

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 980**

51 Int. Cl.:

**C01B 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2013** E 13005073 (5)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017** EP 2865637

54 Título: **Nanocompuesto basado en grafeno para el almacenamiento reversible de hidrógeno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**26.03.2018**

73 Titular/es:

**SECO/WARWICK S.A. (50.0%)  
ul. Sobieskiego 8  
66-200 Swiebodzin, PL y  
POLITECHNIKA ŁÓDZKA (50.0%)**

72 Inventor/es:

**KULA, PIOTR;  
RZEPKOWSKI, ANTONI;  
PIETRASIK, ROBERT;  
ATRASZKIEWICZ, RADOMIR;  
DYBOWSKI, KONRAD;  
KACZMAREK, LUKASZ y  
MODRZYK, WOJCIECH**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

ES 2 660 980 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Nanocompuesto basado en grafeno para el almacenamiento reversible de hidrógeno

**5 Objeto de la invención**

La presente invención se refiere a un nanocompuesto basado en grafeno para el almacenamiento reversible de hidrógeno. Más en particular, la presente invención se refiere a un nanocompuesto basado en láminas monocapa de grafeno policristalino o monocristalino.

10

**Estado de la técnica**

Al ser una fuente de energía limpia, el hidrógeno es un combustible atractivo para el futuro. No obstante, los procedimientos disponibles para almacenar hidrógeno presentan una serie de problemas. Actualmente se conocen y se utilizan cuatro técnicas de almacenamiento de hidrógeno: en estado líquido; en estado gaseoso, comprimido a alta presión; utilizando crioadsorción y en hidruros metálicos. El inconveniente principal de las soluciones enumeradas anteriormente es el peso de los sistemas de almacenamiento de hidrógeno. El problema puede solucionarse utilizando procedimientos de almacenamiento de hidrógeno basados en materiales de carbono. Los materiales de carbono basados en grafito convencionales no son particularmente atractivos en términos de almacenamiento debido a que una sola molécula de hidrógeno es mayor que los huecos presentes en las estructuras de carbono aromáticas, principalmente el benceno. Un sistema basado en dicha solución solo sería capaz de almacenar aproximadamente el 1% en peso de hidrógeno. Esto se encuentra considerablemente por debajo de las expectativas, dado que la capacidad de almacenamiento de hidrógeno satisfactoria comienza con el 6,5% en peso, como mínimo.

15

20

25

Dicha capacidad puede lograrse almacenando hidrógeno en nanoestructuras formadas por alótropos del carbono que incluyen nanotubos, fullerenos o grafeno. Los sistemas de almacenamiento basados en carbono utilizan el proceso de sorción de hidrógeno que tiene lugar debido a cambios cíclicos en la temperatura y/o la presión. En términos generales, una reducción de la temperatura o un aumento de la presión parcial de hidrógeno aumentan la absorción de hidrógeno. Por el contrario, la desorción de hidrógeno puede estar inducida por un aumento de la temperatura o una reducción de la presión.

30

También se conocen estructuras de óxido de grafeno (GOF) de estacionamiento multinivel formadas por láminas de grafeno oxidado apiladas una encima de otra y unidas entre sí manteniendo un espacio entre capas consecutivas. La estructura, aunque capaz de almacenar grandes cantidades de hidrógeno, tiene un tamaño considerable.

35

A partir de la descripción de la patente N° US 2005/0075245 se conocen composiciones basadas en carbono diseñadas para almacenar hidrógeno que comprenden materiales de carbono en pilares espacialmente estructurados dopados con metales en los pilares ubicados entre las capas. Los metales pueden seleccionarse de entre metales alcalinos, es decir, Li, Na, K, Be, Mg, Ca y sus combinaciones. El material de carbono puede seleccionarse de entre grafito, más ventajosamente grafeno, y otras nanoestructuras de carbono (nanofibras, nanotubos, etc.). La proporción atómica del metal con respecto a los átomos de carbono se encuentra en el intervalo de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 1:24 (de la forma más ventajosa entre 1:3 y 1:6). La distancia óptima entre las capas del material de carbono varía de 6 Å a 12 Å. La capacidad de almacenamiento de hidrógeno de la configuración es por lo menos del 6,5% en peso a 25°C y una presión de aproximadamente 10 bar. El procedimiento de fabricación de la composición de almacenamiento de hidrógeno implica proporcionar un metal alcalino solvatado que contiene ligandos orgánicos que, como resultado de la reacción con el material de carbono, forman un material en pilares con el que se solvata el metal alcalino mencionado anteriormente en un disolvente heterocíclico orgánico (éter o 2,5-dihidrofurano).

