carbono reparado a partir de sales de Ni y Fe con una relación estequiométrica Ni:Fe de 2:1 ($x=0.33$) en el que se observa la evolución de la cristalinidad de las nanopartículas de FeNi₃ en función de la temperatura de calcinación.

FIG. 5. Muestra el resultado de las medidas magnéticas del nanocomposite FeNi₃-carbono sintetizado a 400°C (Ni:Fe 2:1) (A) y del nanocomposite

FeNi₃-carbono sintetizado a 900°C (Ni:Fe 2:1) (B), realizadas con un magnetómetro a una temperatura de 350K y 10K.

FIG. 6. Muestra los resultados de espectroscopía Raman sobre el material nanocomposite FeNi₃-carbono sintetizado a 400°C (Ni:Fe 2:1) y sobre la matriz de carbono porosa obtenida tras el lavado ácido de este nanocomposite.

FIG. 7. Muestra la porosidad del material nanocomposite FeNi₃-carbono sintetizado a 400°C (Ni:Fe 2:1) y de la matriz de carbono porosa obtenida tras el lavado ácido de este nanocomposite, estudiada mediante isothermas de nitrógeno a 77 K.

FIG. 8. Muestra los resultados del estudio de distribución de tamaño de poro del nanocomposite FeNi₃-carbono sintetizado a 400°C (Ni:Fe 2:1) y de la matriz de carbono porosa obtenida tras el lavado ácido de este nanocomposite.

FIG 9. Muestra las fotografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido del nanocomposite FeNi₃-carbono sintetizado a 400°C (Ni:Fe 2:1) (A) y de la matriz de carbono porosa obtenida tras el lavado ácido de este nanocomposite (B).

FIG 10. Muestra las fotografías obtenidas mediante el uso de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución del nanocomposite FeNi₃-carbono sintetizado a 400°C (Ni:Fe 2:1) (A), de la formación de nanoformas en la matriz de carbono porosa obtenida tras el lavado ácido de este nanocomposite (B) . También muestra el detalle de varias nanocebollas (C) y el detalle ampliado de una nanocebolla (D) formados.

FIG. 11. Muestra las medidas de voltamperometría cíclica del nanocomposite FeNi₃-carbono sintetizado a 400°C (Ni:Fe 2:1) a diferentes

velocidades de barrido en el electrolito NaNO_3 , que favorece la capacidad de la doble capa eléctrica (no faradaica).

FIG. 12. Muestra las medidas de voltamperometría cíclica del nanocomposite FeNi_3 -carbono sintetizado a 400°C (Ni:Fe 2:1) a diferentes velocidades de barrido en el electrolito KOH que favorece la capacidad redox (faradaica).

FIG. 13. Muestra las medidas de voltamperometría cíclica de la matriz de carbono porosa obtenida tras el lavado ácido del nanocomposite FeNi_3 -carbono sintetizado a 400°C (Ni:Fe 2:1) a diferentes velocidades de barrido en el electrolito KOH.

FIG. 14. Muestra la medida de magnetorresistencia del nanocomposite FeNi_3 -carbono sintetizado a 400°C (Ni:Fe 2:1) (A), la ampliación a bajos campos del sintetizado a 400°C (B), del nanocomposite FeNi_3 -carbono sintetizado a 900°C (Ni:Fe 2:1) (C) y la ampliación a bajos campos del sintetizado a 900°C (D).

20 EJEMPLOS

Ejemplo 1: obtención de un nanocomposite con matriz grafitizada y nanopartículas de FeNi_3 embebidas a partir de LDH.

25 Se prepararon disoluciones acuosas de las sales de níquel y hierro manteniendo constante el coeficiente estequiométrico $x = \text{M}^{\text{III}} / (\text{M}^{\text{II}} + \text{M}^{\text{III}})$ para valores de x de 0,20, 0,25 y 0,33, y con una concentración total de metales constante e igual a 1 M, empleando agua destilada. Una segunda disolución acuosa de ácido decanodioico y NaOH se preparó empleando
30 agua destilada. Ambas disoluciones se mezclaron mediante adición gota a gota, lo que originó un gel de $\text{pH} = 7$. Posteriormente se calentó a 80°C bajo agitación constante y manteniendo esta temperatura durante cuatro días a

presión atmosférica. El sólido obtenido fue filtrado y lavado con abundante agua y etanol, y finalmente secado a vacío a temperatura ambiente. Todo el procedimiento se realizó en atmósfera inerte para prevenir la contaminación por CO₂ atmosférico en el precursor final. Adicionalmente, el pH se mantuvo constante para evitar la formación de impurezas en el sólido final.

Los sólidos obtenidos en la primera etapa (en adelante NiFe-secabato LDH) se calcinaron en atmósfera de nitrógeno a diferentes temperaturas (400, 650 y 900°C) durante diferentes períodos de tiempo 3, 6 y 9 horas en un horno programable con una rampa de calentamiento que puede ser de 1, 5 y 10 °C/min y un flujo de nitrógeno de 40-120 ml/min. Para todos los casos, se obtuvo un polvo, el nanocomposite FeNi₃-carbono, en forma de nanopartículas cristalinas.

15 Ejemplo 2: obtención de una matriz carbonada porosa a partir de los nanocomposites obtenidos en el ejemplo 1.

Los nanocomposites FeNi₃-carbono obtenidos en el ejemplo 1, se sometieron a un lavado ácido con HCl 2M durante 2 horas, con agitación magnética, con lo que se consiguió eliminar las nanopartículas de Ni y Fe embebidas en la matriz, obteniéndose así una matriz grafitizada y porosa.

25 Ejemplo 3: estudio de la estructura y las propiedades de los nanocomposites y la matriz carbonada porosa obtenidos.

Para estudiar los cambios estructurales producidos durante la calcinación del precursor para obtener el nanocomposite, se procedió a hacer un análisis de la estructura mediante difracción de rayos X (XRD). El patrón de difracción del precursor NiFe-Sebacato LDH (FIG. 1A) muestra el perfil clásico de un material tipo LDH con unas líneas de difracción de alta intensidad a bajos ángulos asociadas con las reflexiones (00 l). Del análisis de XRD realizado al nanocomposite FeNi₃-carbono obtenido después de someter a tratamiento

térmico el precursor (FIG. 1B), se obtuvieron los índices de Miller de los picos y se compararon con los que hay en base de datos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). A partir de esta comparación se dedujo que el compuesto que encaja con este XRD es una
5 aleación FeNi_3 con fase cristalina cúbica centrada en las caras (JCPDS 38-0419).

Se procedió también a observar la evolución de la cristalinidad de las nanopartículas de FeNi_3 en función de la temperatura de calcinación para
10 nanocomposites preparados variando la composición de Ni y Fe. En los patrones de difracción de rayos X de nanocomposites con coeficiente $x=0.20$ (FIG. 2), $x=0.25$ (FIG. 3) y $x=0.33$ (FIG. 4), se puede observar que a 400°C ya existen picos definidos, indicando que se trata de un material cristalino.

15 Adicionalmente, se procedió a comprobar las propiedades magnéticas del nanocomposite relacionadas con la presencia de las nanopartículas metálicas de FeNi_3 . Para ello se realizaron medidas magnéticas a temperaturas de 350K y 10K mediante un magnetómetro sobre el nanocomposite FeNi_3 -carbono sintetizado a 400°C (Ni:Fe 2:1) (FIG. 5A) y
20 sobre el nanocomposite FeNi_3 -carbono sintetizado a 900°C (Ni:Fe 2:1) (FIG. 5B). El nanocomposite sintetizado a 400°C presenta un comportamiento ferromagnético, con la presencia de un ciclo de histéresis a 350K, con un campo coercitivo de aproximadamente 20 G y una magnetización de saturación de 63 emu/g. El nanocomposite sintetizado a 900°C presenta un
25 comportamiento ferromagnético, con la presencia de un ciclo de histéresis a 350K, con un campo coercitivo de aproximadamente 60 G y una magnetización de saturación de 122 emu/g. Las mismas propiedades magnéticas se observan a una temperatura de 10K.

30 El carácter grafitico de la matriz carbonada se estudió mediante espectroscopía Raman, mostrando el nanocomposite la presencia de las bandas características del carbono: G y D centradas a 1581 y 1347 cm^{-1}

respectivamente y la matriz de carbono obtenida tras el lavado ácido las bandas G y D centradas a 1590 y 1368 cm^{-1} respectivamente (FIG. 6). El aumento en la relación I_D/I_G con respecto al nanocomposite, sugiere un aumento en los dominios grafiticos sp^2 , así como un aumento de la cristalinidad del carbono después del lavado ácido.

