

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 005**

21 Número de solicitud: 201331057

51 Int. Cl.:

**D01F 9/127** (2006.01)

**B82Y 30/00** (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**11.07.2013**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**07.07.2015**

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)**

**Serrano nº 117  
28006 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**CAMEÁN MARTÍNEZ, Ignacio;  
CUESTA PEDRAYES, Nuria;  
DE LLOBET CUCALÓN, Saúl;  
GARCÍA SUÁREZ, Ana Beatriz;  
MOLINER ÁLVAREZ, Rafael;  
PINILLA IBARZ, José Luis;  
RAMOS ALONSO, Alberto y  
SUELVES LAIGLESIA, Isabel**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **Procedimiento de preparación de nanofibras de grafito a partir de biogás**

57 Resumen:

Procedimiento de preparación de nanofibras de grafito a partir de biogás.

La presente invención se refiere a la producción de fibras de grafito sintético de tamaño nanométrico a partir de un material de carbono de origen renovable que se obtiene junto con un gas combustible rico en hidrógeno en el proceso de revalorización de biogás mediante descomposición catalítica. Este material que está constituido por nanofilamentos de carbono se transforma progresivamente en nanofibras con una estructura tipo grafito mediante tratamiento térmico en atmósfera inerte a temperaturas iguales o superiores a 2400°C debido, en parte, a la presencia de residuos metálicos que catalizan el proceso. Estos materiales de carbono sintetizados poseen un alto valor añadido y numerosas aplicaciones, entre las que se incluyen su uso como ánodo en baterías de ión-litio, componentes fundamentales de dispositivos electrónicos, tales como teléfonos móviles u ordenadores portátiles.

ES 2 540 005 A1

## **DESCRIPCIÓN**

### **PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE NANOFIBRAS DE GRAFITO A PARTIR DE BIOGÁS**

#### **SECTOR Y OBJETO DE LA INVENCION**

El procedimiento objeto de la presente invención se encuadra en el sector del desarrollo de nuevos materiales y sus aplicaciones.

- 5 Constituye un objeto de la presente invención un procedimiento de preparación de nanofibras de grafito que comprende una etapa de descomposición catalítica de un biogás compuesto por metano y dióxido de carbono a una temperatura comprendida entre 500°C y 800°C para obtener bionanofilamentos de carbono, sometiéndose a continuación los bionanofilamentos de carbono a tratamiento térmico en atmósfera inerte siguiendo un programa de calentamiento hasta una temperatura final entre 2400°C y 3000°C para obtener las nanofibras de grafito.
- 10

- Son también objetos de la presente invención las nanofibras de grafito obtenidas mediante el referido procedimiento, así como la utilización de las mismas como materiales activos en ánodos de baterías ión-litio recargables.
- 15

#### **ESTADO DE LA TECNICA**

- Las nanofibras de carbono (NFCs) tienen diámetros < 100 nm y están formadas por láminas de grafeno apiladas de diferentes formas: perpendiculares, paralelas o inclinadas con respecto al eje de la fibra, dependiendo del método de preparación y condiciones. Entre ellos, la producción de NFCs mediante deposición química en fase vapor, utilizando CO y diferentes hidrocarburos, sobre catalizadores de metales de transición, tales como Fe, Co o Ni, ha sido ampliamente estudiada, incluso desde el punto de vista de su comercialización a gran escala, desde que en la década de los 70 (S. D. Robertson, *Carbon* 8, 365-368, 1970) se observó la formación de materiales de carbono con diferentes estructuras sobre la superficie del catalizador durante la descomposición catalítica de metano (DCM). En concreto, el desarrollo y puesta a punto de la DCM para la producción simultánea de NFCs e hidrógeno libre de CO<sub>2</sub> ha sido el objetivo de numerosos trabajos de investigación (Y. Li *et al.*, *Catalysis Today* 162, 1-48, 2011) y patentes (Suelves *et al.*, ES2345805).
- 20
- 25

- Las NFCs procedentes de la DCM tienen conductividades térmicas y eléctricas relativamente altas en comparación con otros materiales de carbono. Estas propiedades junto con el tamaño nanométrico y el carácter mesoporoso las convierte en materiales
- 30

adecuados para muy diversas aplicaciones. Sin embargo, en general, son necesarios diferentes tratamientos post-producción de las NFCs para optimizar sus propiedades con vistas a su posterior utilización, entre ellos el tratamiento térmico a alta temperatura (> 2000 °C) que aumenta el ordenamiento estructural tridimensional tipo grafito y la conductividad eléctrica, al mismo tiempo que reduce los centros activos en la superficie, obteniéndose, en algunos casos, materiales similares al grafito sintético que se produce en la industria a partir de derivados del petróleo (A. Ramos *et al.*, *Carbon* 59, 2-32, 2013). La grafitización de NFCs procedentes de la DCM en un reactor en lecho fluido, utilizando catalizadores de Ni dopados con Cu y soportados en SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> o MgO, ha sido estudiada por García *et al.* (10 *Carbon* 47, 2563-79, 2009) y Caméan *et al.* (*Carbon* 50, 5387-94, 2012). Para ello, las NFCs fueron tratadas en un horno eléctrico de grafito en el intervalo de temperaturas 1800-2800 °C durante 1 h y en flujo de argón. Los materiales preparados a partir de las NFCs fueron caracterizados, entre otras técnicas, mediante Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Raman y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). Además, se estudió la influencia tanto de la temperatura de tratamiento de las NFCs como de las especies metálicas presentes (Ni, Si, Ti, Al, Mg procedentes del catalizador utilizado en la DCM). El análisis de los resultados de estos trabajos demostró claramente que las especies metálicas catalizan el proceso de grafitización de las NFCs, de modo que se prepararon materiales grafiticos con morfología de nanofibras (nanofibras de grafito) y parámetros cristalinos y texturales en el rango del grafito sintético de tamaño micrométrico que se utiliza en las baterías de ión-litio comerciales. Estas nanofibras de grafito se utilizaron como ánodos en baterías de ión litio, mostrando excelentes prestaciones, tanto por lo que se refiere a capacidad de carga proporcionada como a la retención de dicha capacidad durante el ciclado (~ 320 mAhg<sup>-1</sup> después de 50 ciclos de descarga-carga). Además, se concluyó que este tipo de materiales resultan especialmente indicados para trabajar a elevadas intensidades de corriente debido a su tamaño nanométrico que facilita la difusión de los iones litio en su estructura (Cameán *et al.*, *Journal of Power Sources* 198, 303-7, 2012).

