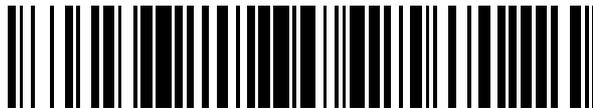


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 884**

21 Número de solicitud: 201631248

51 Int. Cl.:

C01B 32/05 (2007.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

H01G 11/36 (2013.01)

C08G 8/10 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

26.09.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

26.03.2018

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (60.0%)**

C/ Serrano, nº 117

28006 Madrid ES y

**UNIVERSITAT D'ALACANT / UNIVERSIDAD DE
ALICANTE (40.0%)**

72 Inventor/es:

MENÉNDEZ DÍAZ, José Angel;

ARENILLAS DE LA PUENTE, Ana;

MARTÍN GULLÓN, Ignacio y

RAMOS FERNÁNDEZ, Gloria

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **CARBÓN NANOPOROSO GRAFENADO, PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN Y USO COMO ELECTRODO**

57 Resumen:

Carbón nanoporoso grafenado, procedimiento de preparación y uso como electrodo.

El objeto de la presente invención se refiere a un nuevo material de carbono consistente en un xerogel de carbono de elevada microporosidad y mesoporosidad y que está dopado con una cierta cantidad de grafeno homogéneamente distribuida en su estructura interna. Dicho material presenta una elevada área superficial específica y una elevada conductividad eléctrica, lo que le dota de unas excelentes propiedades electroquímicas para su uso como electrodo de supercondensadores. Este material se produce mezclando resorcinol, formaldehído, metanol, un catalizador y una suspensión acuosa de óxido de grafeno; sometiendo esta mezcla a un calentamiento con microondas y posteriormente a un proceso de carbonización o activación.

ES 2 660 884 A1

**CARBÓN NANOPOROSO GRAFENADO, PROCEDIMIENTO DE PREPARACION Y
USO COMO ELECTRODO**

DESCRIPCIÓN

5

SECTOR Y OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención pertenece al sector de los materiales con aplicaciones electroquímicas, específicamente al de los materiales carbonosos.

10

Particularmente, el objeto de la presente invención se refiere a un nuevo material de carbono consistente en un xerogel de carbono de elevada microporosidad y mesoporosidad y que está dopado con una cierta cantidad de grafeno homogéneamente distribuida en su estructura interna. Dicho material presenta una elevada área superficial específica y una elevada conductividad eléctrica, lo que le dota de unas excelentes propiedades electroquímicas para su uso como electrodo de súpercondensadores. Este material se produce mezclando resorcinol, formaldehído, metanol, un catalizador y una suspensión acuosa de óxido de grafeno; sometiendo esta mezcla a un calentamiento con microondas y posteriormente a un proceso de carbonización o activación.

20

ESTADO DE LA TECNICA

Los materiales de carbono no suelen presentar, en el mismo material, elevadas conductividades eléctricas, superficies específicas y volumen de poros. Esto es debido a que una conductividad eléctrica implica un material con una estructura ordenada, como por ejemplo el grafito, lo que a su vez implica unas pobres propiedades porosas; es decir poca superficie específica y poco volumen de poros. Por el contrario, los materiales de carbono con elevada superficie específica y elevado volumen de poros no suelen ser buenos conductores eléctricos, dado que lo primero implica una estructura nanoporosa desordenada que no es buena conductora de la corriente. Esto supone un problema en muchas aplicaciones electroquímicas de estos materiales, como por ejemplo su uso como electrodo de supercondensadores, donde se requieren buenas propiedades porosas y una elevada conductividad eléctrica.

25

30

La patente española ES2354782 describe un método de obtención de xerogeles orgánicos análogo al de la presente invención. Los xerogeles de carbono resultantes poseen elevada superficie específica y elevada mesoporosidad. Sin embargo, dichos xerogeles no están dopados con grafeno y por tanto, la estructura carbonosa es diferente a la del material objeto de la presente invención. Tampoco se menciona la conductividad eléctrica del material ni las propiedades electroquímicas. No se indica la proporción de metanol en la disolución precursora.

La patente china CN103274384 describe un aerogel sintetizado a partir de resorcinol y formaldehído dopado con óxido de grafeno y posteriormente carbonizado. El gel posee una baja densidad y elevada superficie específica. En esta patente se menciona la posible utilización de este material como adsorbente. Sin embargo, no se menciona que posea una elevada conductividad eléctrica ni las propiedades electroquímicas adecuadas para el uso como electrodo de supercondensadores. Además, el material posee una densidad mucho menor que las del material objeto de la presente invención y la superficie específica no supera en ningún caso los 1100 m²/g. El proceso de síntesis del material es muy diferente del descrito en la presente invención no habiendo metanol en la disolución precursora.

Existen algunas patentes en las que se describen aerogeles de grafeno como por ejemplo las patentes US8993113 ó US20120034442. Sin embargo la estructura de estos materiales, sintetizados exclusivamente a partir de óxido de grafeno, es muy diferente a la que presenta el material objeto de esta invención, consistente en un xerogel nanoporoso dopado con grafeno. Así, mientras que la conductividad eléctrica de estos materiales es mayor que la del material descrito en la presente invención, su textura porosa no está tan desarrollada. Por ejemplo, las áreas superficiales específicas nunca son superiores a 1500 m²/g. Por otro lado estos materiales no presentan microporos, como en el caso del material objeto de la presente invención.

La patente US 20100144904, es similar a las anteriores aunque se menciona que el aerogel de grafeno puede ser reforzado con un polímero.

La patente US20140299818 describe unos materiales que combinan un material gráfico de tamaño nanométrico de alta superficie específica (nanoplateles de grafeno

y/o nanotubos de carbono) y otros materiales de carbono (carbón activado, aerogel de carbono, negro de carbono). Sin embargo, estos materiales se obtienen mediante una mezcla física de los componentes para formar una película, por lo que el grafeno no se incorpora a la estructura interna del material como en el caso del material objeto de la presente invención.

La patente CN201310590113 describe un método para preparar carbones activos dopados con grafeno, resultando en unos materiales con elevada superficie específica y un alto contenido en grafeno. Sin embargo, el método de preparación es muy diferente al del material objeto de la presente invención, por lo que la estructura resultante también muy diferente también. Por otro lado, la cantidad de grafeno que presenta el material es notablemente mayor a la que posee el material objeto de esta invención. En esta patente no se menciona que los materiales posean mesoporos ni la conductividad de los mismos, ni su punto de carga cero. Propiedades, todas ellas, importantes para su uso como electrodo de supercondensadores.

La patente WO2013132259 se refiere a aerogeles y xerogeles que contienen grafeno y óxido de grafeno. Sin embargo, estos materiales contienen además determinados metales, el método de obtención es muy diferente al que se describe en la presente invención y se aplican para capturar CO₂ y no como electrodos de supercondensadores. Por otro lado, no se menciona que estos materiales posean elevadas superficies específicas, ni elevado volumen de mesoporos, ni elevada conductividad eléctrica, ni otras propiedades que caracterizan el material descrito en la presente invención.

La publicación "Carbon-based supercapacitor produced by activation of graphene", Science, 332 (2011) 1537-1541, describe un material nanoporoso basado en láminas de grafeno, con una superficie específica de más de 2000 m²/g y mesoporos en torno a 4 nm, que se utiliza como electrodo de supercondensadores. Sin embargo, el material se obtiene por activación con KOH de un óxido de grafeno reducido con un microondas a 800 °C, método muy diferente al descrito en esta patente; por lo que la estructura resultante difiere notablemente de la del carbón grafenado objeto de la presente invención, dado que el material no presenta las láminas de carbono menores de 10 nm características del xerogel de carbono. Además, para la obtención del

material se parte exclusivamente de óxido de grafeno, por lo que la cantidad de grafeno en el material resultante es mucho mayor que la del carbón grafenado, objeto de la presente invención, en la que el grafeno se encuentra en pequeñas proporciones. No se mencionan otras propiedades importantes del material como son su densidad, punto de carga cero o composición química.