La porosidad de los materiales obtenidos ha sido estudiada mediante isotermas de nitrógeno a 77 K (FIG. 7). Los resultados muestran la presencia de microporosidad en el nanocomposite inicial, y una baja área superficial. En el caso de la matriz carbonada obtenida tras el lavado ácido del nanocomposite inicial, se observa un aumento drástico del área superficial y del volumen de poro, alcanzándose valores de 685 m^2/g en el área superficial y 0,35 cc/g de volumen de mesoporos. El estudio de distribución de tamaño de poro en la muestra que el tamaño de los mesoporos es de 3,8 nm (FIG. 8).

En el estudio de la estructura de los materiales obtenidos, empleando microscopía electrónica de barrido (SEM, del término en inglés *scanning electron microscopy*), se observó que en el caso del nanocomposite FeNi_3 -carbono sintetizado a 400 °C (Ni:Fe 2:1) la superficie es granulada y no se aprecia porosidad (FIG. 9A), mientras que en el caso de la matriz carbonada se observa una estructura porosa generalizada (FIG. 9B).

La estructura y morfología del nanocomposite de FeNi_3 -carbono sintetizado a 400°C (Ni:Fe 2:1) consiste en una dispersión homogénea de nanocristales (inferiores a 15 nm) embebidos en una matriz de carbono grafitizada, como puede observarse mediante el uso de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, del término en inglés *high resolution transmission electron microscopy*) mostrado en la FIG. 10A. Observando a mayores aumentos se puede apreciar que la distancia de red entre dos planos es 0,205 nm, lo que corresponde a la distancia que separa los planos (111) de la aleación FeNi_3 .

Mediante el empleo de HRTEM también se ha caracterizado la morfología de las nanoformas de carbono obtenidas tras el tratamiento ácido del nanocomposite. Esta técnica permite apreciar la formación de diferentes nanoformas de carbono como nanocebollas y nanotubos (FIG. 10B), y de nanocebollas de carbono con mayor detalle (FIG. 10C y 10D).

Para demostrar las propiedades de supercapacitancia de los materiales obtenidos, se procedió a realizar medidas de las características de corriente y voltaje del nanocomposite FeNi₃-carbono sintetizado a 400 °C (Ni:Fe 2:1) y de la matriz carbonada que se obtiene tras el lavado ácido del mismo, mediante voltamperometría cíclica (CV, del término en inglés *cyclic voltamperometry*). Para este análisis, cada una de las muestras en polvo se mezclaron con negro de carbono y el polímero PTFE (politetrafluoroetileno) en una relación 80:10:10 en peso, y a la mezcla resultante se le añadió una pequeña cantidad de etanol. La mezcla final se depositó en un electrodo de Pt y se secó al aire. Cada electrodo se preparó con una cantidad de esta mezcla de aproximadamente igual a 1 mg/cm². Un sistema consistente en una celda de tres electrodos se empleó para medir tanto el nanocomposite FeNi₃-carbono sintetizado a 400°C (Ni:Fe 2:1), como la matriz carbonada obtenida tras el lavado ácido del mismo, empleándolos como electrodos de trabajo. Como contraelectrodo se usó una placa de acero inoxidable de 4 cm² y como electrodo de referencia se empleó un electrodo de Ag/AgCl (3M KCl). El comportamiento electroquímico de los electrodos se analizó usando el sistema de celda de tres electrodos con dos tipos de electrolitos: 1M NaNO₃ y 6M KOH, a diferentes velocidades de barrido entre 5 y 100 mV/s. La curva CV en la que el electrolito es el NaNO₃ (FIG. 11), muestra una apropiada morfología rectangular, con una capacidad específica de 50 F/g a 5 mV/s, indicando un comportamiento similar a los supercapacitores electroquímicos basados en carbono. En el caso en el que el electrolito es el KOH (FIG. 12), se observa un drástico aumento de la capacidad específica (213 F/g a 5 mV/s) con un cambio sustancial en la morfología del

voltamperograma, debido a que el electrolito es accesible a los centros redox originados por las nanopartículas de la aleación metálica de FeNi₃. Este comportamiento demuestra que los nanocomposites de FeNi₃-carbono son apropiados para su uso en supercapacitores.

5

También se procedió a realizar medidas de las características de corriente y voltaje de la matriz de carbono obtenida tras el lavado ácido del nanocomposite inicial a diferentes velocidades de barrido en el electrolito KOH (FIG.13). En este caso se demuestra la gran contribución de las nanopartículas metálicas de FeNi₃ a la capacidad faradaica. La matriz carbonada presenta un comportamiento supercapacitivo con un valor de capacidad específica de 20 F/g a 5 mV/s. Las curvas de CV mostradas demuestran las características de almacenamiento energético de los nanocomposites sintetizados y de las correspondientes matrices carbonadas obtenidas. Adicionalmente, se observó que mediante el empleo de electrolitos que favorecen la capacidad faradaica, se aumentan los valores de capacidad específica (de 50 F/g a 213 F/g en el caso del nanocomposite FeNi₃-carbono sintetizado a 400 °C (Ni:Fe 2:1)).

Por último, se procedió a realizar medidas de magnetorresistencia en el nanocomposite FeNi₃-carbono sintetizado a 400°C (Ni:Fe 2:1). Debido a la presencia nanopartículas magnéticas embebidas en la matriz, que están en íntimo contacto con el carbono grafitizado, que es conductor de la electricidad, el nanocomposite presenta conductividad eléctrica incluso hasta la temperatura más baja estudiada (2 K), mostrando magnetorresistencia. El nanocomposite obtenido a 400°C presenta una magnetorresistencia negativa del 1% a 300 K (FIG.14A). El nanocomposite obtenido por calcinación a 900 °C presenta una magnetorresistencia negativa del 10 % a 300 K (FIG. 14C). Para mayor claridad se han incluido las figuras correspondientes a la magnetorresistencia pero a bajos campos aplicados (FIG. 14B y 14D). Se observa que hay un cambio drástico en la magnetorresistencia y que es dependiente del campo aplicado a bajas temperaturas (siendo este campo

muy pequeño), mientras que a altas temperaturas no es dependiente del campo y cambia de signo, lo cual facilita enormemente la posibilidad de una aplicación real. Esto es debido a la presencia de nanopartículas en íntimo contacto con la matriz de carbono. Dado que este fenómeno ocurre a
5 temperatura ambiente y no requiere de campos elevados, puede ser muy útil como sensor, por ejemplo.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un nanocomposite que comprende:
- 5 a) una matriz de carbono grafitizada y
b) nanopartículas de al menos un metal en estado de oxidación cero embebidas en dicha matriz, donde el metal se selecciona de entre Ni, Fe, Co y cualquiera de sus aleaciones.
- 2.- El nanocomposite según la reivindicación 1, donde las nanopartículas son una aleación de Ni y Fe.
- 10 3.- El nanocomposite según la reivindicación 2, donde las nanopartículas metálicas son la aleación metálica FeNi₃.
- 15 4.- El nanocomposite según cualquiera de las reivindicaciones 1-3 donde el tamaño de las nanopartículas metálicas es inferior a 15 nm.
- 5.- El nanocomposite según la reivindicación 4, donde el tamaño de las nanopartículas metálicas es inferior a 5 nm.
- 20 6.- Procedimiento de obtención del nanocomposite, tal y como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende las siguientes etapas:
- 25 a) preparación de un hidróxido laminar precursor a partir de sales de Ni, sales de Fe, sales de Co o combinaciones de las mismas y un compuesto carbonado que se selecciona de entre alquilo C₁-C₄₀ o arilo C₅-C₂₄, los cuales comprenden al menos un grupo carboxilato y/o un grupo sulfonato, donde dicho compuesto carbonado está sustituido o no por al menos un grupo que se selecciona de entre amino, amida, hidroxilo, alcoxi, carbonilo, halógeno, ciano, acil, alcoxicarbonil, nitro, mercapto y alquitio, y
- 30

b) calcinación del precursor obtenido en la etapa (a) a una temperatura de 400 a 900°C.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, donde el hidróxido laminar precursor es un hidróxido laminar con estructura LDH.
- 5
8. Procedimiento según la reivindicación 6, donde el hidróxido laminar precursor es un hidróxido laminar con estructura LSH.
- 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8 donde el compuesto carbonado es un alquilo C₄-C₂₀.
- 10
- 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9 donde el compuesto carbonado contiene dos grupos carboxilato.
- 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10 donde el compuesto carbonado se selecciona de entre adipato y sebacato.
- 15
- 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11 donde en la etapa (a) se emplea una combinación de dos sales seleccionadas entre sal de Ni, sal de Fe y sal de Co.
- 20
- 13.- Procedimiento según la reivindicación 12 donde en la etapa (a) se emplea una combinación de una sal de Ni y una sal de Fe.
- 14.- Procedimiento según la reivindicación 13 donde la relación estequiométrica Ni:Fe se selecciona de entre 2:1, 3:1 y 4:1.
- 25
- 15.- Procedimiento según cualquiera de la reivindicaciones 6 a 14 en el que la calcinación de la etapa (b) se realiza a una temperatura de 400°C.
- 30
- 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 15 donde la etapa (b) se realiza en atmósfera inerte.