40

45

50

Otro procedimiento de almacenamiento de hidrógeno, también basado en materiales de carbono, es el producto de pirólisis de un precursor molecular: un compuesto de quinona cíclico, tal como se describe en la solicitud de patente US 20100125038. El producto de pirólisis puede combinarse con átomos seleccionados de entre metales de transición que pueden dispersarse sobre la superficie del material. Las nanopartículas metálicas también pueden reaccionar con otro metal como aleaciones para mejorar adicionalmente la capacidad de almacenamiento de hidrógeno. El diámetro de las nanopartículas se encuentra en el intervalo de 1 nm-100 nm. El material para el almacenamiento de hidrógeno basado en un compuesto de quinona contiene por lo menos dos grupos cetona, por lo menos un alcóxido metálico y, opcionalmente, un átomo de halógeno. El producto de pirólisis es capaz de sorber hidrógeno a un nivel del 10% en peso a una presión de 1-80 bar y a temperaturas ambiente.

55

60

La descripción de la patente n° US 2004/0247957 presenta un procedimiento de almacenamiento sencillo que comprende una estructura formada por múltiples capas (láminas) de grafeno orientadas de una forma desordenada. Las láminas de grafeno se obtienen a partir de un material polimérico orgánico (poliacrilonitrilo (PAN) o poliimida) sometido a tratamiento térmico a una temperatura dentro del intervalo de 500-1.000°C, en

65

condiciones de gas inerte, seguido de un molido mecánico. Además del PAN y la poliimida, también pueden utilizarse otros polímeros, incluidos rayón, poli(alcohol vinílico), poliamida, fenol, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), polibutadieno, etc.

5 También se conoce un sistema de almacenamiento de hidrógeno basado en una estructura de nanotubos de carbono, tal como se describe en la solicitud de patente nº US 2004/0191589. El procedimiento implica la  
10 utilización de nanotubos de carbono de pared única (SWNT) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT) con paredes abiertas, de forma que también es posible utilizar la superficie interna. La aperturas selectiva de paredes laterales se logra en un proceso de oxidación realizado en ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, una solución de peróxido de hidrógeno o un gas oxidante basado en oxígeno, ozono, cloro, dióxido de cloro, bromo, yodo, óxido de nitrógeno y óxido de azufre. La estructura se basa en un haz de nanotubos de carbono abiertos que permite la absorción de hidrógeno en los espacios presentes entre los nanotubos y en las superficies internas de los tubos. A pesar de demostrar que la capacidad de almacenamiento de hidrógeno teórica de los nanotubos puede alcanzar hasta el 10% en peso, la capacidad máxima obtenida en los ejemplos presentados en la descripción de la patente fue del 1,12% en peso. En la solicitud de patente Nº US 15 2011/0008239 se describe otra solución de almacenamiento de hidrógeno basada en nanotubos. Las reivindicaciones de la patente se refieren a un procedimiento de almacenamiento de hidrógeno que utiliza nanotubos que tienen un diámetro especificado que puede seleccionarse dentro del intervalo de 0,5 nm-0,8 nm. Las reivindicaciones con respecto a diámetros de nanotubos se refieren al hecho de que los inventores han determinado que el diámetro de los nanotubos tiene un efecto importante sobre la absorción de hidrógeno y las propiedades de almacenamiento.

En la descripción de la patente US nº 6.294.142 se describe otro procedimiento más de almacenamiento de hidrógeno basado en carbono. El procedimiento de almacenamiento de hidrógeno utiliza las propiedades de absorción del producto de reacción de un metal alcalino y grafito. El metal alcalino se selecciona del grupo de litio, sodio o potasio. Según este procedimiento, se prepara una mezcla que contiene de seis a 24 átomos de carbono (grafito) por cada átomo del metal alcalino seleccionado. La mezcla se trata térmicamente en atmósfera de gas inerte, produciendo átomos de metal alcalino completamente intercalados entre planos de grafito. De esta manera se forma un material compuesto de grafito-metal. La capacidad de almacenamiento de hidrógeno del material compuesto puede alcanzar hasta un tercio de su peso original. El proceso es reversible. De forma similar a otras soluciones de almacenamiento, la absorción y la desorción de hidrógeno puede inducirse mediante cambios en la temperatura y/o la presión.