No obstante, y a pesar de la calidad y prestaciones de las nanofibras de grafito preparadas a partir de las NFCs producidas en la DCM, hay que considerar que el metano procede del gas natural (90-95 % CH<sub>4</sub>) que es un combustible fósil y por tanto, una fuente de energía no renovable. Teniendo en cuenta estas consideraciones, estas NFCs se sustituyeron por otras procedentes de la descomposición catalítica de biogás, denominadas bio-nanofibras de carbono BNFCs. Por tanto, el objetivo fundamental de esta invención es producir fibras de grafito sintético de tamaño nanométrico (nanofibras de grafito, NFGs) y con propiedades adecuadas en cuanto a estructura, textura y conductividad eléctrica para ser utilizadas como

ánodos en las baterías de ión-litio y/u otros dispositivos de almacenamiento de energía, partiendo de las BNFCs y mediante tratamiento a temperaturas superiores a 2000 °C.

El proceso de descomposición catalítica de biogás para la producción simultánea de nanofibras de carbono (BNFCs) y gas de síntesis ha sido investigado por S. de Llobet *et al.* (*Internacional Journal of Hydrogen Energy* 37, 7067-7076, 2012) y Pinilla *et al.* (*Fuel* 90, 2245-2253, 2011), utilizando catalizadores de Ni. En este proceso se pueden utilizar diferentes mezclas CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> (60:40, 50:50 y 70:30 en volumen) que simulan las concentraciones posibles en el biogás y diversos tipos de reactores (lecho fijo, rotatorio, fluidizado), así como rango de temperaturas, obteniéndose en consecuencia BNFCs con muy diferentes características estructurales. La principal novedad de este procedimiento es la utilización de biogás como material de partida sin que sea necesaria ninguna etapa de purificación para retirar el CO<sub>2</sub>, y esta es de hecho la diferencia fundamental con la patente de Tada *et al.* (Patente US2006/0257310) que han desarrollado un proceso para la producción de nanomateriales de carbono e hidrógeno a partir de metano, y sugieren la posibilidad de utilizar metano a partir de la purificación del biogás, es decir, metano con pequeñas cantidades (0.05-10 % en volumen) de CO<sub>2</sub>. Sería de interés, por tanto disponer de un procedimiento para la preparación de nanofibras de grafito utilizando como precursor nanofibras de carbono, obtenidas a su vez a partir de un biogás sin necesidad de reducir el contenido de CO<sub>2</sub> presente en el mismo.

### **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

Constituye un primer objeto de la presente invención un procedimiento de preparación de nanofibras de grafito a partir de biogás sin modificar su composición original con proporciones en volumen de metano y dióxido de carbono comprendidas entre 40% y 80% para el metano y entre 60% y 20% para el dióxido de carbono y que comprende las siguientes etapas:

- a) una primera etapa de descomposición térmica catalítica del biogás en un rango de temperaturas comprendido entre 500°C y 800°C, durante un periodo de tiempo de al menos una hora para obtener bionanofilamentos de carbono;
- b) una segunda etapa en la cual los bionanofilamentos de carbono se someten a tratamiento térmico, a presión atmosférica y en un flujo de gas inerte siguiendo un programa de calentamiento hasta una temperatura final comprendida entre 2400°C y 3000°C, a la cual se mantiene durante un periodo de tiempo comprendido entre 30 min y 4 horas.

En un modo de realización preferente, la etapa de descomposición del biogás se lleva a cabo en presencia de un catalizador metálico que se selecciona entre Ni, Co, Fe, Mo, Cu y Pd, soportado sobre materiales que seleccionan entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{MgO}$  y particularmente preferido es que

- 5 el catalizador sea Ni soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con una relación molar Ni:Al comprendida entre 0,17:3,33 y 1,53:0,37.

En un modo de realización particular del procedimiento el catalizador es Ni soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con una relación molar Ni:Al de 2:1, preparado por el método de fusión y reducido con  
10 una corriente de hidrógeno a  $550^\circ\text{C}$  durante 1h antes de su utilización.

En todos los modos de realización descritos de la etapa de descomposición catalítica, el biogás tiene preferentemente una composición  $\text{CH}_4$ :  $\text{CO}_2$  con una relación en volumen que se selecciona entre 60:40 y 50:50 y se alimenta utilizando una velocidad espacial entre 3 y  
15  $120 \text{ L}_\text{N}\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Dentro del intervalo de temperaturas indicado, la descomposición catalítica del biogás se lleva a cabo en sendas realizaciones particulares del procedimiento a una temperatura de  $600^\circ\text{C}$  o a una temperatura de  $700^\circ\text{C}$ .