17.- Procedimiento para obtener un material poroso de carbono grafitizado que comprende las siguientes etapas:

- 5
- a) obtención del nanocomposite según el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 6-16; y
 - b) lavado ácido del nanocomposite obtenido en el paso a).

18.- Uso de un nanocomposite tal y como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, como material magnetorresistente.

10

19.- Uso según la reivindicación 18, para la fabricación de uno de los siguientes productos: inductor, dispositivo electrónico, soporte de almacenamiento, sensor de magnetorresistencia gigante y agente de administración de fármacos.

15

20.- Uso de un nanocomposite tal y como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, como supercapacitor.

21.- Uso según la reivindicación 20, para la fabricación de uno de los siguientes productos: célula electroquímica y nanoreactor.

20

22.- Componente electrónico o eléctrico que comprende el nanocomposite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

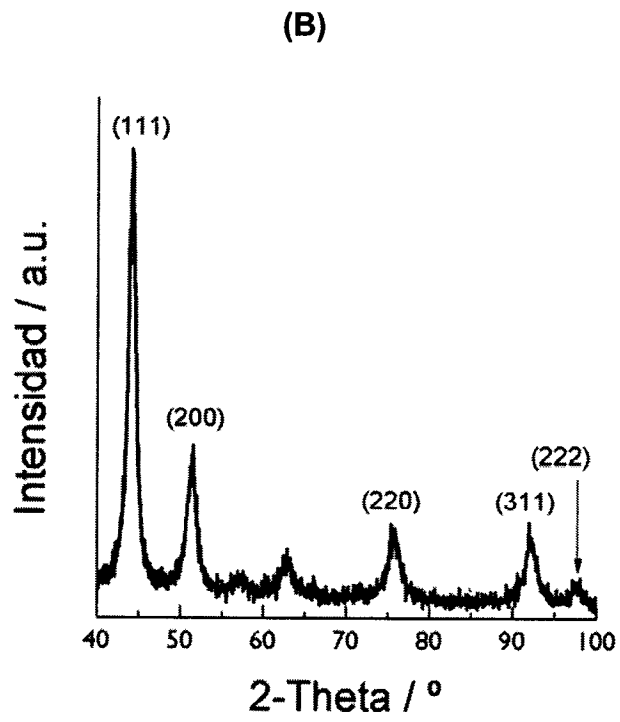
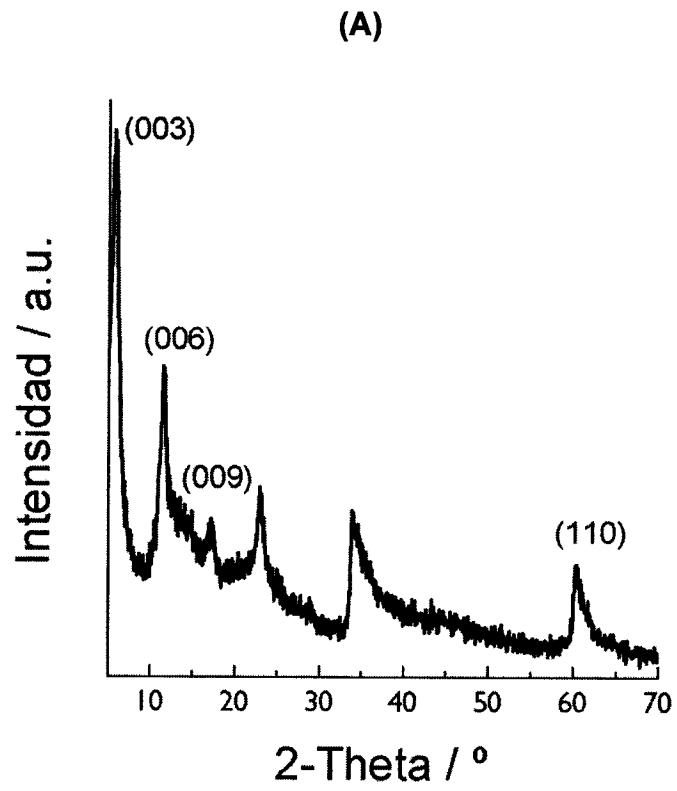