35 A partir del documento US2008/0248355 se conoce un material de almacenamiento de hidrógeno en forma de un rollo en espiral.

#### **Naturaleza de la invención**

40 La esencia del nanocompuesto según la invención propuesta es que el material, producido a partir de láminas de grafito, tiene la forma de un rollo en espiral cilíndrico de grafito policristalino o monocristalino con un paso, ventajosamente constante, en el intervalo de 0,2 a 2 nm, con lo que el rollo en espiral de grafito policristalino tiene un tamaño de grano no inferior a 50 nm.

45 El rollo de grafito policristalino o monocristalino está enrollado a un núcleo con un diámetro de 1 nm a 20 µm.

El rollo de grafito policristalino o monocristalino está enrollado consecutivamente desde una única lámina o múltiples láminas (de 2 a 50.000).

50 El diámetro externo del rollo se encuentra dentro del intervalo de 500 nm a 5 mm.

La anchura del rollo se encuentra dentro del intervalo de 0,05 a 1.000 mm.

55 Partículas de carburos metálicos y/o no metálicos, ventajosamente carburos de Ca, Al, Li, B y Si, ocupan espacios existentes entre capas consecutivas dentro del rollo.

Es además ventajoso que las partículas de carburo metálico y/o no metálico contengan entre 1 y 5 moléculas.

60 Las partículas de carburo metálico y/o no metálico cubren entre el 0,1% y el 5% de la superficie interna del rollo en espiral.

El nanocompuesto según la presente invención se caracteriza por una sorción y desorción de hidrógeno muy buenas. Adicionalmente, el coste de producción del material es relativamente reducido gracias a la posibilidad de utilizar tecnologías relativamente sencillas.

**Descripción detallada de la invención**

5 La invención propuesta se describirá con detalle sobre la base de los ejemplos de forma de realización representados en un dibujo que representa un rollo parcialmente desenrollado del nanocompuesto en una vista en perspectiva.

Las capas en espiral del rollo están enrolladas sobre un núcleo y presentan la forma aproximada de la espiral de Arquímedes. La superficie interna del rollo está recubierta con partículas funcionalizantes.

10 Los indicadores representados en el dibujo hacen referencia a los parámetros siguientes:

- A – diámetro del núcleo y fibra externa,
- B – anchura de la lámina de grafeno,
- C – longitud del núcleo y fibra externa y
- 15 D – paso de la espiral.

**Ejemplo 1**

20 Una lámina multicapa que mide 100 x 600 mm, que contiene sobre la superficie externa una única capa de grafeno policristalino con un tamaño de grano que varía entre 100 y 120 nm, formada sobre un sustrato bimetalítico de cobre y platino, se dispuso en una cámara de vacío de un reactor de plasma-químico equipado con láser pulsado y una diana fabricada de carburo de aluminio  $Al_4C_3$ . Después de reducir la presión en la cámara del reactor a un nivel de  $10^{-6}$  Pa, se enfocaron pulsos de láser de tres nanosegundos a la superficie de la diana, provocando la ablación de  $Al_4C_3$ , y se aplicaron partículas separadas de la diana a la superficie de la placa  
25 expuesta a la cara de grafeno. Después de retirar la placa de la cámara del reactor se unió una película de poli(metacrilato de metilo) a la superficie de la placa y el cobre se decapó selectivamente desde el espacio entre el platino y el PMTM, obteniéndose una lámina de grafeno funcionalizada con partículas de  $Al_4C_3$ , sobre un soporte de PMTM que medía 100 x 600 mm. A continuación se unieron núcleos de carbono, de 140 mm de longitud y con un diámetro de 5  $\mu$ m, mediante soldadura térmica a los dos lados cortos de la lámina de grafeno.  
30 El soporte de PMTM se disolvió subsiguientemente en acetona y se secó. El grafeno funcionalizado se enrolló después dando un rollo en espiral, punto en el que la fibra externa se separó mediante corte, y la sección de núcleo que se extendía más allá del rollo se cercenó. El rollo así preparado se calentó a un vacío de  $10^{-6}$  Pa a una temperatura de 600°C durante 15 minutos. En último lugar se obtuvo un rollo con los parámetros siguientes: dimensiones externas - diámetro: 30  $\mu$ m, longitud: 100 mm, peso - 66  $\mu$ g, densidad – 0,76 g/cm<sup>3</sup>. Comparando el  
35 diámetro externo del rollo y el diámetro del núcleo, se determinó que el paso de la línea espiral de grafeno funcionalizado era de 0,59 nm. Analizando la densidad del rollo y teniendo en cuenta el peso de la fibra de carbono y el peso de la capa de grafeno, se estimó que las partículas de  $Al_4C_3$  habían funcionalizado aproximadamente el 2,04% de la superficie interna del rollo.