La publicación “An ionic liquid template approach to graphene-carbon xerogel composites for supercapacitors with enhanced performance”, Journal of Materials Chemistry A, 2 (2014) 14329-14333, describe un xerogel de carbono dopado con grafeno, que se utiliza como electrodo de supercondensadores. Sin embargo, dicho material se sintetiza añadiendo grafeno, en vez de óxido de grafeno, a la mezcla precursora y utilizando un medio de reacción consistente en un líquido iónico que hace de molde de la estructura resultante. Como consecuencia, la estructura resultante es diferente de la del carbón nanoporoso grafenado objeto de la presente invención. Además, estos materiales presentan áreas específicas menores de 1000 m²/g y volúmenes de poro, en general, menores que los del material objeto de la presente invención. No se mencionan otras propiedades importantes del material como son su conductividad eléctrica, densidad, o punto de carga cero.

La publicación “Graphene cross-linked phenol-formaldehyde hybrid organic and carbon xerogel during ambient pressure drying”, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 66 (2013) 1-5, describe un xerogel de carbón dopado con grafeno sintetizado a partir de fenol/formaldehído y óxido de grafeno. Sin embargo, la superficie específica de este material es de tan solo 395 m²/g. Además, la estructura de este material es muy diferente a la del carbón nanoporoso grafenado objeto de la presente invención. La publicación no describe otras propiedades físicas o químicas del material.

La publicación “Preparation of highly conductive carbon cryogel based on pristine graphene”, Synthetic Metals, 162 (2012) 743-747, describe un criogel de carbón dopado con grafeno que presenta una alta conductividad eléctrica. Sin embargo, la superficie específica de este material es de, como máximo, 244 m²/g. Además, tanto el método de obtención, como las características estructurales y porosas difieren notablemente del carbón nanoporoso grafenado objeto de la presente invención.

El documento Meng, Fanchang, et al. "Alkali-treated graphene oxide as a solid base catalyst: synthesis and electrochemical capacitance of graphene/carbon composite aerogels" Journal of Materials Chemistry, 2011, vol. 21, no 46, p. 18537-18539 hace referencia a un aerogel de carbono dopado con óxido de grafeno para su uso como electrodo en un supercondensador, entre otros. En concreto, se describe un material de carbono en el que la cantidad óxido de grafeno se encuentra en una proporción del 2% con un volumen de poros de 0,9%, un área superficial de 646 m²/g, una densidad de 0,114 g/cm³ y una conductividad de 1,51 S/m. Así mismo, muestra una imagen digital en la que señala una lámina de grafeno de longitud superior a 10 nm.

10

Dicho material se obtiene a partir de la polimerización sol-gel de resorcinol y formaldehído sobre la que se añade una dispersión de grafeno estabilizada con hidróxido sódico.

15

Sin embargo, este es un material no mesoporoso con una superficie específica BET que es la mitad de la del material objeto de la presente invención. El método de obtención es claramente diferente al usado en la presente invención y en el documento no se menciona nada sobre propiedades químicas importantes como son el punto de carga cero o porcentaje de impurezas.

20

El documento Xia, Xiao-hong et al. "Preparation of high specific surface area composite carbon cryogels from self-assembly of graphene oxide and resorcinol monomers for supercapacitors"; Journal of Solid State Electrochemistry, 2016, vol.20 no. 6, p. 1793-1802, divulga un material de carbono dopado con grafeno que presenta elevada superficie específica para su uso como electrodo en supercondensadores. En particular, se describe un material con un contenido en grafeno de 1,3%, una superficie específica de 1178 m²/g y un volumen total de poros de 0,67 cm³/g que presenta una elevada conductividad eléctrica. A su vez, se describe un procedimiento de obtención que comprende la adición de resorcinol (R) y formaldehído (F) en una relación molar R/F de 0,5 a una suspensión de óxido de grafeno en distintas concentraciones (9,1%, 4,8%, 2,0%, 1,3%, 1,0% y 0,7% en peso) y, a continuación, de carbonato sódico. La mezcla resultante se somete a un tratamiento térmico a una temperatura de 80°C durante 168 h, el gel resultante se congela durante 72 h y,

30

finalmente, se somete a una temperatura de 900°C en una atmósfera de N₂ durante más de 60 min.

5 Sin embargo, el volumen de poros de este material y la superficie específica BET son notablemente menores a las del material objeto de la presente invención. Además, el procedimiento de obtención es muy diferente al descrito en la presente invención.

10 El documento Hen, Tian-Tian; Song, Wei-Li; Fan, Li-Zhen. "Engineering graphene aerogels with porous carbon of large surface area for flexible all-solid-state supercapacitors" Electrochimica Acta, 2015, vol. 165, p. 92-97 describe un aerogel de carbono poroso dopado con grafeno con un contenido en C de 91,97 %, en N de 1,2% y en O de 6,83 %. A su vez, presenta un área superficial de 1221 m²/g, un volumen total de poros de 0,305 cm³/g y un volumen de microporos de 0,333 cm³/g. Dicho material muestra altos valores de capacitancia.

15 Sin embargo, este material está basado exclusivamente en grafeno, por lo que su estructura nanométrica es completamente diferente a la del material objeto de la presente invención. Además, tiene un porcentaje de heteroátomos superior y un volumen de poros inferior al del material objeto de la presente invención. Además, este
20 material no es mesoporoso.

A la vista del estado de la técnica se concluye que sería de interés disponer de materiales carbonosos que presenten simultáneamente altas superficies específicas y conductividades eléctricas.

25

EXPLICACION DE LA INVENCION

30 El material objeto de la presente invención mejora otros materiales de carbono nanoporoso existentes, en el sentido de que presenta de forma conjunta buenas propiedades porosas, comparables a las de los carbones activados de elevada superficie específica, y una conductividad eléctrica superior a la de otros carbones nanoporoso de elevada superficie específica. Para la fabricación del material se usan pequeñas cantidades de óxido de grafeno, que dan lugar a pequeños porcentajes de grafeno en la estructura del material, pero homogéneamente distribuido. Esto

representa una ventaja económica frente a los materiales compuestos exclusivamente por grafeno o con elevadas proporciones de grafeno, al no encarecer los costes de producción, de forma significativa, con respecto a los del material sin dopar con grafeno.

5

Se definen a continuación diferentes términos utilizados a lo largo de la descripción de la presente invención:

10 Se define xerogel orgánico como un tipo de gel orgánico que se obtiene a presión atmosférica y a temperaturas próximas a las ambientales (nunca negativas y como máximo a unos 100 °C). Ejemplos incluyen entre otros xerogeles basados en resorcinol/formadehído (xerogel RF), fenol/formaldehído y, en general, cualquier producto de la polimerización de un benceno hidroxilado, como por ejemplo, entre otros, resorcinol, fenol y catecol, y un aldehído, como por ejemplo, entre otros,
15 formaldehído y furfural.

Se define xerogel de carbono como un gel orgánico sometido a un proceso de carbonización. Si el proceso es de activación el material resultante se define como xerogel de carbono activado.

20

Se define carbonización como el proceso térmico a altas temperaturas (700 °C – 1100°C) en el que tiene lugar la descomposición y transformación del xerogel orgánico en un material de carbono. Este proceso puede tener lugar en una atmósfera inerte o en presencia de un agente activante, en cuyo caso se define como activación.

25

Se define agente activante como un reactivo capaz de oxidar parcialmente un sustrato orgánico dando lugar a la formación de poros. Por ejemplo, el vapor de agua, el oxígeno, el aire o el dióxido de carbono son agentes gasificantes.