FIG. 1

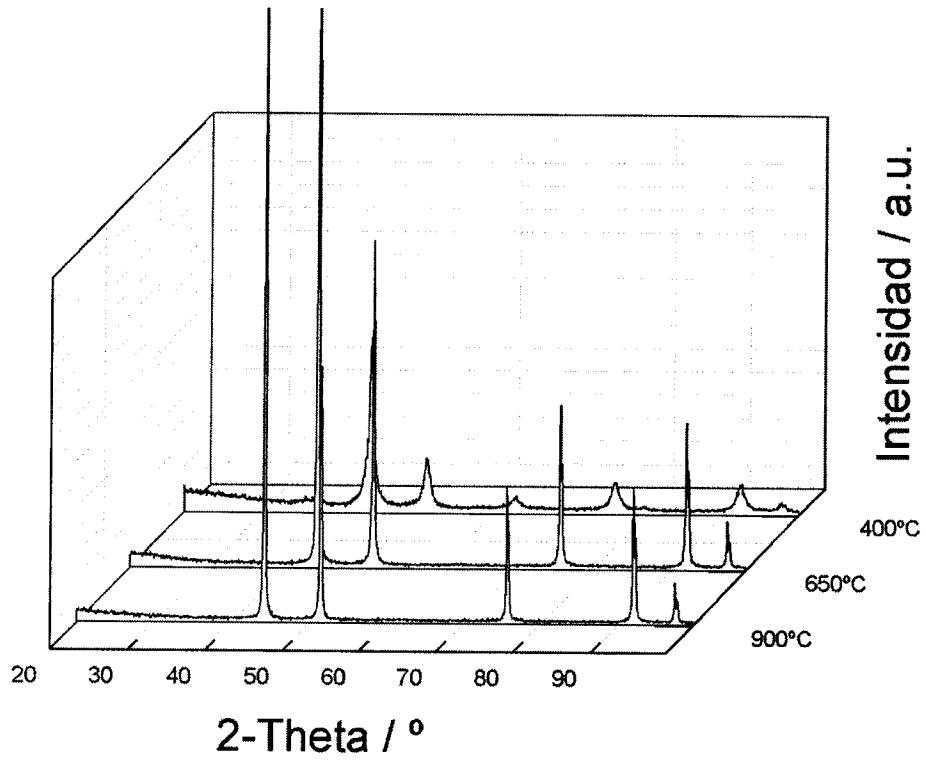


FIG. 2

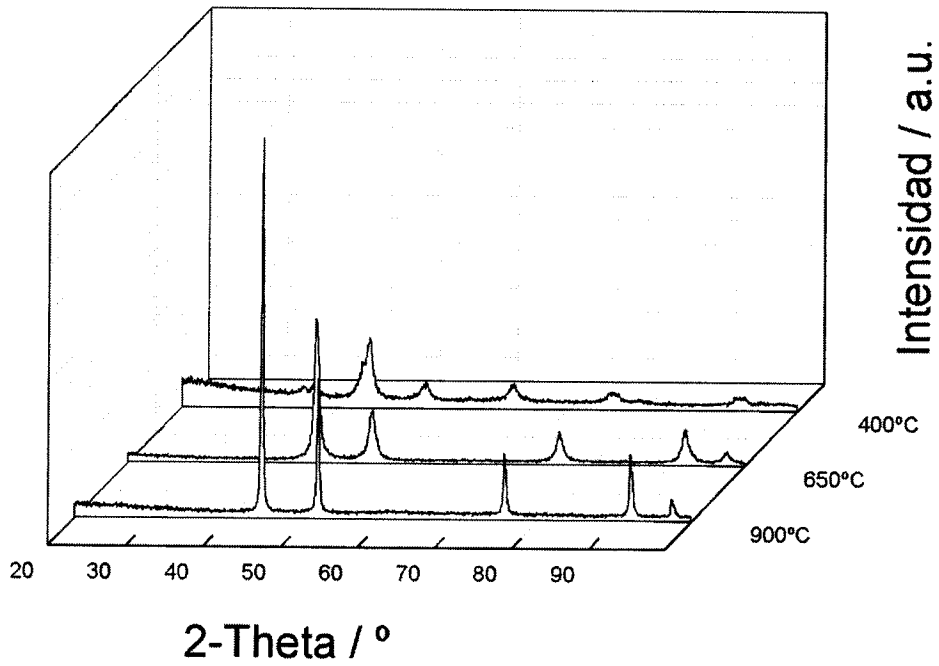


FIG. 3

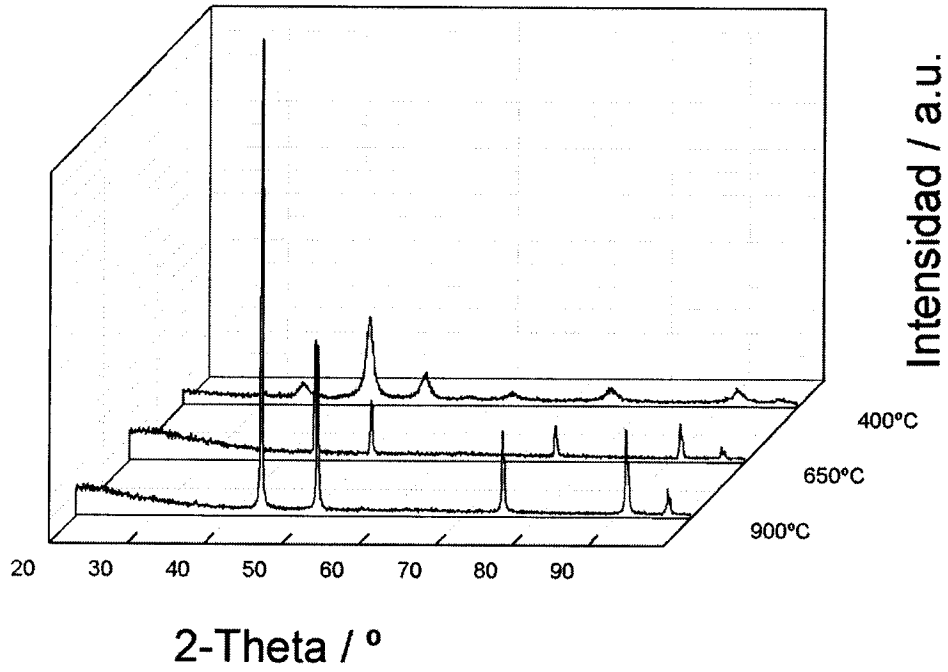


FIG. 4

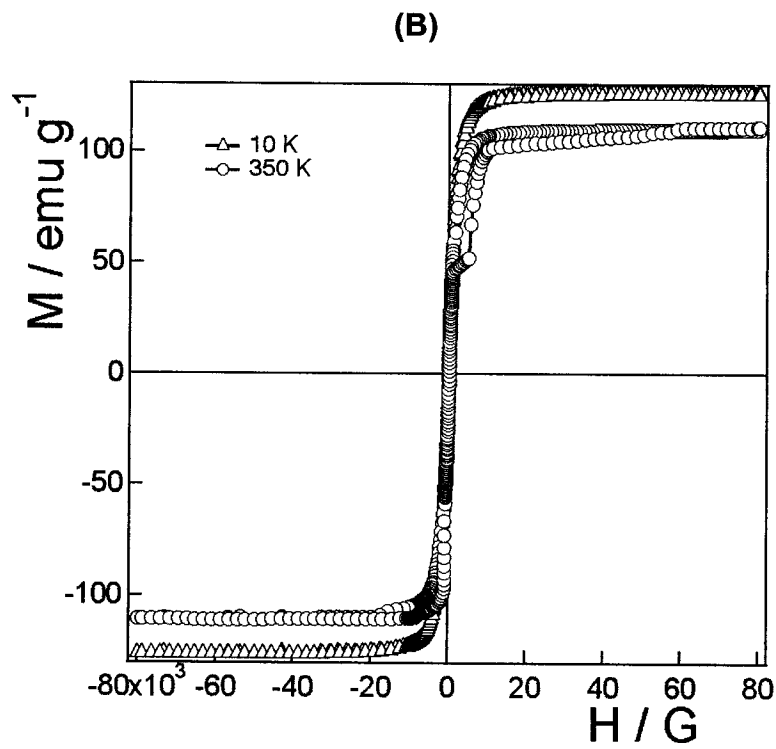
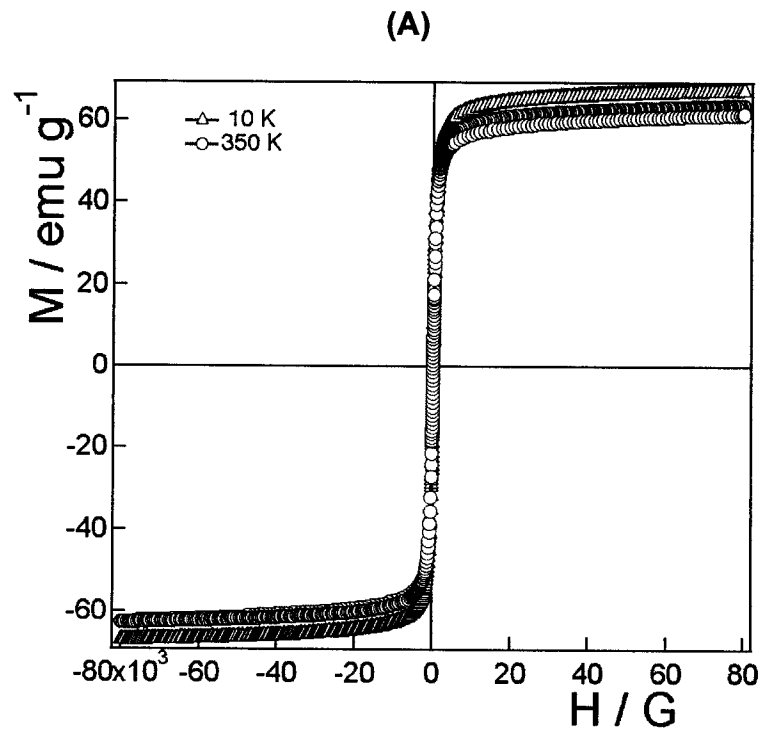