20 En cuanto a la etapa de tratamiento térmico de los bionanofilamentos de carbono el gas que constituye la atmósfera inerte es Ar y el programa de calentamiento comprende las siguientes rampas:

- $50 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  en el intervalo desde la temperatura inicial hasta  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
  - 25 -  $100 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  en el intervalo desde  $700^\circ\text{C}$  a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
  - $25 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  en el intervalo desde  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- y, finalmente,  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  en el intervalo desde  $2000^\circ\text{C}$  a la temperatura final comprendida entre  $2400^\circ\text{C}$  y  $3000^\circ\text{C}$ .

30 La temperatura final en diversas realizaciones particulares del procedimiento se fija en  $2400^\circ\text{C}$ ,  $2500^\circ\text{C}$ ,  $2600^\circ\text{C}$ ,  $2700^\circ\text{C}$ ,  $2800^\circ\text{C}$  o  $2900^\circ\text{C}$ , manteniéndose dicha temperatura final durante un periodo de 1 hora.

Opcionalmente, tras la etapa de descomposición catalítica de biogás y antes del tratamiento  
35 térmico en atmósfera inerte se añade sílice en polvo a los bionanofilamentos de carbono

hasta alcanzar una relación atómica entre Si y Ni comprendida entre 1 y 7, preferentemente con agitación mecánica para conseguir mezclas homogéneas.

5 Constituye otro objeto de la presente invención las nanofibras de grafito obtenidas mediante el procedimiento descrito anteriormente. Dichas nanofibras de grafito presentan:

- espaciados entre planos ( $d_{002}$ ) comprendidos entre 0.3354 y 0.3410 nm;
- tamaños medios de microcristal comprendidos entre 6 y 70 nm en el eje c ( $L_c$ );
- tamaños medios de microcristal comprendidos entre 10 y 100 nm en el eje a ( $L_a$ );

10 Por último constituye también otro objeto de la presente invención el uso de dichas nanofibras de grafito como materiales activos en ánodos de baterías ion-litio recargables.

### **BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS**

**Figura 1:** Imagen SEM de las BNFCs

15 **Figura 2:** Imagen SEM de las nanofibras de grafito NFG-6-7/2800

**Figura 3:** Capacidad de descarga vs número de ciclos, a diferentes intensidades de corriente, de las nanofibras de grafito NFG-6-7/2800

**Figura 4:** Capacidad de descarga vs número de ciclos, a diferentes intensidades de corriente, de un grafito comercial a tamaño micrométrico.

20

### **MODO DE REALIZACION DE LA INVENCION**

#### **Ejemplo 1. Producción de bio-nanofibras de carbono (BNFCs)**

Las BNFCs se obtienen mediante descomposición catalítica de biogás en un reactor de lecho rotatorio calentado en un horno eléctrico. En concreto, en este ejemplo, se utilizó una  
 25 mezcla  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$  con una relación en volumen de 60:40 y un catalizador de níquel soportado en alúmina con una relación molar Ni:Al de 2:1 que había sido preparado por el método de fusión y reducido con una corriente de hidrógeno a 550 °C durante 1 h antes de su utilización. Los experimentos de descomposición del biogás se llevaron a cabo a dos temperaturas, 600 °C y 700 °C, utilizando una velocidad espacial de  $30 \text{ L}_N\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ . Las BNFCs  
 30 obtenidas en estos experimentos se denominaron añadiendo el número 6 por 600 °C o 7 por 700 °C al acrónimo general BNFC, a saber BNFC-6 y BNFC-7. La producción (gramo de carbono por gramo de catalizador por hora,  $\text{gC}\cdot\text{gCat}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ) y el análisis elemental de estos materiales se dan en la Tabla 1. Los contenidos en carbono, nitrógeno e hidrógeno en las BNFCs se determinan mediante oxidación total de la muestra y posterior detección en un  
 35 analizador, mientras que los elementos níquel y aluminio que proceden del catalizador se analizan mediante ICP masas.

**Tabla 1.** Producción y análisis elemental (% peso) de las BNFCs obtenidas por descomposición catalítica de biogás (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> relación v:v 60:40)

<i>BNFCs</i>	<i>Producción (gC·gcat<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>)</i>	<i>C (%)</i>	<i>N (%)</i>	<i>H (%)</i>	<i>Ni (%)</i>	<i>Al (%)</i>
BNFC-6	2.0	91,11	0,11	0,16	3,70	1,43
BNFC-7	1.9	89,25	0,15	0,10	3,83	1,07

5

Las BNFCs que están constituidas mayoritariamente por carbono se depositan sobre el catalizador en forma de nanofilamentos de unas pocas micras de longitud; en consecuencia, contienen partículas metálicas algunas de las cuales se sitúan en sus extremos, tal como se puede observar en la imagen obtenida mediante microscopía electrónica SEM de la Figura 1. Además, se observa la presencia de restos metálicos heterogéneamente distribuidos entre los nanofilamentos de carbono.