30

Se define óxido de grafeno como un material consistente en una o varias láminas compuestas de átomos de carbono que contienen grupos oxigenados tanto en los bordes de las láminas (principalmente) como en el plano basal. Si este material se encuentra disperso en agua se denomina suspensión acuosa de óxido de grafeno. Cuando este material se reduce, es decir se elimina el oxígeno, mediante un proceso

de carbotermia, es decir reacción con carbono a alta temperatura, da lugar a láminas de átomos de carbono que se denominan grafeno.

5 Se define horno microondas como un dispositivo capaz de generar microondas con una potencia suficiente como para alcanzar las temperaturas del proceso de gelificación y que son transmitidas hasta una cavidad donde se encuentra la mezcla precursora del xerogel orgánico.

10 Se define volumen de poros como el volumen ocupado por los espacios vacíos o huecos en el seno de una partícula de un material.

15 Se define tamaño de poro como la distancia entre dos paredes opuestas de un poro o hueco interno. Así se define como mesoporo el poro cuyo tamaño está comprendido entre 2 y 50 nm, y microporo el poro cuyo tamaño es menor de 2 nm.

Se define material nanoporoso como un material poroso que presenta un elevado volumen de poros con un tamaño en el orden de los nanómetros y principalmente microporoso y mesoporoso.

20 Se define superficie específica como la relación entre el área superficial total de un sólido y su masa. La superficie específica de los materiales mencionados en la presente invención se ha calculado mediante la aplicación del método BET a las isotermas de adsorción de N₂ a 77K.

25 Se define densidad como la cantidad de masa de material en un determinado volumen, expresado en g/cm³. La densidad de los materiales mencionados en la presente invención se ha medido mediante picnometría de helio (d_{He}) y mediante el método de empaquetamiento (d_{emp}); consistente este último en medir el volumen ocupado por partículas del material, de tamaño < 75 micras, y compactadas en una probeta graduada mediante la aplicación de un golpeteo sistematizado.

30 Se define punto de carga cero (pH_{pzc}) como el pH al cual la carga eléctrica en la superficie del material sumergido en un electrolito, tiene un valor neto de cero; es decir la cantidad de cargas negativas y positivas en la superficie del material es la misma. El punto de carga cero es una propiedad importante en la formación de la doble capa

eléctrica de los supercondensadores. El punto de carga cero de un material determina en cierto modo comportamiento como electrodo de ese material en función del pH de medio y del tipo de electrolito. Por ejemplo, si el pH del medio es superior al pH_{pzc} del electrodo, este presentará una carga neta negativa y por tanto se favorecerá la adsorción de cationes; si el pH del medio está por debajo del pH_{pzc} del electrodo, este presentará una carga neta positiva y por tanto se favorecerá la adsorción de aniones. Sin embargo esta propiedad suele ser ignorada por los productores de materiales carbonosos para electrodos.

10 Se define conductividad eléctrica (k) como la capacidad de un material para dejar circular libremente la corriente eléctrica expresada en siemens por centímetro (S/cm). La conductividad eléctrica es la inversa de la resistividad (R). La conductividad eléctrica de los materiales mencionados en esta patente se mide usando el método de 4 puntas (basado en la ecuación de Van der Pauw) aplicando a láminas del material compactado a 20 °C. Los valores típicos de k para los materiales de carbono porosos medidos por este método varían entre 0,2 S/cm y 1 S/cm.

Se define capacidad eléctrica o capacitancia como la capacidad que tiene un material para mantener una carga eléctrica o como la cantidad de energía eléctrica que puede almacenarse para una diferencia de potencial eléctrico dada. Las capacidades eléctricas de los materiales mencionados en esta patente se expresan en Faradios por gramo (F/g) y se calculan a partir de un test galvanostático llevado a cabo en un potencióstato-galvanostato (VSP Biologic Science Instruments). El ensayo se lleva a cabo en disco de 2 mm de diámetro y 0,18 mm de espesor, del material pulverulento (partículas por debajo de 75 micras) mezclado con una suspensión de teflón en una proporción del 10 % en peso. El disco se obtiene en una prensa en la que se aplica una fuerza de 10 toneladas durante 10 segundos. El disco se monta en una celda Swagelok® a la que se le añade una disolución de H_2SO_4 1 molar, hasta que empapar completamente el disco. La voltametría cíclica se lleva a cabo a 0,2 Amperios (A) y una ventana de potencial que va desde 0,6 a 1,2 voltios (V). El test galvanostático se lleva a cabo a 1 V y la intensidad de corriente específica se varía entre 0,1 y 16 (A/g).

La capacidad del supercondensador se calcula $C = (\Delta t / \Delta V) / e$; donde C es la capacidad expresada en faradios/gramo, Δt es tiempo invertido en conseguir la diferencia de

potencial ΔV expresado en segundos, ΔV se corresponde con la ventana de potencial correspondiente a la descarga del supercondensador, e le es la intensidad de corriente específica expresada en amperios/gramo. La capacidad de cada electrodo del supercondensador C_e , sería la capacidad del supercondensador multiplicado por 2.

5

La Energía específica (E) del supercondensador a una determinada intensidad de corriente específica, se calcula como

$$E \text{ (Wh/kg)} = [C (\Delta V)^2] / [7200 m];$$

10

donde C es la capacidad del electrodo (F), ΔV es la ventana de potencial, y m equivale a la masa de un electrodo en kg.

La Potencia Específica del supercondensador (P) se calcula como

$$15 \quad P \text{ (W/kg)} = [(\Delta V - \Delta U)^2] / 4ESRm;$$

donde ΔV es la ventana de potencial (V), ΔU es la caída óhmica (V), ESR es la resistencia en serie equivalente (Ω) y m la masa de un electrodo.

20 Constituye un primer objeto de la presente invención un material de carbono nanoporoso dopado con grafeno que presenta:

- un contenido de más de un 90% en peso de carbono
- un contenido de heteroátomos inferior al 5% en peso
- un contenido en impurezas inorgánicas inferior al 0,5% en peso
- 25 - un volumen de poros comprendido entre 0,5 cm³/g y 2 cm³/g
- una densidad de helio comprendida entre 1 g/cm³ y 2,5 g/cm³
- una densidad de empaquetamiento comprendida entre 0,1 g/cm³ y 0,5 g/cm³
- un punto de carga cero comprendido entre 7 y 14
- una cantidad de grafeno comprendida entre 0,5% y 5% en peso, estando el grafeno
- 30 en forma de láminas con una longitud superior a 10 nm embebidas y distribuidas homogéneamente en el seno del material.

El material se caracteriza porque presenta una superficie específica comprendida entre 750 m²/g y 2500 m²/g y una conductividad eléctrica superior a 1,60 S/cm

En un modo preferente de realización de la invención, el material presenta:

- un contenido de carbono superior al 95% en peso
- los heteroátomos son H, O o N o combinaciones de los mismos
- un contenido en impurezas inorgánicas es inferior al 0,1% en peso
- 5 - un volumen de poros superior a $1 \text{ cm}^3/\text{g}$
- una superficie específica comprendida entre $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ y $2500 \text{ m}^2/\text{g}$
- una densidad de helio comprendida entre $2 \text{ g}/\text{cm}^3$ y $2,5 \text{ g}/\text{cm}^3$
- una densidad de empaquetamiento comprendida entre $0,2 \text{ g}/\text{cm}^3$ y $0,4 \text{ g}/\text{cm}^3$
- punto de carga cero comprendido entre 8 y 10.

10

En un modo aún más preferente de realización el volumen de mesoporos está comprendido entre $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ con un tamaño medio de mesoporos comprendido entre 2 nm y 20 nm y el volumen de microporos está comprendido entre $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $1 \text{ cm}^3/\text{g}$. Particularmente, el volumen de mesoporos es superior a $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ con un tamaño medio comprendido entre 4 y 10 nm y el volumen de microporos es superior a $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$.