FIG. 5

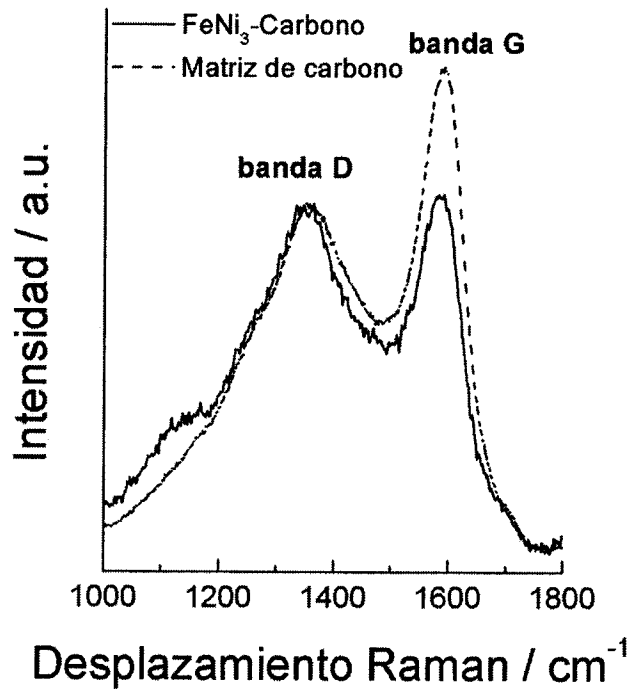


FIG. 6

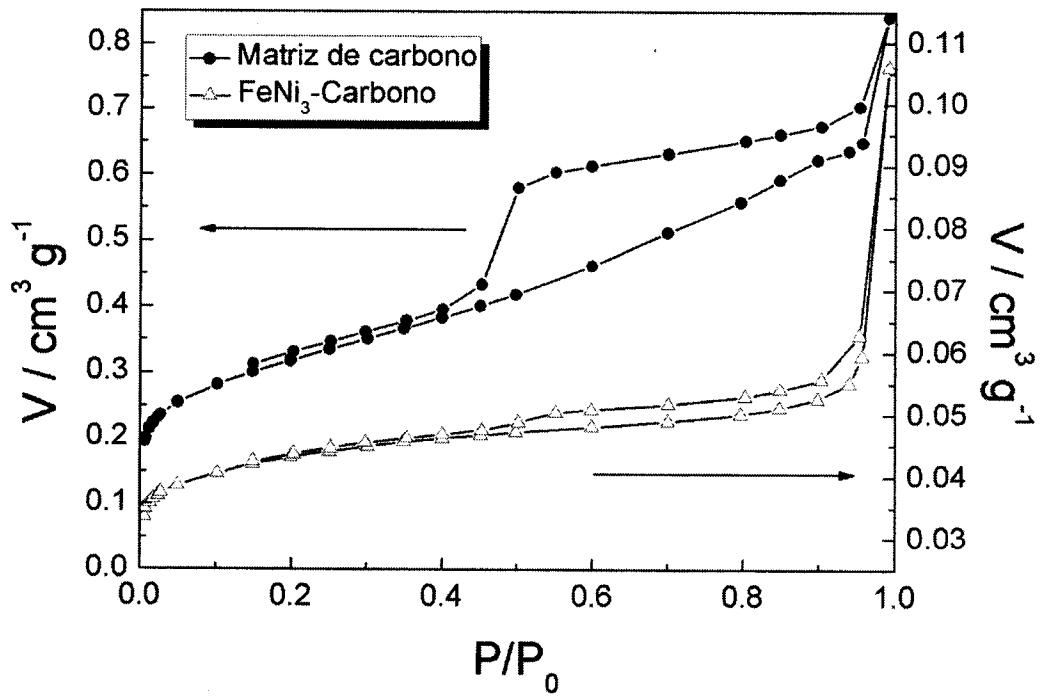


FIG. 7

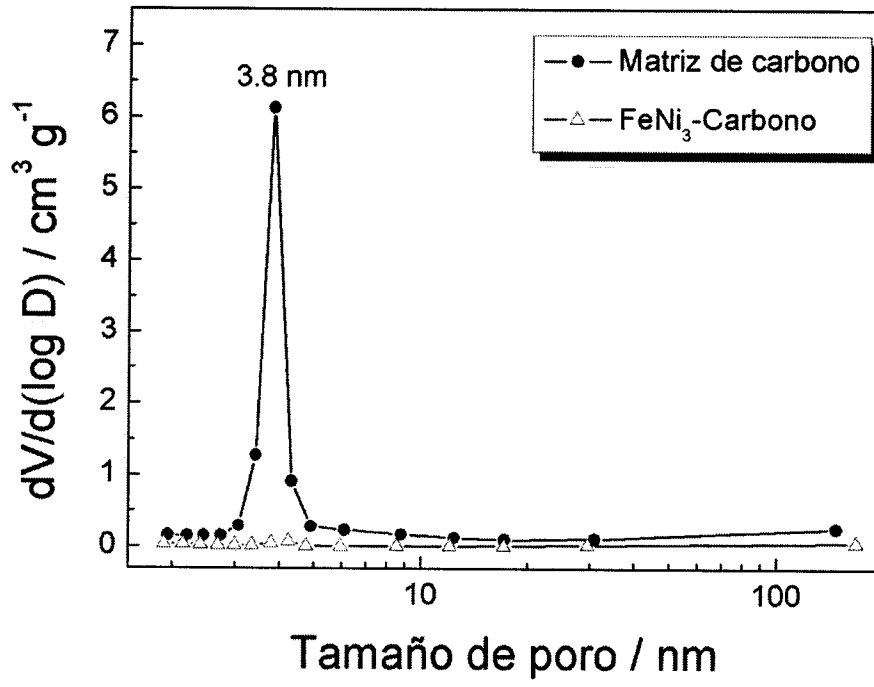
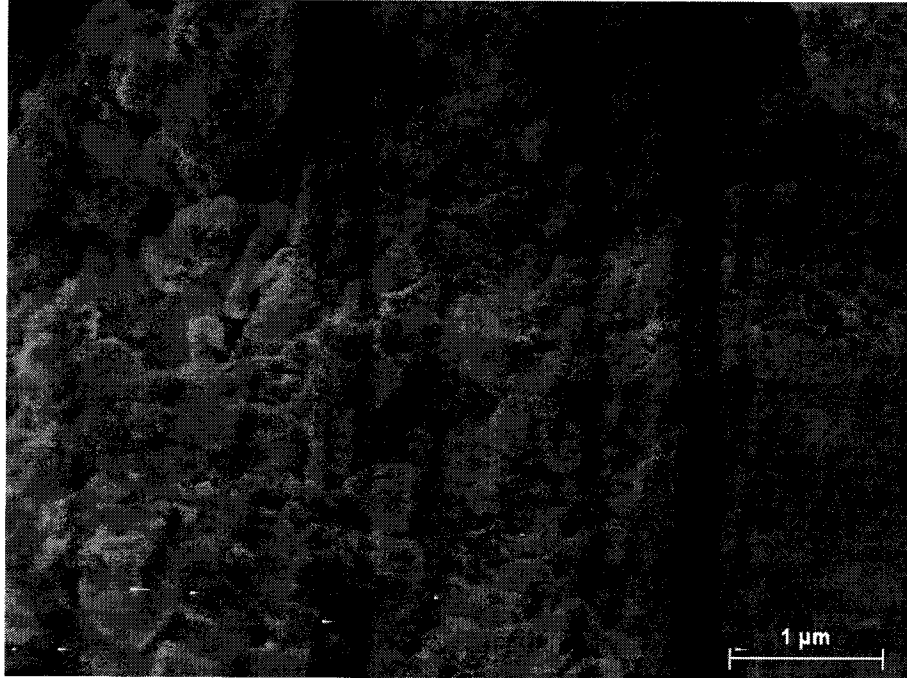


FIG. 8

(A)



(B)

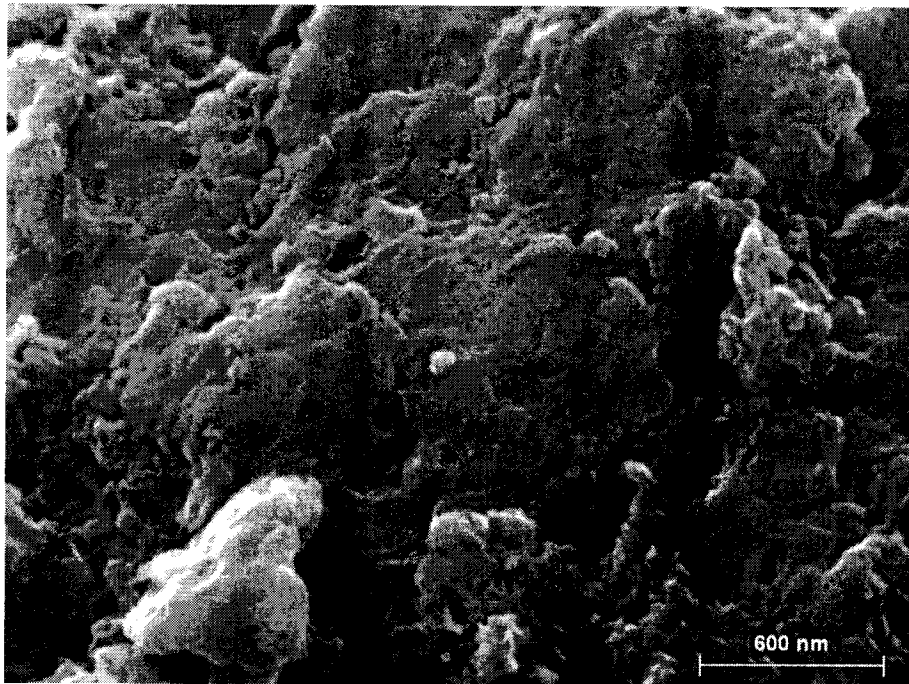


FIG. 9

(A)



FIG. 10 (cont.)

(B)

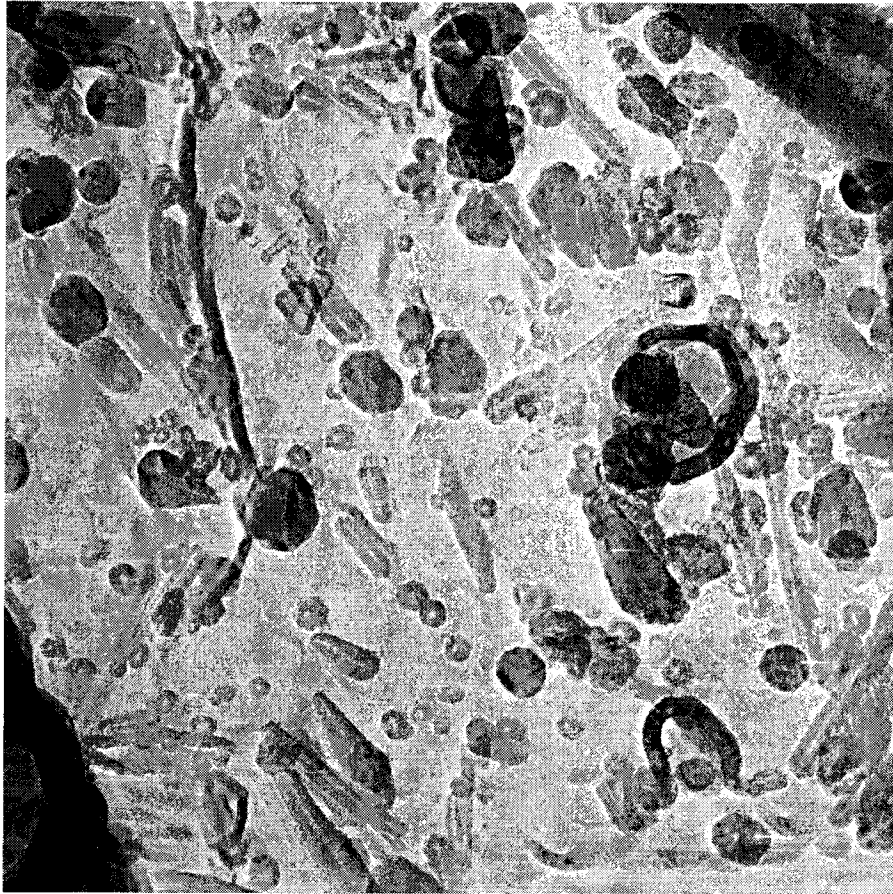


FIG. 10 (cont.)