10

### **Ejemplo 2. Producción de nanofibras de grafito (NFGs)**

15

20

25

30

La producción de NFGs se lleva a cabo mediante tratamiento térmico de las BNFCs obtenidas como co-producto en la descomposición catalítica de biogás (ver Ejemplo 1) en un horno eléctrico trifásico con una resistencia de grafito, provisto de un controlador/programador y un sistema externo de refrigeración que alimenta las camisas de agua de la cámara de calentamiento y de los contactos eléctricos, manteniendo la temperatura de la misma por debajo de 35 °C. La medida de la temperatura se realiza mediante un termopar Ni/Cr tipo K localizado en la zona central de la cámara de calentamiento, y un pirómetro óptico capaz de medir temperaturas hasta 3000 °C a través de un tubo de grafito que atraviesa la pared del horno a la misma altura que el termopar. Cuando el horno alcanza 950 °C, el termopar se retira automáticamente del interior de la cámara de calentamiento, al mismo tiempo que el pirómetro entra en funcionamiento. En un experimento tipo, la muestra se deposita en un portamuestras de grafito cilíndrico que se introduce en el horno, el cual se cierra herméticamente mediante un sistema de anclajes. A continuación y como paso previo al tratamiento térmico, se procede al purgado del horno mediante sucesivos ciclos de vacío/flujo de Ar con la finalidad de garantizar la ausencia de oxígeno en su interior. Las BNFC fueron tratadas en flujo de Ar (2 lmin<sup>-1</sup>) a temperaturas de 2600 °C y 2800 °C durante 1 h, utilizando las siguientes rampas de calentamiento: 50 °Cmin<sup>-1</sup> en el intervalo 0-700 °C; 100 °Cmin<sup>-1</sup> en el intervalo 700-1000 °C; 25 °Cmin<sup>-1</sup> en el intervalo 1000-2000 °C; y, finalmente, 10 °Cmin<sup>-1</sup> en el intervalo 2000-2600 °C o 2800 °C. Las NFGs

obtenidas se denominaron a partir de la correspondiente BNFC añadiendo la temperatura de tratamiento. Por ejemplo, NFG-6/2800 son las nanofibras de grafito obtenidas a partir de BNFC-6 mediante tratamiento a 2800 °C en las condiciones anteriormente mencionadas.

- 5 Además de las BNFCs directamente producidas en la descomposición catalítica de biogás (BNFC-6 y BNFC-7), se prepararon, a partir de ellas, otras mediante adición de diferentes cantidades de sílice en polvo (hasta relaciones atómicas Si/Ni en la nanofibra de 1, 5 y 7) seguida de agitación mecánica para conseguir mezclas homogéneas. Estas nuevas BNFCs, denominadas añadiendo dicha relación Si/Ni a la nanofibra original (por ejemplo, BNFC-6-1
- 10 es aquella preparada a partir de BNFC-6 mediante adición de sílice hasta alcanzar una relación Si/Ni de 1) fueron también tratadas térmicamente a 2800 °C, en las condiciones anteriormente descritas, para preparar NFGs.

### **Ejemplo 3. Evaluación de la calidad de las nanofibras de grafito (NFGs)**

- 15 Las NFGs preparados a partir de las BNFCs se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX) y se determinaron los parámetros cristalinos: distancia entre planos,  $d_{002}$ , y los tamaños de cristal en la dirección de los ejes, perpendicular,  $L_c$ , y basal,  $L_a$ . Los difractogramas a partir de los cuales se calcularon dichos parámetros se obtuvieron en un equipo con un tubo de rayos X CuK $\alpha$  monocromático, un espejo Göbel y un detector de
- 20 radiación paralela. Las muestras se prepararon por el método de polvo utilizando un portamuestras de vidrio. Las condiciones del equipo en las cuales se han obtenido los difractogramas se muestran en la Tabla 2. Para cada material, se hicieron tres medidas, cada una de ellas a partir de una porción diferente y representativa de la muestra, lo que ha permitido obtener valores precisos de los parámetros cristalinos y determinar el error en el
- 25 cálculo de los mismos. La anchura del pico a mitad de la altura,  $\beta$ , se ha corregido para descontar el ensanchamiento propio del aparato de acuerdo con la expresión:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$$

- Para ello, la obtención en las mismas condiciones del difractograma de una sustancia de
- 30 referencia pura y bien cristalizada, en este caso Si, permite la corrección de la anchura experimental de las señales, que se evaluó en 0,16°.

**Tabla 2.** Parámetros de medida utilizados para el análisis por DRX de los materiales

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
Intensidad	40 mA
Voltaje	40 kV
Tamaño de paso	0,02 °
Tiempo de paso	3 s
Posición inicial	5 °
Posición final	90 °
Tipo Detector	Centelleo

La distancia entre dos planos cristalográficos de la familia de planos (002),  $d_{002}$ , se ha calculado mediante la ley de Bragg que fija las condiciones geométricas necesarias para que se produzca la difracción de rayos X en cristales:

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{002}}$$

Los tamaños de los cristales en la dirección del eje c,  $L_c$ , y en la dirección del plano basal,  $L_a$ , se han obtenido a partir de las siguientes ecuaciones:

$$L_c = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos(\theta_{002})} \quad L_a = \frac{1,84\lambda}{\beta \cos(\theta_{110})}$$

$\theta$  = ángulo de difracción de Bragg de los picos (002) y (110) expresados en radianes

$\lambda$  = longitud de onda

$\beta$  = anchura a media altura del pico expresado en radianes

El grado de orden estructural de un material determinado, y en consecuencia la calidad y posibles aplicaciones, se estima en función de los valores de los parámetros cristalinos. A medida que mejora el ordenamiento bi-tridimensional de las láminas aromáticas, la distancia entre planos,  $d_{002}$ , decrece, pudiendo alcanzar un valor mínimo de 0,3354 nm que corresponde al valor teórico del monocristal de grafito. Al mismo tiempo, el cristal crece tanto en la dirección del plano basal,  $L_a$ , como en la dirección del plano normal,  $L_c$ . Los parámetros cristalinos de las NFGs preparadas y de las BNFCs utilizadas como materiales de partida se dan en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Parámetros cristalinos ( $d_{002}$ ,  $L_c$ ,  $L_a$ ) de las BNFCs (BNFC-6 y BNFC-7) y de las NFGs preparadas mediante tratamiento térmico