15

20

En sucesivas realizaciones preferentes del material, la cantidad de grafeno está comprendida entre 1,5% y 5% en peso y presenta una conductividad eléctrica superior a 3 S/cm.

Constituye un segundo objeto de la presente invención un procedimiento de preparación de un material de carbono nanoporoso dopado con grafeno que comprende:

- 25 - mezcla de resorcinol en proporciones comprendidas entre 3% y 44% en peso con
 - formaldehído en proporciones comprendida entre el 5% y el 30% en peso
 - metanol en proporciones comprendidas entre 3% y 22% en peso
 - agua en proporciones comprendidas entre el 36% y el 87% en peso y con
 - óxido de grafeno en proporciones comprendidas entre el 0,1% y el 1% en peso
- 30 - adición de un catalizador hasta ajustar el pH de la mezcla resultante entre 3,0 y 7,0.
- homogeneización de la mezcla obtenida en las etapas anteriores
- tratamiento térmico a presión atmosférica, en atmósfera de aire y a temperaturas comprendidas entre $50 \text{ }^\circ\text{C}$ y $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un periodo de tiempo comprendido entre 1 h y 96 h obteniéndose un xerogel orgánico dopado con óxido de grafeno

- tratamiento térmico del xerogel orgánico obtenido en la etapa anterior a temperaturas comprendidas entre 800 °C y 1100 °C durante al menos 60 min obteniéndose un xerogel de carbono y reduciéndose el óxido de grafeno a grafeno.

- 5 En un modo preferente de realización, la etapa de mezcla de resorcinol con formaldehído, metanol, agua y óxido de grafeno se lleva a cabo en las siguientes proporciones:
- entre el 18% y el 28% en peso de resorcinol
 - entre el 10% y el 15% en peso de formaldehído
- 10
- entre el 3% y el 8% en peso de metanol
 - entre el 53 y el 67% en peso de agua
 - entre el 0,2% y el 0,5% en peso de óxido de grafeno

El catalizador añadido para el ajuste del pH puede ser:

- 15
- un catalizador básico que se selecciona entre $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Na}(\text{OH})$, $\text{K}(\text{OH})$, CaCO_3 o combinaciones de los mismos.
 - un catalizador ácido que se selecciona entre H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH o combinaciones de los mismos.

- 20 En cuanto a los tratamientos térmicos:
- el de la mezcla precursora se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 80 °C y 90 °C que puede hacerse en estufa convencional durante un periodo de tiempo comprendido entre 24 h y 96 h o en horno microondas durante un periodo de tiempo comprendido entre 1 h y 6 h.

- 25
- el tratamiento térmico del xerogel orgánico se realiza a una temperatura comprendida entre 900 °C y 1000 °C y puede llevarse a cabo a cabo en atmósfera inerte, por ejemplo de N_2 , o en atmósfera oxidante, por ejemplo de vapor de agua, o de CO_2 con un caudal de CO_2 comprendido entre 1 y 10 $\text{m}^3/\text{h.kg}$, preferentemente entre 2 y 6 $\text{m}^3/\text{h.kg}$, durante al menos 60 min.

- 30
- Por último, constituye un tercer objeto de la presente invención el uso del material de carbono nanoporoso dopado con grafeno como electrodo de súpercondensadores.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

Figura 1: Imágenes tomadas con un microscopio HRTEM de (a y b) la estructura del carbón nanoporoso grafenado (CG); (c) estructura del carbón nanoporoso grafenado a menos aumentos; y (d) del xerogel de carbono (XE).

5 Figura 2: Imagen tomada con un microscopio SEM de la estructura del carbón poroso grafenado (CG).

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

10 El material objeto de la presente invención posee una estructura compuesta por una cierta cantidad de láminas de grafeno; es decir estructuras laminares compuestas por carbono, con una longitud mayor de 10 nm. Estas láminas de grafeno se encuentran embebidas y distribuidas homogéneamente en el seno del material cuya estructura es similar a la de un xerogel de carbono; es decir pequeñas estructuras laminares

15 compuestas por carbono, con una longitud menor de 10 nm. Estas estructuras resultan visibles mediante microscopía HRTEM (Figura 1). La cantidad de grafeno puede variar entre 0,5 % en peso y 5 % en peso y preferiblemente comprendida entre 1,5 % en peso y 5 % en peso. Esta cantidad es suficiente para alcanzar el punto de percolación eléctrico; es decir, todas las láminas de grafeno se encuentran interconectadas entre

20 sí. Las láminas de grafeno, a su vez, sirven de conexión entre las láminas de carbono más pequeñas (< 10 nm), características de los xerogeles de carbono. Este tipo de estructura, única del carbón nanoporoso grafenado objeto de esta invención, favorece el movimiento de los electrones en el seno del material y, por tanto, hace que el material presente una buena conductividad eléctrica.

25

En cuanto a las propiedades relativas a porosidad, el material posee una estructura formada por aglomerados, más o menos esféricos, unidos entre sí y huecos (poros) entre estos aglomerados (Figura 1c y Figura 2). Estos huecos son los mesoporos y los macroporos; mientras que los microporos se encuentran localizados en el seno de los

30 mencionados aglomerados esféricos. El tamaño de estos aglomerados de carbono puede variar entre los 5 nm y los 50 nm. A una escala menor, estos aglomerados presentan la estructura formada por las láminas de carbono (< 10 nm) y grafeno (> 10 nm) descritas anteriormente.

El procedimiento de preparación del material requiere de muy poca cantidad de óxido de grafeno (menos del 1 % en peso). Sin embargo, la proporción de grafeno en el material resultante es mayor, pudiendo llegar a ser de hasta un 5 % en peso. Esto es debido a que hay desprendimiento de sustancias volátiles en las diferentes etapas de la síntesis, lo que hace que el grafeno se concentre en el material resultante. El uso de pequeñas cantidades de grafeno facilita la preparación de suspensiones acuosas de este material. Por otro lado, al usarse muy poca cantidad de óxido de grafeno la repercusión en los costes de producción del material es muy baja.

10 El procedimiento comprende las siguientes etapas:

Etapa de preparación de la mezcla precursora

En un recipiente que permita agitación se mezclan:

- 15 (i) resorcinol en proporciones que pueden variar entre 3 y 44 % en peso, preferiblemente entre 18 y 28 % en peso;
- (ii) formaldehído en proporciones que pueden variar entre 5 y 30 % en peso, preferiblemente entre 10 y 15 % en peso;
- (iii) metanol en proporciones que pueden variar entre 0 y 22 % en peso, preferiblemente entre 3 y 8 % en peso;
- 20 (iv) agua en proporciones que pueden variar entre 36 y 87 % en peso, preferiblemente entre 53 y 67 % en peso y
- (v) óxido de grafeno en proporciones que pueden variar entre 0,1 y 1 % en peso, preferiblemente entre 0,2 y 0,5 % en peso.

25

Para ello se prepara una suspensión acuosa de grafeno o, preferiblemente, óxido de grafeno; mediante adición de óxido de grafito o grafito prístino en agua; sin o con la ayuda de surfactantes. Esta suspensión, que está en concentraciones entre 0,1 y 10 mg/L y preferiblemente entre 2 y 5 mg/L, se somete a un proceso de exfoliación con ultrasonidos, alta cizalla o hidrotérmico; con lo que se consigue una dispersión estable de monoláminas en el seno del agua; lo que, a su vez, permite obtener una distribución homogénea de grafeno en el carbón nanoporoso grafenado resultante.