40 El rollo de grafeno policristalino funcionalizado producido de esta forma se expuso después a hidrógeno (99,996% de pureza) a una presión de 5 MPa. Subsiguientemente se realizó una evaluación de la cantidad de hidrógeno absorbido por un rollo que pesaba 66  $\mu$ g, realizando mediciones de la absorción de energía IR después de completar la combustión en una corriente de gas inerte. El peso de la muestra de ensayo se complementó mediante una "muestra ciega" de silicio espectralmente puro. La muestra ciega pesaba  
45 aproximadamente 250 mg. El análisis del contenido de hidrógeno produjo el resultado de 16 ppm, que, con respecto al peso de la muestra analizada, es equivalente a aproximadamente el 7% en peso de hidrógeno.

**Ejemplo 2**

50 Cinco láminas multicapa que medían 100 x 600 mm, que contenían sobre la superficie externa una única capa de grafeno policristalino con un tamaño de grano que variaba de 100 a 120 nm, formada sobre un sustrato bimetalítico de cobre y platino, se dispusieron sucesivamente en la cámara de vacío de un reactor de plasma-químico equipado con una diana de dos electrodos compuesta por carburo de silicio (SiC) amorfo y un sistema de pulverización de diana encendido por chispa basado en las descargas de un capacitor de 4  $\mu$ F. Después de  
55 reducir la presión en la cámara del reactor al nivel de  $10^{-6}$  Pa y de rellenarla con argón a la presión de 10 hPa, se realizaron cinco ciclos de carga y descarga activada por chispa del capacitor, logrando la ablación de SiC y la aplicación de partículas separadas de la diana a la superficie de la placa expuesta a la cara de grafeno. Después de retirar la placa de la cámara del reactor se unió una película de poli(metacrilato de metilo) a la superficie de la placa y el cobre se decapó selectivamente desde el espacio entre el platino y el PMTM, obteniéndose una lámina  
60 de grafeno funcionalizada con partículas de SiC, en un soporte de PMTM que medía 100 x 600 mm. A continuación se unieron núcleos de carbono, de 140 mm de longitud y con un diámetro de 8  $\mu$ m, mediante soldadura térmica a los dos lados cortos de cada lámina de grafeno. El soporte de PMTM se disolvió en acetona y la lámina se secó. La primera lámina de grafeno funcionalizada se enrolló después dando un rollo en espiral, punto en el que la fibra externa se separó por corte. Las láminas subsiguientes se unieron en primer lugar  
65 térmicamente al rollo, después de lo cual la fibra inicial se retiró por corte y se continuó con el enrollamiento del rollo. Después de enrollar la quinta lámina, se soltó la última fibra externa y la sección del núcleo que se extendía

- 5 más allá del rollo se retiró por corte. El rollo así preparado se calentó a un vacío de  $10^{-6}$  Pa a una temperatura de  $680^{\circ}\text{C}$  durante 15 minutos. Por último, se obtuvo un rollo con los parámetros siguientes: dimensiones externas - diámetro:  $65\ \mu\text{m}$ , longitud:  $100\ \text{mm}$ , peso -  $340\ \mu\text{g}$ , densidad -  $1,02\ \text{g/cm}^3$ . Comparando el diámetro externo del rollo y el diámetro del núcleo, se determinó que el paso de la línea espiral de grafeno funcionalizado era de  $0,68\ \text{nm}$ . Analizando la densidad del rollo y teniendo en cuenta el peso de la fibra de carbono y el peso del capa de grafeno, se estimó que las partículas de SiC habían funcionalizado aproximadamente el 4% de la superficie interna del rollo.
- 10 El rollo de grafeno policristalino funcionalizado producido de esta forma se expuso después a hidrógeno (99,996% de pureza) a una presión de  $5\ \text{MPa}$ . Subsiguientemente se realizó una evaluación de la cantidad de hidrógeno absorbido por un rollo que pesaba  $340\ \mu\text{g}$ , realizando mediciones de la absorción de energía IR después de completar la combustión en una corriente de gas inerte. El peso de la muestra de ensayo se complementó mediante una "muestra ciega" de silicio espectralmente puro. La muestra ciega pesaba aproximadamente  $250\ \text{mg}$ . El análisis del contenido de hidrógeno produjo el resultado de  $16\ \text{ppm}$ , que, con
- 15 respecto al peso de la muestra analizada, es equivalente a aproximadamente el 6,5% en peso de hidrógeno.