<i>Material</i>	$d_{002}$ (nm)	$L_c$ (nm)	$L_a$ (nm)
BNFC-6	0,3417	6,0	15,5
NFG-6/2600	0,3410	9,3	25,4
NFG-6/2800	0,3407	9,8	26,5
NFG-6-1/2800	0,3399	10,1	34,2
NFG-6-5/2800	0,3380	14,9	51,3
NFG-6-7/2800	0,3370	21,6	55,9
BNFC-7	0,3424	5,7	13,7
NFG-7/2600	0,3423	6,7	22,4
NFG-7/2800	0,3420	7,1	26,4
NFG-7-1/2800	0,3402	9,3	41,0
NFG-7-5/2800	0,3367	25,1	57,3
NFG-7-7/2800	0,3364	31,1	62,9

Las NFGs preparadas tienen un grado de orden estructural tridimensional alto, especialmente, aquellas obtenidos a partir de las BNFCs con mayores relaciones atómica Si/Ni, por ejemplo NFG-7-7/2800, debido al efecto catalítico de estos elementos en la grafitización de materiales de carbono. En líneas generales, como se puede ver por la estructura de los nanofilamentos en la Figura 2, se han preparado NFGs de alta calidad y que, además, tienen parámetros cristalinos totalmente comparables a grafitos sintéticos comerciales de tamaño micrométrico, producidos a partir de derivados del petróleo, y que están siendo usados para muy diferentes aplicaciones a nivel industrial desde electrodos para las industrias del acero y aluminio hasta ánodos en baterías de ión-litio comerciales o componentes en celdas de combustible para la producción de hidrógeno.

#### 15 **Ejemplo 4. Aplicación de las nanofibras de grafito (NFGs) como ánodo en baterías de ión-litio**

En primer lugar se lleva a cabo la preparación del electrodo de trabajo. Para ello, 80 mg de NFG (material activo) se mezclan con 20 mg de un polímero que actúa como aglomerante, en este caso Fluoruro de polivinilideno (PVDF), y a la mezcla se le añaden unas gotas de un disolvente orgánico, en este caso 1-metil-2-pirrolidona, para formar una suspensión que, a continuación, se extiende sobre la superficie de una lámina de Cu de 25  $\mu\text{m}$  de espesor y 12 mm de diámetro previamente pesada. La lámina de cobre recubierta de una fina capa de la suspensión se seca en una estufa a 120  $^{\circ}\text{C}$  y vacío durante, al menos, 2 horas, con el fin de

eliminar el disolvente. Una vez seca, se le aplica una presión de 1t con una prensa hidráulica y después se pesa para determinar por diferencia la cantidad de material activo.

El electrodo de trabajo formado por el material compuesto NFG/PVDF sobre la lámina de cobre se caracteriza electroquímicamente utilizando una celda de laboratorio modelo Swagelok de dos electrodos, electrodo de trabajo y contra-electrodo, cuyo montaje se lleva a cabo en el interior de una caja de guantes en la cual los niveles de H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub> son inferiores a 0,1 ppm, y cuyo gas de trabajo es Ar. Este modelo de celda consta de dos racores exteriores de teflón de unión recta en cuyo interior se disponen el electrodo de trabajo, dos fibras de vidrio de 12 mm de diámetro impregnadas con el electrolito y el contra-electrodo. El electrolito es una disolución 1M de LiPF<sub>6</sub> en una mezcla 1:1 en peso de carbonato de etileno (EC) y carbonato de dietilo (DEC) y el contra-electrodo es una pastilla de litio de 12 mm de diámetro. En los extremos de cada racor se coloca un colector de acero inoxidable que permite el paso de la corriente eléctrica. Las celdas así montadas que tienen un voltaje inicial de 3-3,3 V se conectan a un potencióstato/galvanostato y se someten a ciclados galvanostáticos (ciclos sucesivos de descarga-carga a intensidad de corriente constante), a diferentes densidades de corriente, entre los voltajes 2,1 V-0,003 V hasta completar 50 ciclos.

En la Figura 3 se muestra, como ejemplo, la capacidad de descarga, a densidades de corriente en el intervalo 18,6-744,0 mA<sup>g</sup><sup>-1</sup>, de la celda en el que se ha utilizado como material activo en el electrodo de trabajo la nanofibra de grafito denominada NFG-6-7/2800 (ver Tabla 3 y Figura 2).

Las nanofibras de grafito NFG-6-7/2800 presentan buena ciclabilidad (retención de la capacidad de descarga a lo largo del ciclado), incluso a densidades de corriente altas. Además, las capacidades de descarga proporcionadas por estas NFGs son comparables e incluso superiores (a densidades de corriente > 100 mA<sup>g</sup><sup>-1</sup>) que las correspondientes a un grafito sintético de tamaño micrométrico utilizado como ánodo en baterías de ión-litio comerciales (Figura 4). El tamaño nanométrico de las NFGs favorece la difusión de los iones litio en su estructura y a medida que se aumenta la densidad de corriente, es decir, la velocidad de carga-descarga de la celda, este efecto positivo es más notorio.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de preparación de nanofibras de grafito a partir de biogás que comprende las siguientes etapas:

5 a) una primera etapa de descomposición térmica catalítica del biogás en un rango de temperaturas comprendido entre 500°C y 800°C, durante un periodo de tiempo de al menos una hora para obtener bionanofilamentos de carbono;

10 b) una segunda etapa en la cual los bionanofilamentos de carbono se someten a tratamiento térmico, a presión atmosférica y en un flujo de gas inerte siguiendo un programa de calentamiento hasta una temperatura final comprendida entre 2400°C y 3000°C, a la cual se mantiene durante un periodo de tiempo comprendido entre 30 min y 4 horas;

caracterizado porque el procedimiento parte de biogás sin modificar su composición original con proporciones en volumen de metano y dióxido de carbono comprendidas entre 40% y 80% para el metano y entre 60% y 20% para el dióxido de carbono.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de descomposición del biogás se lleva a cabo en presencia de un catalizador metálico que se selecciona entre Ni, Co, Fe, Mo, Cu y Pd, soportado sobre materiales que seleccionan entre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y MgO.