30

Una vez mezclados estos componentes se añade un catalizador básico, como por ejemplo: Ca(OH), Na(OH), K(OH), CaCO₃, o cualquier otra base, pero preferiblemente Ca(OH) o Na(OH); o un catalizador ácido, como por ejemplo: H₂SO₄, HNO₃, CH₃COOH o cualquier otro ácido, pero preferiblemente HNO₃ o CH₃COOH. Este catalizador se añade hasta ajustar el pH de la mezcla resultante entre 3,0 y 7,0, preferiblemente entre 5,8 y 6,8.

Etapa de gelación, curado y secado

Una vez homogenizada la mezcla precursora se vierte en un recipiente adecuado y se somete a un tratamiento térmico a presión atmosférica, en atmósfera de aire y a temperaturas que pueden variar entre 50 °C y 100 °C, pero preferiblemente entre 80 °C y 90 °C. Esta etapa puede llevarse a cabo en una estufa normal o en un horno microondas, siendo preferible este último, ya que al acortar drásticamente los tiempos de esta etapa permite una producción industrial del material y un abaratamiento en los costes de producción del mismo. En el caso de usar una estufa normal el tiempo necesario para llevar a cabo esta etapa ha de, ser como mínimo, 24 h y preferiblemente de 96 h. En el caso de usar un horno microondas esta etapa puede variar entre 1 hora y 6 horas, siendo preferible entre 3 horas y 5 horas. En este proceso se obtiene un material que puede ser denominado xerogel orgánico dopado con óxido de grafeno.

Etapa de carbonización y activación y reducción del óxido de grafeno

El xerogel orgánico dopado con óxido de grafeno se somete a continuación del proceso anterior a un nuevo proceso térmico, a temperaturas que pueden oscilar entre los 800 °C y los 1100 °C, pero preferiblemente entre 900 °C y 1000 °C. Este proceso puede llevarse a cabo en atmósfera inerte, como por ejemplo N₂, o bien en alguna atmósfera oxidante, como por ejemplo vapor de agua o CO₂, siendo preferible esta última opción. En caso de usarse CO₂ como agente activante, el caudal de CO₂ puede variar entre 1 y 10 m³/hkg y preferiblemente entre 2 y 6 m³/hkg. El tiempo de duración de esta etapa ha de ser de, como mínimo, 60 minutos. Durante esta etapa se eliminan sustancias volátiles y el xerogel orgánico se transforma en xerogel de

carbono. Así mismo, el óxido de grafeno se reduce a grafeno por la acción combinada de la temperatura y el carbono.

5 El material resultante de esta etapa es el material objeto de la invención: un carbón de gran pureza (contenido en carbono superior al 95 % en peso), alta porosidad compuesta por microporos y mesoporos, gran superficie específica y una elevada conductividad eléctrica, debido a la presencia de láminas de grafeno homogéneamente distribuidas en el seno del material. Estas características le convierten en el material idóneo para su uso como electrodo de súpercondensadores.

10

MODO DE REALIZACION DE LA INVENCION

Ejemplo 1:

15 Se muestran tablas con las características de un material nanoporos dopado con grafeno (CG) y se compara con un carbón activado nanoporoso comercial, de uso típico en electrodos de súpercondensadores (KU), y con un xerogel de carbono nanoporoso no dopado con grafeno (XE). En las Figuras 1a y 1b se muestran fotografías obtenidas con un microscopio HRTEM en las que se puede ver como el material se encuentra dopado con láminas de grafeno.

| Propiedades químicas | | | | | | | |
|----------------------|------|-----|-----|-----|-------------|-------------------|-----------|
| | %C | %O | %H | %N | % impurezas | pH _{pzc} | % grafeno |
| CG | 96,9 | 0,2 | 2,8 | 0,1 | < 0,1 | 9,9 | 2,4 |
| XE | 96,9 | 0,3 | 2,7 | 0,1 | < 0,1 | 9,0 | 0 |
| KU | 96,6 | 0,3 | 2,1 | 0,5 | 0,5 | 7,0 | 0 |

| Propiedades físicas | | | | | | | | |
|---------------------|--|---|---------------------------|--|---|---|--|-------------|
| | V _p (cm ³ /g) | V _{meso} (cm ³ /g) | d _{meso} (nm) | V _{micro} (cm ³ /g) | S _{BET} (m ² /g) | d _{He} (g/cm ³) | d _{emp} (g/cm ³) | k (S/cm) |
| CG | 1,2 | 0,6 | 8 | 0,6 | 1.556 | 2,24 | 0,22 | 3,1 |
| XE | 1,1 | 0,6 | 7 | 0,6 | 1.599 | 2,23 | 0,23 | 1,1 |
| KU | 0,7 | 0,2 | 2 | 0,6 | 1.679 | 2,38 | 0,31 | 0,5 |

20

La composición química de los tres materiales es similar, si bien CG presenta un punto de carga cero (pH_{pzc}) superior al de los otros materiales. Las propiedades porosas de

CG y XE son similares y ambos poseen un mayor volumen de poros que KU y un volumen de mesoporos que triplica el de KU. El tamaño medio de los mesoporos del material dopado con grafeno también es similar al del no dopado y está en torno a los 8 nm, mientras que el carbón de referencia KU apenas presenta mesoporos mayores de 2 nm. La conductividad eléctrica de CG es casi el triple que la de XE (un incremento del 182%) y más de 6 veces (un incremento del 520%) la de KU. Sólo CG contiene grafeno en su estructura, en una proporción de 2,4% en peso.

Las imágenes de las Figuras 1a y 1b, tomadas usando un microscopio HRTEM, muestran claramente como las láminas de grafeno, con longitudes superiores a los 10 nm, se encuentran homogéneamente distribuidas en el seno del material CG. También se muestra una fotografía similar de xerogel de carbono no dopado con grafeno (Figura 1d) con el que se compara el material (XE). En esta última puede verse la estructura típica de estos materiales, con estructuras laminares de carbono inferiores a los 10 nm, pero no se observa ninguna lámina de grafeno. El material CG presenta, por tanto, una estructura que combina la estructura de los xerogeles con láminas de grafeno distribuidas de forma homogénea en el seno del material.

A una escala mayor (Figura 1c y Figura 2), puede verse que el carbón poroso grafenado (CG) presenta una estructura formada por aglomerados, más o menos esféricos, conectados entre sí, pero dejando huecos (poros) entre estos aglomerados. Estos huecos corresponden a los macroporos y mesoporos; mientras que los microporos (no visibles) se encuentran en el seno de los aglomerados

Ejemplo 2:

Se muestra en la tabla una receta típica de una mezcla precursora con la que se ha obtenido el material cuyas propiedades se muestran en el ejemplo 1.

| Características de la mezcla precursora para obtener CG | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------------------|-----|-----|
| | %Res. | %For. | %Met. | %H ₂ O | %OG | pH |
| CG | 22,7 | 12,4 | 3,3 | 61,4 | 0,2 | 6,5 |
| %Res.: porcentaje en masa de resorcinol añadido; %For.: porcentaje en masa de formaldehido añadido; %Met.: porcentaje en masa de metanol añadido; | | | | | | |

%H₂O: porcentaje en masa de agua añadida;
 %OG: porcentaje en masa de óxido de grafeno añadido; pH:
 pH al que se ajustó la mezcla adicionando NaOH hasta
 alcanzar este pH.

Esta mezcla se sometió a un calentamiento en microondas a la temperatura de 85 °C por un tiempo de 4 h, obteniéndose de esta forma el xerogel orgánico. Con posterioridad se molió y se sometió a un calentamiento en un horno eléctrico a 1000
 5 °C durante un tiempo de 3 h mientras se pasaba un caudal de CO₂ de 5 m³/h.kg, obteniéndose de esta forma el carbón nanoporoso dopado con grafeno CG, cuyas características se han mostrado en el ejemplo 1.