**REIVINDICACIONES**

1. Nanocompuesto para el almacenamiento reversible de hidrógeno en forma de un rollo en espiral cilíndrico que está realizado a partir de por lo menos una única lámina monocapa de grafeno funcionalizado policristalino o monocristalino con un paso preferentemente constante, es decir, un espaciado de separación, en el que:
- 5 - el rollo en espiral cilíndrico está enrollado sobre un núcleo de carbono con un diámetro en el intervalo de 1 nm a 20  $\mu\text{m}$ ;
- 10 - el rollo en espiral cilíndrico está compuesto por a lo sumo 50.000 láminas de grafeno funcionalizado policristalino o monocristalino;
- el espaciado de separación del rollo en espiral cilíndrico se encuentra en el intervalo de 0,2 a 2 nm;
- 15 - el diámetro externo del rollo en espiral cilíndrico se encuentra en el intervalo de 500 nm a 5 mm;
- la anchura del rollo en espiral cilíndrico se encuentra en el intervalo de 0,05 a 1000 mm;
- 20 - el rollo en espiral cilíndrico de grafeno funcionalizado presenta unos granos con un diámetro mínimo de 50 nm;
- el espacio entre las láminas subsiguientes contiene partículas de carburos metálicos y/o carburos no metálicos que cubren de 0,1% a 5% de la superficie interna del rollo en espiral cilíndrico.
- 25 2. Nanocompuesto según la reivindicación 1, caracterizado por que el espacio entre las láminas subsiguientes en el rollo contiene preferentemente carburos de Ca, Al, Li, B y Si.
3. Nanocompuesto según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que las partículas de carburos metálicos y/o no metálicos contienen de 1 a 5 moléculas.
- 30 4. Nanocompuesto según la reivindicación 1, en el que:
- el rollo en espiral cilíndrico, de una anchura de 100 mm y con el diámetro de 30  $\mu\text{m}$ , está realizado a partir de la única lámina monocapa de grafeno policristalino que está enrollada sobre un núcleo de carbono con el diámetro de 5  $\mu\text{m}$ ;
- 35 - la lámina monocapa de grafeno policristalino presenta unos granos con un tamaño comprendido entre 100 y 120 nm;
- 40 - la lámina monocapa de grafeno policristalino que mide 100 x 600 mm está funcionalizada con unas partículas de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  que cubren 2,04% de la superficie interna del rollo en espiral cilíndrico
- la anchura del espaciado de separación del rollo en espiral cilíndrico es de 0,59 nm;
- 45 - un contenido de hidrógeno en el rollo en espiral cilíndrico es de 16 ppm, que -con respecto al peso de la muestra analizada- es equivalente a aproximadamente 7,0% en peso de hidrógeno.
5. Nanocompuesto según la reivindicación 1, en el que:
- 50 - el rollo en espiral cilíndrico, de una anchura de 100 mm y con el diámetro de 65  $\mu\text{m}$ , está realizado a partir de cinco láminas monocapa de grafeno policristalino unidas mediante soldadura térmica y enrolladas sobre un núcleo de carbono con el diámetro de 8  $\mu\text{m}$ ;
- 55 - las láminas monocapa de grafeno policristalino presentan unos granos con un tamaño comprendido entre 100 y 120 nm;
- las láminas monocapa de grafeno policristalino que miden 100 x 600 mm están funcionalizadas con unas partículas de SiC que cubren 4% de la superficie interna del rollo en espiral cilíndrico;
- 60 - la anchura del espaciado de separación del rollo en espiral cilíndrico es de 0,68 nm;
- un contenido de hidrógeno en el rollo en espiral cilíndrico es de 16 ppm, que -con respecto al peso de la muestra analizada- es equivalente a aproximadamente 6,5% en peso de hidrógeno.