(C)

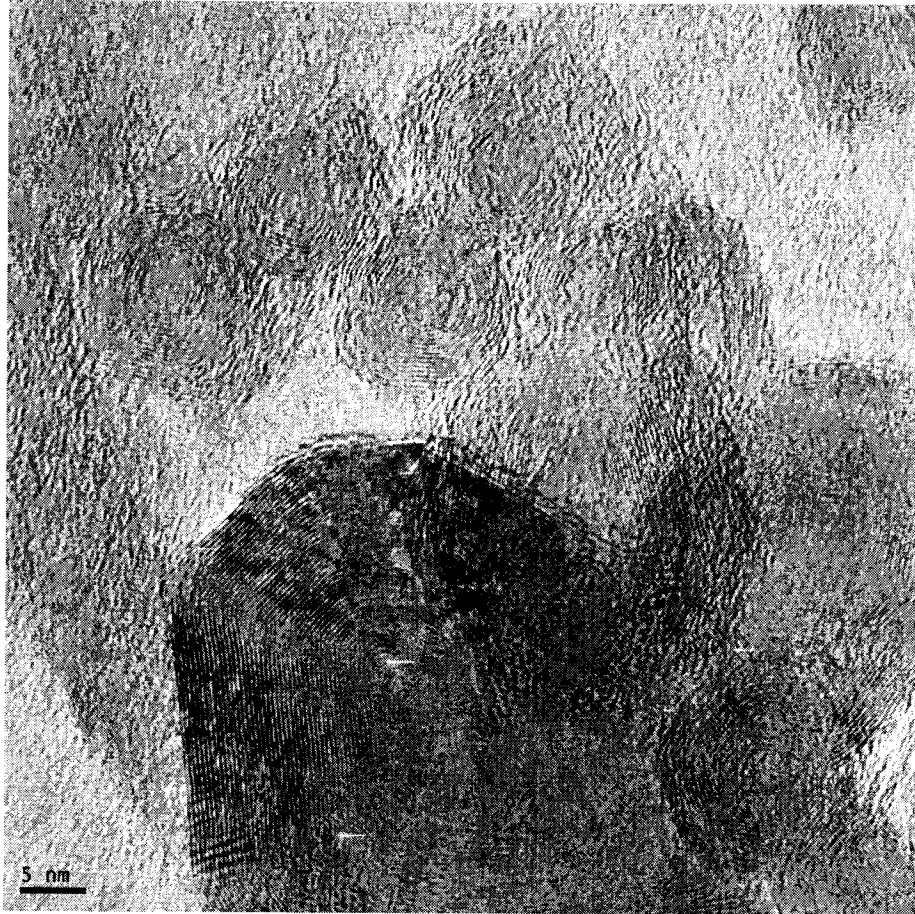


FIG. 10 (cont.)

(D)