20 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el catalizador es Ni soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una relación molar Ni:Al comprendida entre 0,17:3,33 y 1,53:0,37.

25 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el catalizador es Ni soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una relación molar Ni:Al de 2:1, preparado por el método de fusión y reducido con una corriente de hidrógeno a 550°C durante 1h antes de su utilización.

30 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en la etapa de descomposición catalítica el biogás tiene una composición CH<sub>4</sub>: CO<sub>2</sub> con una relación en volumen que se selecciona entre 60:40 y 50:50 y se alimenta utilizando una velocidad espacial entre 3 y 120 L<sub>N</sub>h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>.

35 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la etapa de descomposición catalítica del biogás se lleva a cabo a una temperatura de 600°C.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la etapa de descomposición catalítica del biogás se lleva a cabo a una temperatura de 700°C.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado porque en la etapa de tratamiento térmico de los bionanofilamentos de carbono el gas que constituye la atmósfera inerte es Ar.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el programa de calentamiento comprende las siguientes rampas:
- 50 °C.min<sup>-1</sup> en el intervalo desde la temperatura inicial hasta 700 °C;
  - 100 °C.min<sup>-1</sup> en el intervalo desde 700°C a 1000 °C;
  - 25 °C.min<sup>-1</sup> en el intervalo desde 1000 °C a 2000 °C;
- y, finalmente, 10 °C.min<sup>-1</sup> en el intervalo desde 2000°C a la temperatura final comprendida entre 2400°C y 3000°C.
10. Procedimiento de preparación de nanofibras de grafito según la reivindicación 9, caracterizado porque la temperatura final es 2400°C.
11. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la temperatura final es 2500°C.
12. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la temperatura final es 2600°C.
13. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la temperatura final es 2700°C.
14. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la temperatura final es 2800°C.
15. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la temperatura final es 2900°C.
16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15, caracterizado porque se mantiene la temperatura final durante un periodo de 1 hora.

17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque tras la etapa de descomposición catalítica de biogás y antes del tratamiento térmico en atmósfera inerte se añade sílice en polvo a los bionanofilamentos de carbono hasta alcanzar una relación atómica entre Si y Ni comprendida entre 1 y 7.

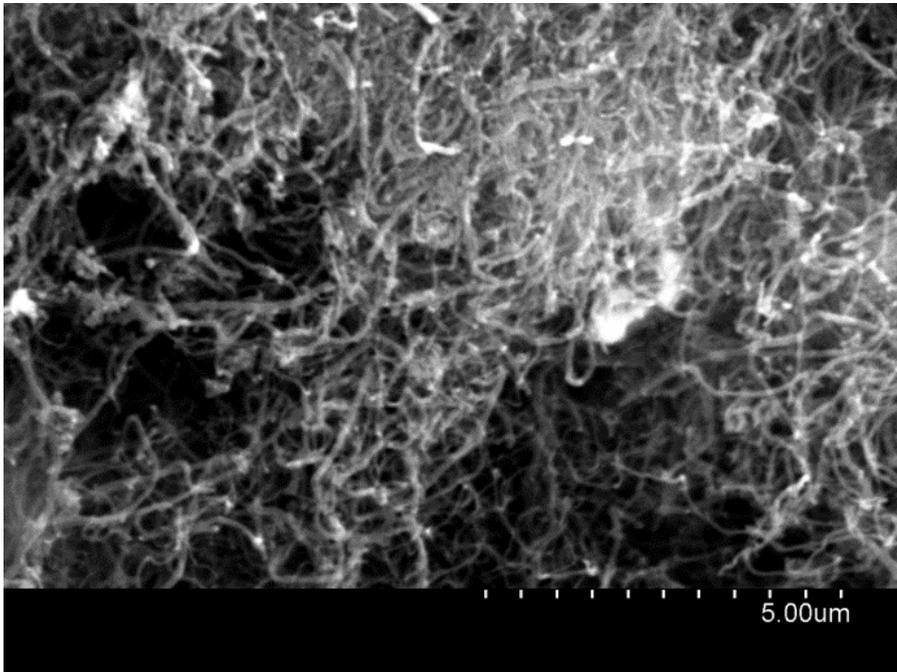
5

18. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque la sílice se añade con agitación mecánica para conseguir mezclas homogéneas.

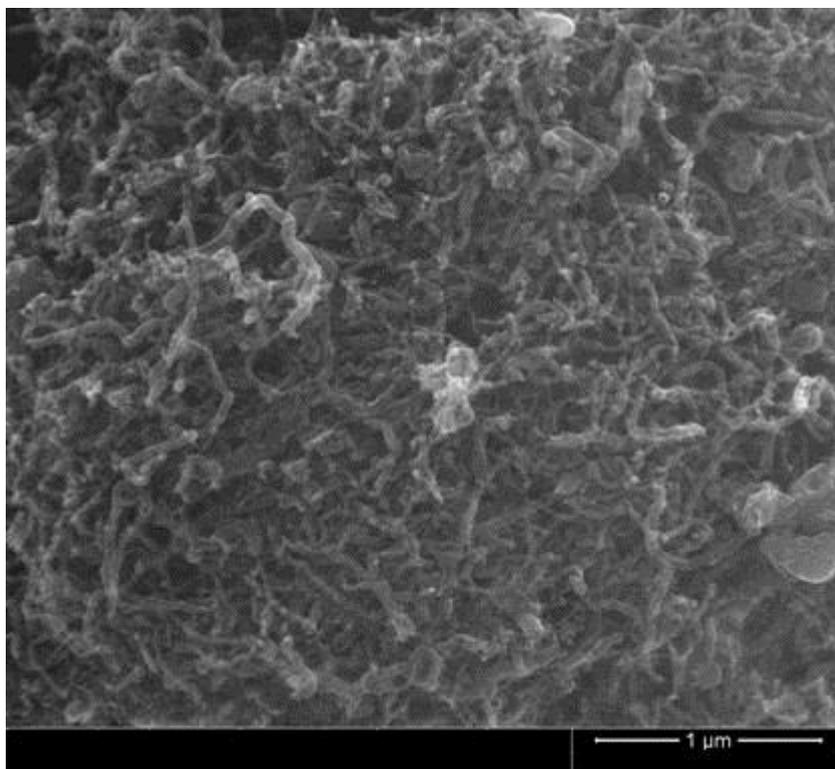
10 19. Nanofibras de grafito obtenidas mediante un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 18, caracterizadas porque presentan:

- espaciados entre planos ( $d_{002}$ ) comprendidos entre 0.3354 y 0.3410 nm;
- tamaños medios de microcristal comprendidos entre 6 y 70 nm en el eje c ( $L_c$ );
- tamaños medios de microcristal comprendidos entre 10 y 100 nm en el eje a ( $L_a$ );

15 20. Uso de nanofibras de grafito según la reivindicación 19 como materiales activos en ánodos de baterías ión-litio recargables.



**Fig. 1**



**Fig. 2**

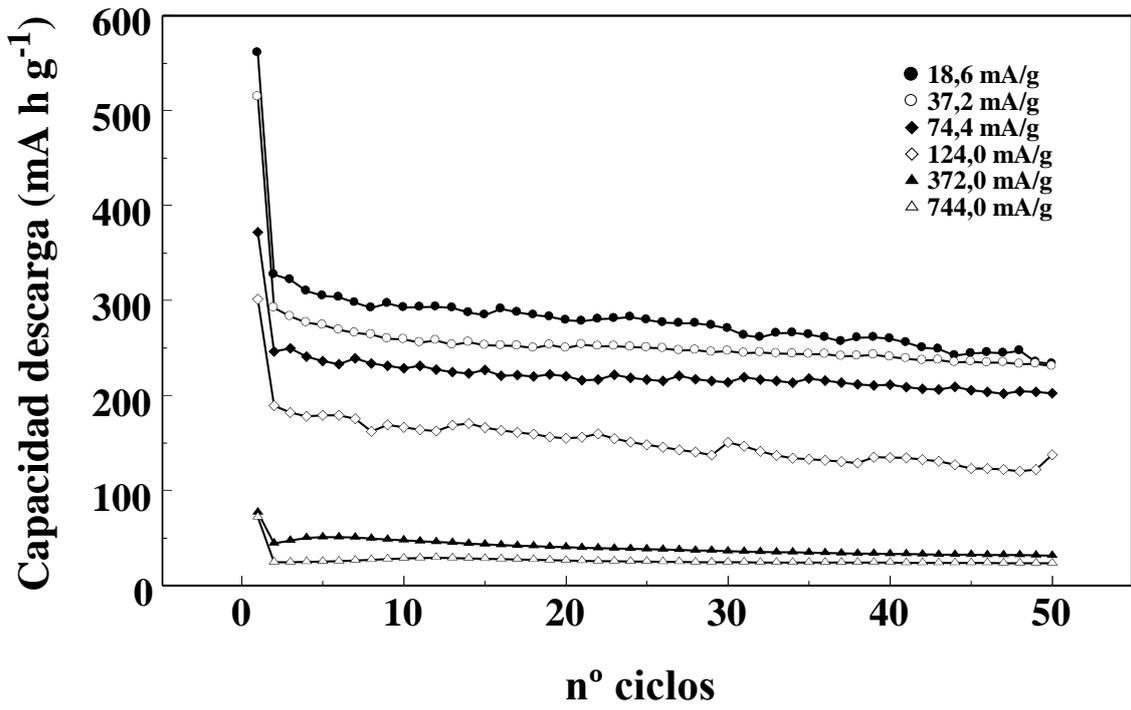


Fig. 3

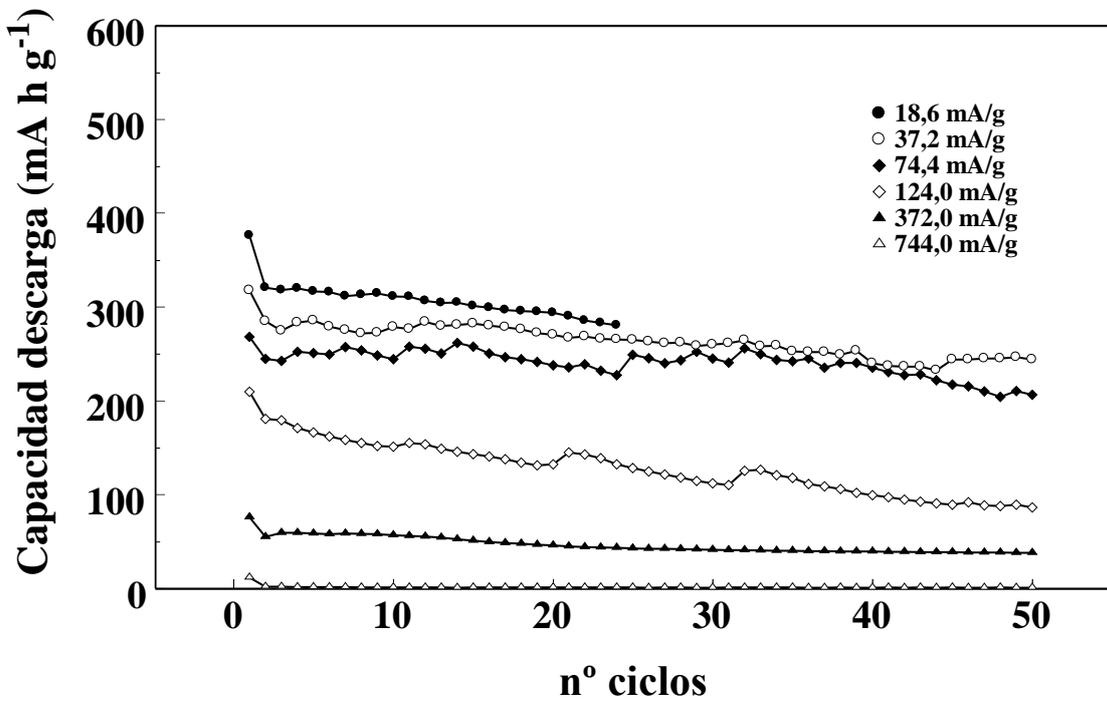


Fig. 4



②<sup>1</sup> N.º solicitud: 201331057

②<sup>2</sup> Fecha de presentación de la solicitud: 11.07.2013

③<sup>2</sup> Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.: **D01F9/127** (2006.01)  
**B82Y30/00** (2011.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ <sup>6</sup> Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	GARCIA et al. The graphitization of carbon nanofibers produced by catalytic decomposition of methane: Synergetic effect of the inherent Ni and Si. Fuel, Vol. 89, 2010, páginas 2160-2162, apartado 2.	1-20
A	CAMEÁN et al. Graphitized carbon nanofibers for use as anodes in lithium-ion batteries: Importance of textural and structural properties. Journal of Power Sources, Vol. 198, 2012, páginas 303-307, apartados 2.1 y 2.2.	1-20
A	GARCÍA et al. The graphitization of carbon nanofibers produced by the catalytic decomposition of natural gas. Carbon, Vol. 47, 2009, páginas 2563-2570, apartados 2.1 y 2.2.	1-20
A	KR 20090131782 A (NANO SOLUTION CPO LTD) 19.06.2008, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos EPODOC. Recuperado de EPOQUE.	1-20
A	LLOBET. Descomposición catalítica de biogás. Instituto de Carboquímica, Septiembre 2010.	1-20
A	KONG et al. Silicon nanoparticles encapsulated in hollow graphitized carbon nanofibers for lithium ion battery anodes. Nanoscale, Vol 5, 2013, página 2967-2973.	1-20

#### 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  
14.07.2014

Examinador  
A. Rúa Aguete

Página  
1/4

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

B82Y, D01F

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, XPESP2, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 14.07.2014

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-20	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-20	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

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	GARCIA et al. The graphitization of carbon nanofibers produced by catalytic decomposition of methane: Synergetic effect of the inherent Ni and Si. Fuel, Vol. 89, 2010, páginas 2160-2162, apartado 2.	