Ejemplo 3

10

Se muestra como un súpercondensador que usa electrodos hechos con el material objeto de la invención posee una capacitancia (C, expresada en F/g), una energía específica (E, expresada en Wh/kg) y una potencia específica (P, expresada en W/kg) mucho mayores que las que presentan los condensadores que usan electrodos
 15 hechos con el xerogel de carbono sin dopar con grafeno (XE) o con el carbón activado comercial (KU), con el que se comparan. Estos incrementos, son tanto mayores cuanto mayor es la intensidad de corriente específica que se aplica en el súpercondensador; pudiendo llegar a ser de: hasta un 41 % ó 138 % en la capacitancia, para XE y KU, respectivamente; de un 46 % ó 167 % en la energía
 20 específica, para XE y KU, respectivamente y de un 136 % ó 599 % en la potencia específica, para XE y KU, respectivamente. Además, la disminución de la capacitancia y la energía específica, al aumentar la intensidad de corriente específica, es mucho menor cuando se utiliza como electrodo el carbón grafenado, objeto de esta patente, que cuando se utiliza cualquiera de los otros dos materiales con los que se compara;
 25 siendo del 22% en el caso de CG, 30 % en el caso de XE y 61 % en el caso de KU.

El súpercondensador se construye con una celda Swagelok® que usa una disolución de H₂SO₄ 1 molar como electrolito. Cada electrodo consiste en un disco de 10 mm de diámetro y 0,18 mm de espesor; que se fabrica comprimiendo el material pulverizado
 30 por debajo de 75 micras, y mezclado con una suspensión de teflón en una proporción

del 10 % en peso, a la que se aplica una fuerza de 10 toneladas durante 10 segundos. Los datos que se muestran en la tabla corresponden a un voltaje de 1 V, mientras que la intensidad de corriente específica de la medida se expresa con el subíndice correspondiente, siendo esta de: 0,2 A/g, 6 A/g y 16 A/g.

5

Propiedades electroquímicas

| | C _{0.2} (F/g) | C ₆ (F/g) | C ₁₆ (F/g) | E _{0.2} (Wh/kg) | E ₆ (Wh/kg) | E ₁₆ (Wh/kg) | P _{0.2} (W/kg) | P ₆ (W/kg) | P ₁₆ (W/kg) |
|----|---------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|
| CG | 146 | 124 | 114 | 20 | 17 | 16 | 43167 | 45053 | 45645 |
| XE | 120 | 91 | 85 | 16 | 12 | 11 | 16020 | 19804 | 19316 |
| KU | 126 | 83 | 48 | 17 | 11 | 6 | 10005 | 9712 | 6533 |

REIVINDICACIONES

- 1.- Material de carbono nanoporoso dopado con grafeno que presenta:
- un contenido de más de un 90% en peso de carbono
 - 5 - un contenido de heteroátomos inferior al 5% en peso
 - un contenido en impurezas inorgánicas inferior al 0,5% en peso
 - un volumen de poros comprendido entre 0,5 cm³/g y 2 cm³/g
 - una densidad de helio comprendida entre 1 g/cm³ y 2,5 g/cm³
 - una densidad de empaquetamiento comprendida entre 0,1 g/cm³ y 0,5 g/cm³
 - 10 - un punto de carga cero comprendido entre 7 y 14
 - una cantidad de grafeno comprendida entre 0,5% y 5% en peso, estando el grafeno en forma de láminas con una longitud superior a 10 nm embebidas y distribuidas homogéneamente en el seno del material caracterizado porque el material presenta una superficie específica comprendida entre 750 m²/g y 2500 m²/g y una conductividad eléctrica superior a 1,60 S/cm
 - 15
- 2.- Material de carbono nanoporoso según la reivindicación 1, caracterizado porque:
- el contenido de carbono es superior al 95% en peso
 - los heteroátomos son H, O o N o combinaciones de los mismos
 - 20 - el contenido en impurezas inorgánicas es inferior al 0,1% en peso
 - el volumen de poros es superior a 1 cm³/g
 - la superficie específica comprendida entre 1200 m²/g y 2500 m²/g
 - la densidad de helio está comprendida entre 2 g/cm³ y 2,5 g/cm³
 - la densidad de empaquetamiento está comprendida entre 0,2 g/cm³ y 0,4 g/cm³
 - 25 - el punto de carga cero está comprendido entre 8 y 10.
- 3.- Material de carbono nanoporoso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque presenta:
- un volumen de mesoporos comprendido entre 0,2 cm³/g y 1 cm³/g con un tamaño medio de mesoporos comprendido entre 2 nm y 20 nm
 - 30 - un volumen de microporos comprendido entre 0,2 cm³/g y 1 cm³/g

4.- Material de carbono nanoporoso según la reivindicación 3, caracterizado porque el volumen de mesoporos es superior a $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ con un tamaño medio comprendido entre 4 y 10 nm y el volumen de microporos es superior a $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$.

5 5.- Material de carbono nanoporoso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la cantidad de grafeno está comprendida entre 1,5% y 5% en peso.

10 6.- Material de carbono nanoporoso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque presenta una conductividad eléctrica superior a 3 S/cm.

7.- Procedimiento de preparación de un material de carbono nanoporoso dopado con grafeno según se define en las reivindicaciones 1 a 6, que comprende:

15 - mezcla de resorcinol en proporciones comprendidas entre 3% y 44% en peso con formaldehído en proporciones comprendida entre el 5% y el 30% en peso, con metanol en proporciones comprendidas entre 3% y 22% en peso, con agua en proporciones comprendidas entre el 36% y el 87% en peso y con óxido de grafeno en proporciones comprendidas entre el 0,1% y el 1% en peso

20 - adición de un catalizador hasta ajustar el pH de la mezcla resultante entre 3,0 y 7,0.

- homogeneización de la mezcla obtenida en las etapas anteriores

- tratamiento térmico a presión atmosférica, en atmósfera de aire y a temperaturas comprendidas entre $50 \text{ }^\circ\text{C}$ y $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un periodo de tiempo comprendido entre 1 h y 96 h obteniéndose un xerogel orgánico dopado con óxido de grafeno

25 - tratamiento térmico del xerogel orgánico obtenido en la etapa anterior a temperaturas comprendidas entre $800 \text{ }^\circ\text{C}$ y $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante al menos 60 min obteniéndose un xerogel de carbono y reduciéndose el óxido de grafeno a grafeno.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque:

30 se lleva a cabo en las siguientes proporciones:

- entre el 18% y el 28% en peso de resorcinol

- entre el 10% y el 15% en peso de formaldehído

- entre el 3% y el 8% en peso de metanol

- entre el 53 y el 67% en peso de agua

- entre el 0,2% y el 0,5% en peso de óxido de grafeno

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado porque el catalizador es un catalizador básico.

5

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el catalizador básico se selecciona entre $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Na}(\text{OH})$, $\text{K}(\text{OH})$, CaCO_3 o combinaciones de los mismos.

10 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado porque el catalizador es un catalizador ácido.

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el catalizador ácido se selecciona entre H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH o combinaciones de los mismos.

15

13.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12, caracterizado porque el tratamiento térmico de la mezcla precursora se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 80 °C y 90 °C.

20 14.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, caracterizado porque el tratamiento térmico de la mezcla precursora se lleva a cabo en estufa convencional durante un periodo de tiempo comprendido entre 24 h y 96 h.

25 15.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, caracterizado porque el tratamiento térmico de la mezcla precursora se lleva a cabo en horno microondas durante un periodo de tiempo comprendido entre 1 h y 6 h.

30 16.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque el tratamiento térmico del xerogel orgánico se realiza a una temperatura comprendida entre 900 °C y 1000 °C.

17.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque el tratamiento térmico del xerogel orgánico se lleva a cabo en atmósfera inerte.

18.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el tratamiento térmico del xerogel se lleva a cabo en atmósfera de N₂.

5 19.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque el tratamiento térmico del xerogel orgánico se lleva a cabo en atmósfera oxidante.