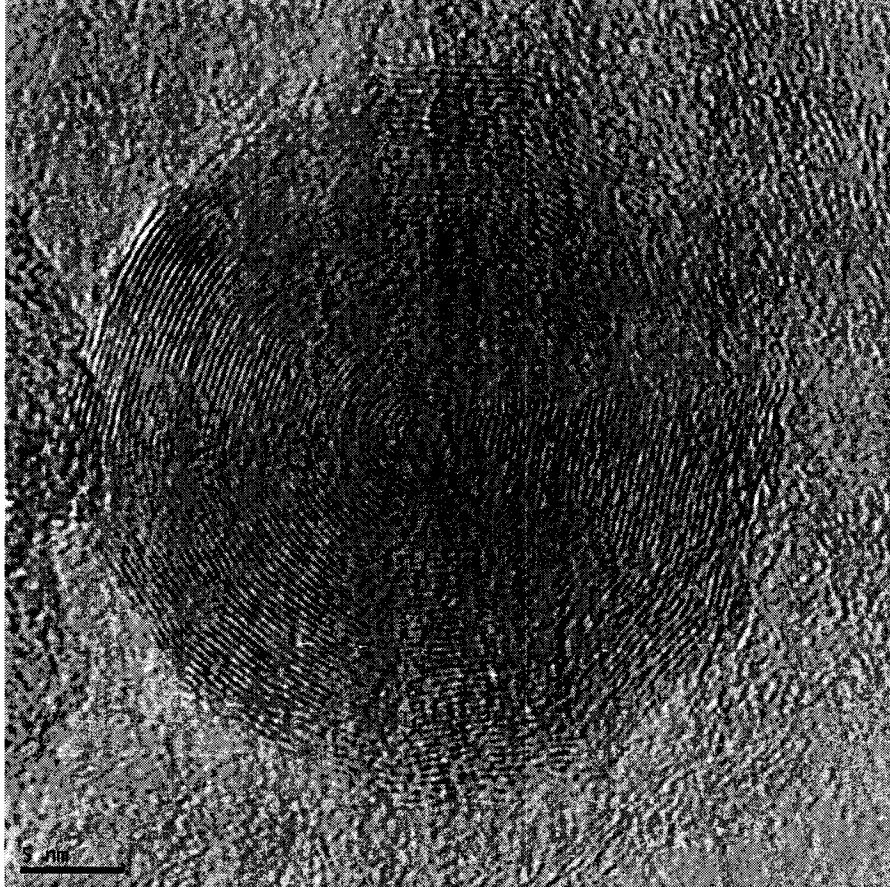


FIG. 10

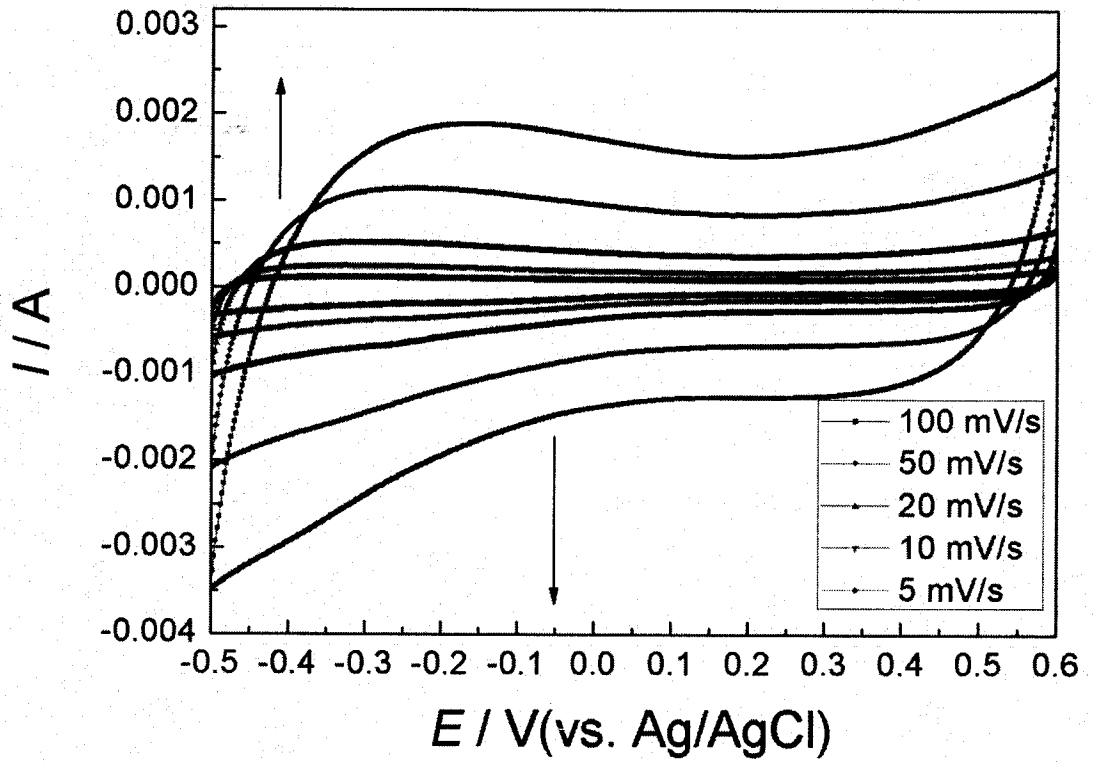


FIG. 11

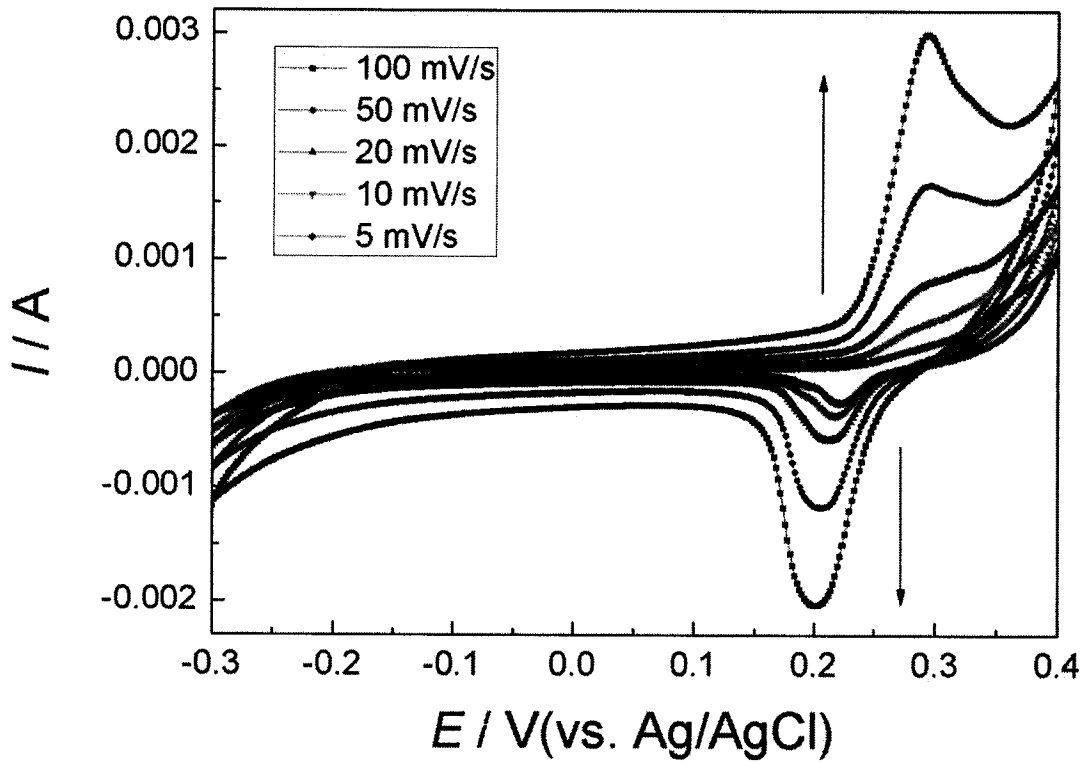


FIG. 12

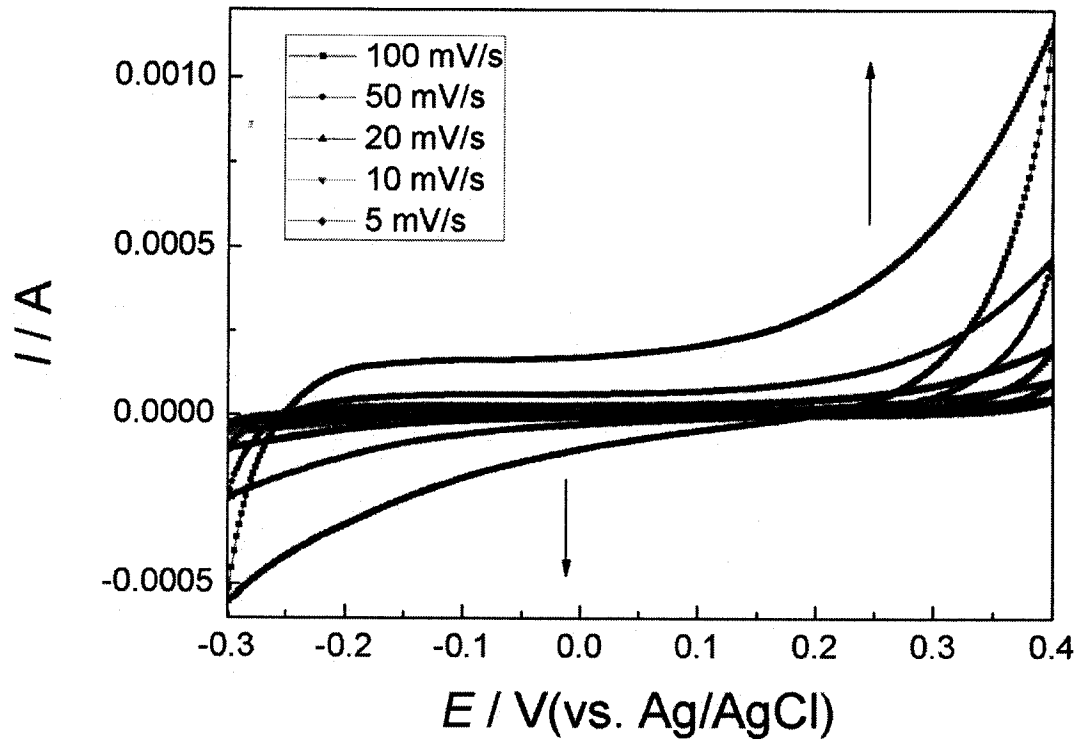


FIG. 13

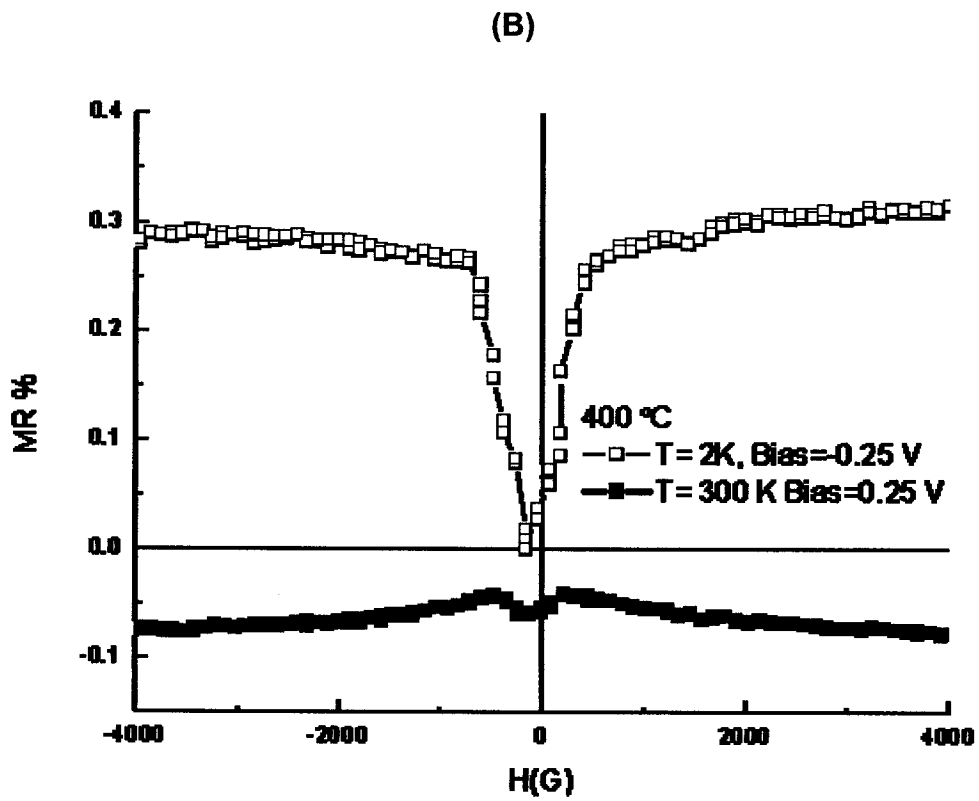
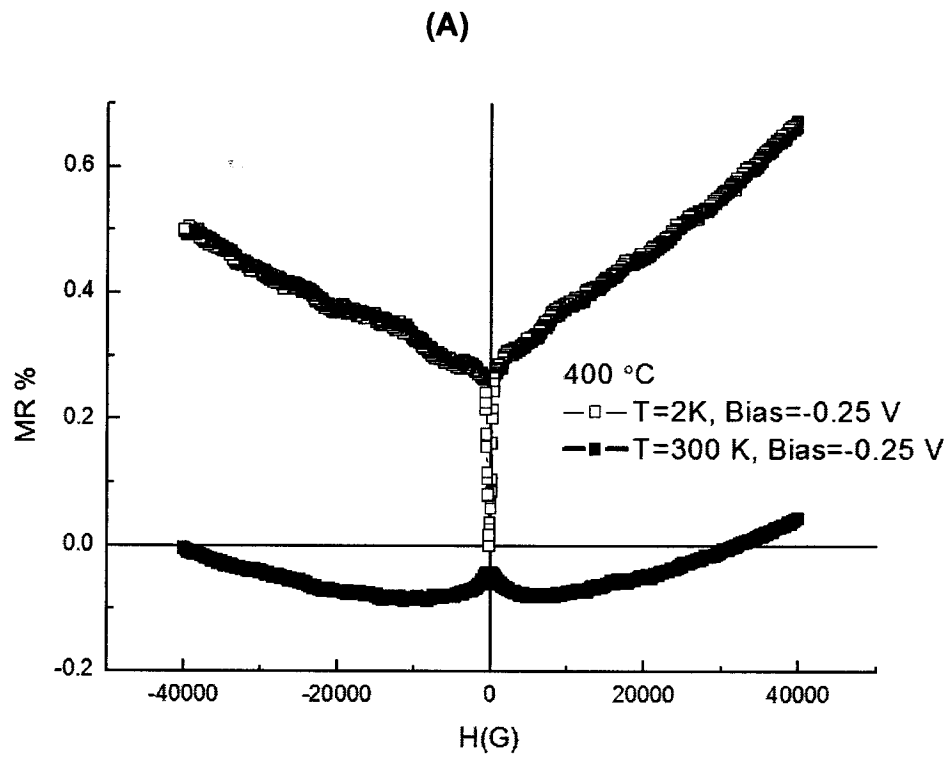


FIG. 14 (cont.)