D02	CAMEÁN et al. Graphitized carbon nanofibers for use as anodes in lithium-ion batteries: Importance of textural and structural properties. Journal of Power Sources, Vol. 198, 2012, páginas 303-307, apartados 2.1 y 2.2.	
D03	GARCÍA et al. The graphitization of carbon nanofibers produced by the catalytic decomposition of natural gas. Carbon, Vol. 47, 2009, páginas 2563-2570, apartados 2.1 y 2.2.	

**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 procedimiento de preparación de nanofibras de grafito que comprende una etapa de descomposición catalítica de un biogás compuesto por metano y dióxido de carbono a una temperatura comprendida entre 500 y 800°C para obtener bionanofilamentos de carbono, sometiéndose a continuación los bionanofilamentos a un tratamiento térmico en atmósfera inerte siguiendo un programa de calentamiento hasta una temperatura final comprendida entre 2400 y 3000° C para obtener las nanofibras de grafito. Las nanofibras de grafito obtenidas se utilizan como materiales activos en ánodos de baterías de ión-litio recargables.

El documento D1 divulga un procedimiento de preparación de nanofibras de grafito mediante la descomposición térmica catalítica de metano a 600°C para la obtención de nanofibras de carbono y una segunda etapa de calentamiento a una temperatura comprendida entre 1800 y 2800°C y en un flujo de argón. (Ver apartado 2).

El documento D2 divulga un procedimiento de obtención de nanofibras de grafito para su utilización como ánodos en baterías de litio mediante una etapa de preparación de nanofibras de carbono por descomposición catalítica de metano a una temperatura de 700°C y posterior tratamiento de dichas nanofibras de carbono a una temperatura comprendida entre 2800 y 2900°C durante 1 hora en un flujo de argón. (Ver apartados 2.1 y 2.2).

El documento D3 divulga un procedimiento de preparación de nanofibras de grafito mediante la descomposición catalítica de gas natural mediante una primera etapa de descomposición catalítica de metano a 700°C y una segunda etapa de tratamiento térmico en una atmósfera de argón a temperaturas de 2400, 2600 y 2800 °C. (Ver apartados 2.1 y 2.2).

Ninguno de los documentos D1 a D3 citados o cualquier combinación relevantes de los mismos revela un procedimiento para la producción de nanofibras de grafito que comprenda la grafitización de nanofibras de carbono obtenidas a partir de biogás, es decir partiendo de bionanofibras de carbono.

Por lo tanto, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1 a 20 de la solicitud es nueva e implica actividad inventiva (Art. 6 y 8 de la LP).