10 20.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el tratamiento térmico del xerogel orgánico se lleva a cabo en atmósfera de vapor de agua.

21.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el tratamiento térmico del xerogel orgánico se lleva a cabo en atmósfera de CO₂ con un caudal de CO₂ comprendido entre 1 y 10 m³/h.kg durante al menos 60 min.

15 22.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque el caudal de CO₂ está comprendido entre 2 y 6 m³/h.kg

23.- Uso de un material de carbono nanoporoso dopado con grafeno según se define en las reivindicaciones 1 a 6 como electrodo de súpercondensadores.

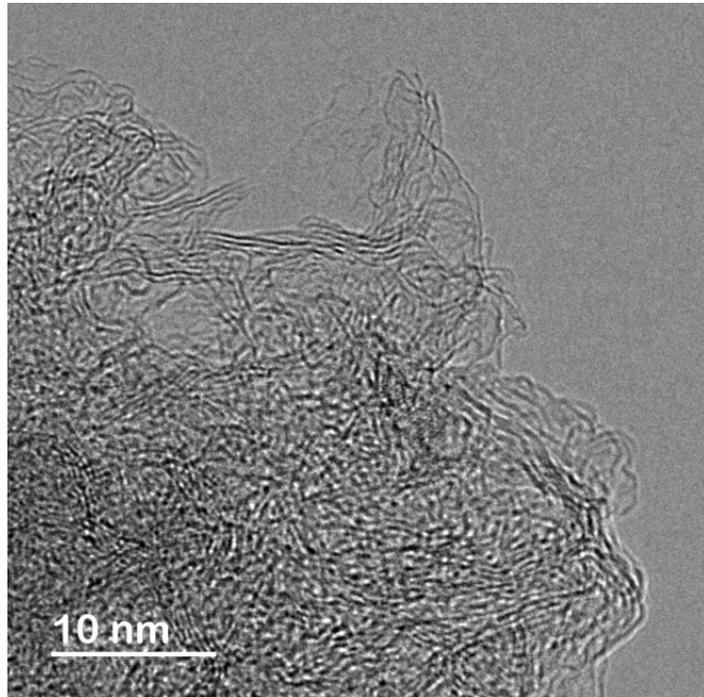


Figura 1a

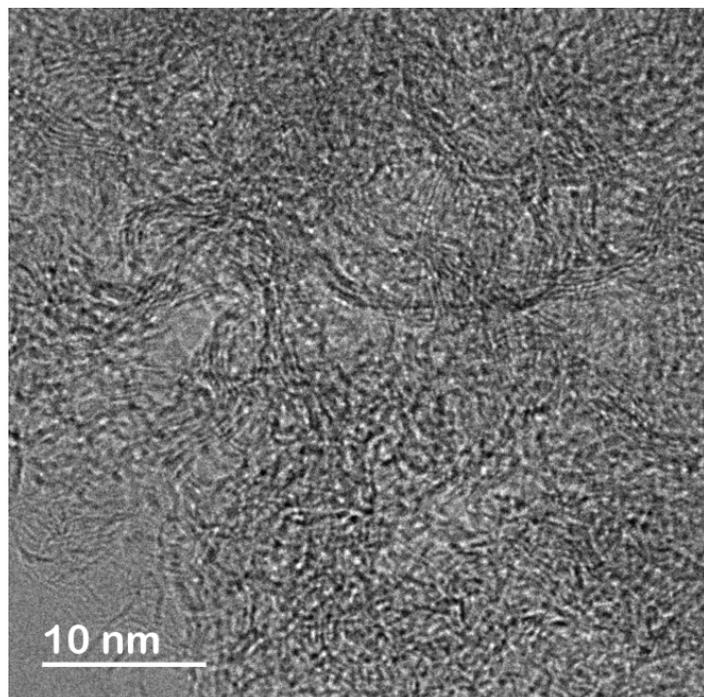


Figura 1b

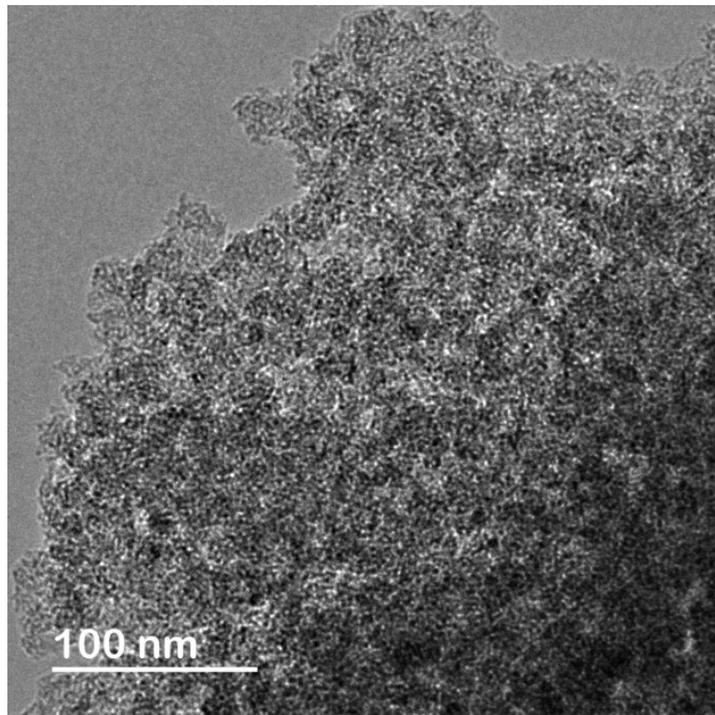


Figura 1c

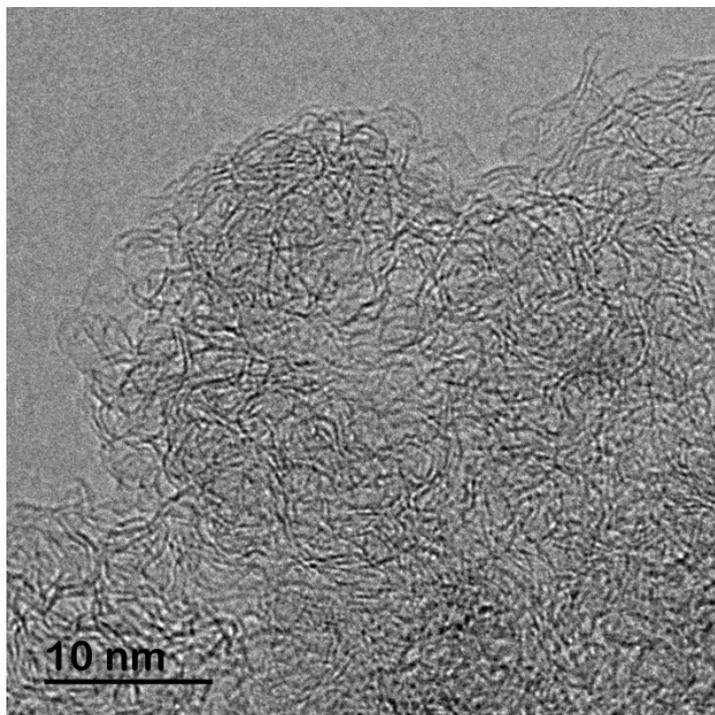


Figura 1d

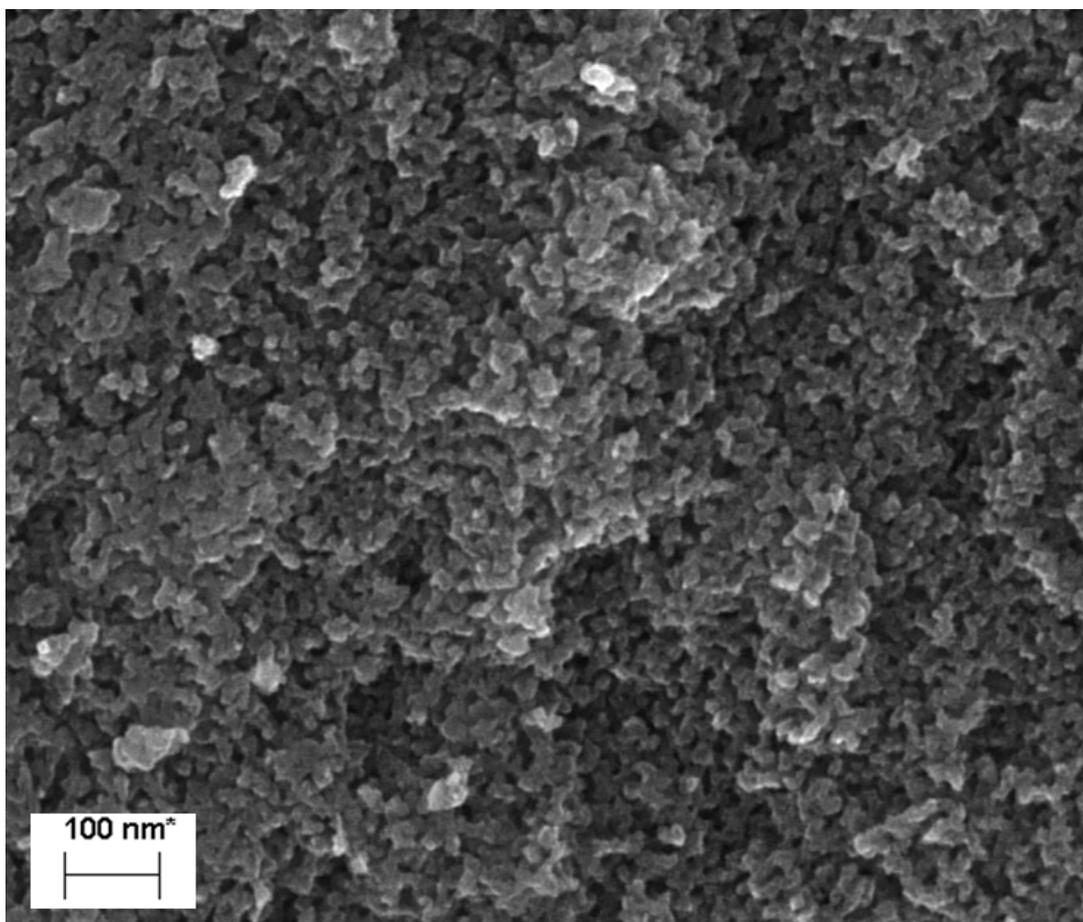


Figura 2



②① N.º solicitud: 201631248

②② Fecha de presentación de la solicitud: 26.09.2016

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑤⑥ Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|---|----------------------------|
| A | XIA, Xiao-hong, et al. PREPARATION OF HIGH SPECIFIC SURFACE AREA COMPOSITE CARBON CRYOGELS FROM SELF-ASSEMBLY OF GRAPHENE OXIDE AND RESORCINOL MONOMERS FOR SUPERCAPACITORS. Journal of Solid State Electrochemistry, , 05/04/2016, Vol. 20, N° 6, Páginas 1793-1802 [en línea][recuperado el 18/12/2016]. ISSN 1432-8488, apartado Experimental. | 1-23 |
| A | SEREDYCH, Mykola; CHEN, Ru; BANDOSZ, Teresa J. EFFECTS OF THE ADDITION OF GRAPHITE OXIDE TO THE PRECURSOR OF A NANOPOROUS CARBON ON THE ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF THE RESULTING CARBONACEOUS COMPOSITES. Carbon, 02/05/2012, Vol. 50, N° 11, Páginas 4144-4154 [en línea][recuperado el 15/12/2017]. ISSN 0008-6223, apartado 1, Tablas 1-3. | 1-23 |
| A | LEI, Gang, et al. . FACILE SYNTHESIS OF REDUCED GRAPHENE OXIDE-MODIFIED, NITROGEN-DOPED CARBON XEROGEL WITH ENHANCED ELECTROCHEMICAL CAPACITANCE. Materials Chemistry and Physics, 27/09/2014, Vol. 148, N° 3, Páginas 1171-1177, apartado 2-3. | 1-23 |

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
20.12.2017

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B32/05 (2017.01)

B82Y30/00 (2011.01)

H01G11/36 (2013.01)

C08G8/10 (2006.01)

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

C01B, B82Y, H01G, C08G

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

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 20.12.2017

Declaración

| | | |
|---|-----------------------|-----------|
| Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986) | Reivindicaciones 1-23 | SI |
| | Reivindicaciones | NO |
| Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986) | Reivindicaciones 1-23 | 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 | XIA, Xiao-hong, et al. Journal of Solid State Electrochemistry,, Vol.20, Nº 6, Páginas 1793-1802 [| 05.04.2016 |