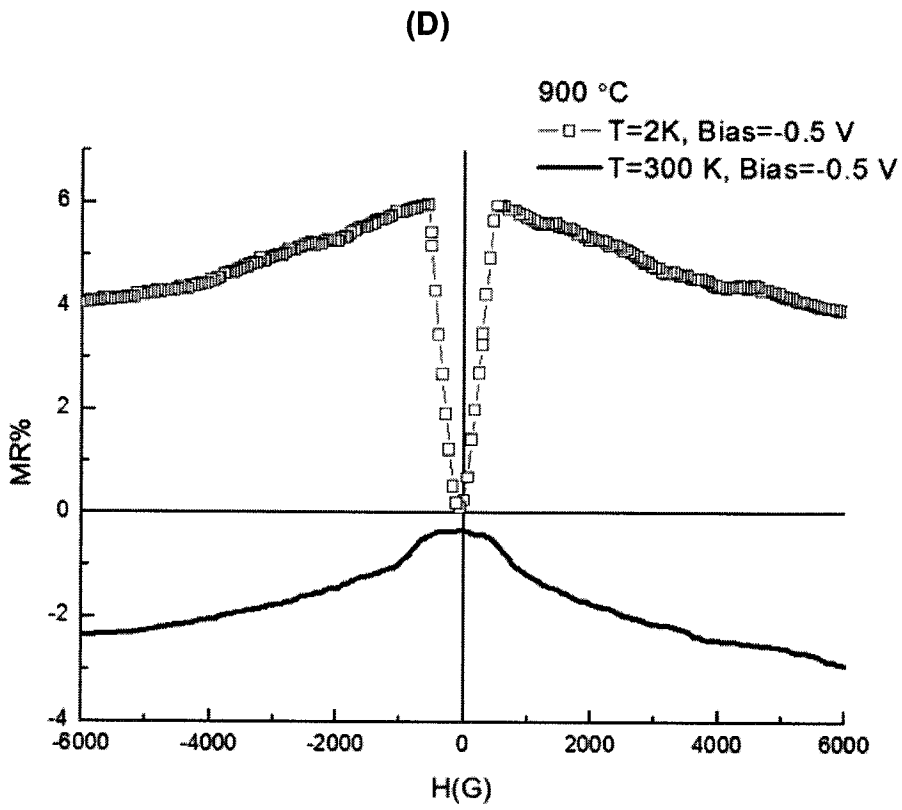
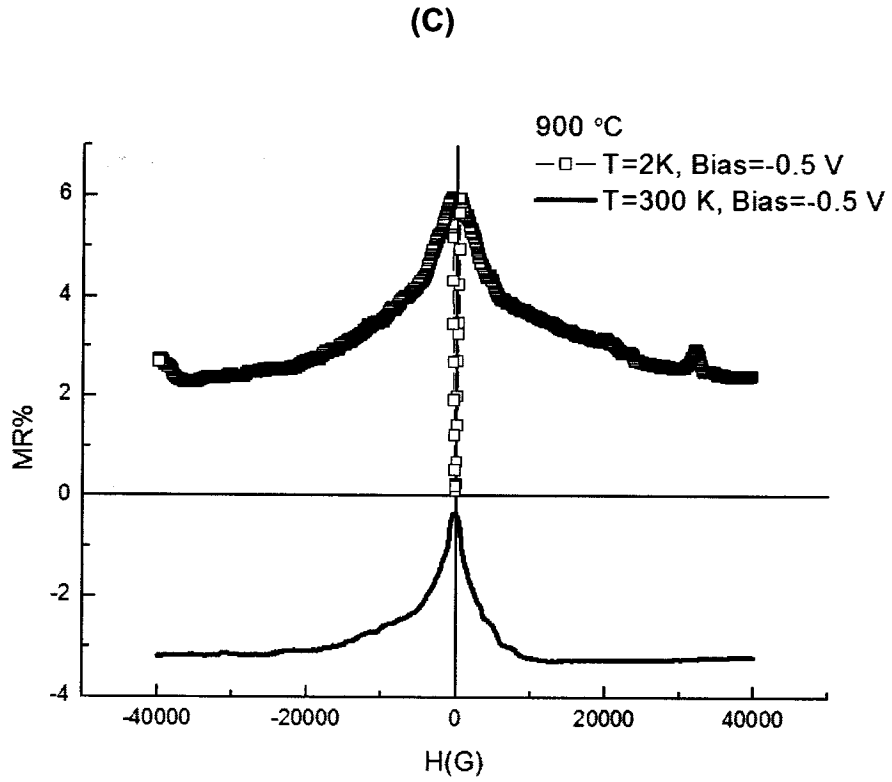


FIG. 14



- ②① N.º solicitud: 201200188
 ②② Fecha de presentación de la solicitud: 23.02.2012
 ③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	RUANO-CASERO, R. J., et al., Preparation and Properties of Nickel and Iron Oxides obtained by Calcination of Layered Double Hydroxides, Z. Anorg. Allg. Chem., [en línea], 2005. Vol. 631, págs. 2142-2150. [Recuperado el 15.03.2013], <DOI:10.1002/zaac.200570031>, resumen.	1-22
A	LI, F., et al., Synthesis and characterization of Ni _{1-x} Zn _x Fe ₂ O ₄ spinel ferrites from tailored layered double hydroxide precursors, Materials Research Bulletin, 2005, Vol. 40, págs. 1244-1255; resumen y apartado "Synthesis of samples".	1-22
A	ABELLAN, G., et al., Hexagonal nanosheets from the exfoliation of Ni ²⁺ -Fe ³⁺ LDHs: a route towards layered multifunctional materials, Journal of Materials Chemistry, 2010, Vol. 20, págs. 7451-7455; resumen, apartado: "Synthesis".	1-22

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
 A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
19.03.2013

Examinador
M. M. García Poza

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C22C38/08 (2006.01)

H01F1/20 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

B82Y40/00 (2011.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C22C, H01F, B82Y

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 19.03.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-22	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-22	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	RUANO-CASERO, R. J., et al., Preparation and Properties of Nickel and Iron Oxides obtained by Calcination of Layered Double Hydroxides, Z. Anorg. Allg. Chem., [en línea], 2005. Vol. 631, págs. 2142-2150.	
D02	LI, F., et al., Synthesis and characterization of Ni _{1-x} Zn _x Fe ₂ O ₄ spinel ferrites from tailored layered double hydroxide precursors, Materials Research Bulletin, 2005, Vol. 40, págs. 1244-1255.	
D03	ABELLAN, G., et al., Hexagonal nanosheets from the exfoliation of Ni ²⁺ -Fe ³⁺ LDHs: a route towards layered multifunctional materials, Journal of Materials Chemistry, 2010, Vol. 20, págs. 7451-7455.	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un nanocomposite que comprende una matriz de carbono grafitizada y nanopartículas metálicas, su procedimiento de preparación, su uso en microelectrónica y un componente electrónico que lo comprende.

El documento D01 divulga espinelas de NiFe₂O₄, obtenidas a partir de la calcinación a 1200°C de una estructura tipo hidrotalcita con capas tipo brucita que contienen los cationes Ni y Fe.

El documento D02 divulga espinelas de Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄, obtenidas a partir de la calcinación a 900°C de hidróxidos laminares precursores tipo hidrotalcita.

El documento D03 divulga la preparación de hidróxidos laminares precursores con cationes Ni y Fe.

Ninguno de los documentos citados divulga un nanocomposite que comprende una matriz de carbono grafitizada y nanopartículas de al menos un metal en estado de oxidación cero, embebidas en dicha matriz, donde el metal se selecciona entre Ni, Fe, Co y sus aleaciones.

Tampoco sería obvio para el experto en la materia llegar a dicho material a partir de la información divulgada en dichos documentos.

Por lo tanto, se considera que el objeto de la invención, según se recoge en las reivindicaciones 1 a 22, presenta novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).