| D02 | SEREDYCH, Mykola; CHEN, Ru; BANDOSZ, Teresa J. Carbon, Vol. 50, Nº 11, Páginas 4144-4154 | 02.05.2012 |
| D03 | LEI, Gang, et al. Materials Chemistry and Physics, Vol. 148, Nº 3, Páginas 1171-1177 | 27.09.2014 |

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

Se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-23 es nuevo por no estar divulgado en el estado de la técnica comprendido por los documentos D01-D03.

El documento D01 describe un material de carbono dopado con grafeno para sus uso en supercondensadores con una superficie específica de 1178m²/g, un volumen total de poros de 0,67cm³/g, un volumen de mesoporos de 0,24cm³/g, un tamaño medio de mesoporo de 2,22nm y una conductividad mejorada con respecto al material de carbono sin dopar.

Así mismo, el documento D01 describe un procedimiento de obtención de material de carbono dopado con grafeno que comprende la preparación de una suspensión de óxido de grafeno en distintas proporciones 0,7%, 1%, 1,3%, 2%, 4,8% y 9,1%), la mezcla de la misma con un resorcinol (R) y formaldehído (F), estando estos en una relación molar R/F igual a 0.5, y un catalizador (carbonato sódico). La mezcla resultante se somete a un tratamiento térmico de 80°C durante tres días, se seca y el gel resultante se piroliza a 900°C en atmósfera de N₂ durante 3h (apartado Experimental).

En el documento D02 se estudian los efectos de la adición de óxido de grafito sobre un precursor de carbono nanoporoso en las propiedades electroquímicas del composite resultante. Se añade óxido de grafito en distintas proporciones y, en concreto, el material resultante de la adición de óxido de grafito en un 5% presenta un valor de superficie específica comprendido entre 982 m²/g-1113m²/g, un volumen total de poros comprendido entre 0,610-0,713 cm³/g, un volumen de mesoporos comprendido entre 0,278-0,371 cm³/g y un valor de conductividad eléctrica comprendida entre 0,05-0,09S/cm (apartado 1, Tablas 1-3).

El documento D03 se refiere a la síntesis de un xerogel de carbono dopado con nitrógeno y modificado con óxido de grafeno reducido con valores de capacitancia mejorada (apartados 2-3).

Así por tanto, ninguno de los documentos citados D01-D03 ni ninguna combinación relevante de los mismos divulga un material de carbono nanoporoso, dopado con grafeno en una cantidad entre 0,5%-5%, en el que el grafeno este en forma de láminas con una longitud superior a 10nm embebidas y distribuidas homogéneamente y que presente las mismas características técnicas (densidad, superficie específica, conductividad, etc.) que se han recogido en la reivindicaciones 1-6.

En consecuencia, se considera que el material objeto de la presente invención, su procedimiento de obtención y su uso en supercondensadores (reivindicaciones 1-23) es nuevo e implica actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.