

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 649 688**

21 Número de solicitud: 201600602

51 Int. Cl.:

C22C 38/08 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

13.07.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

15.01.2018

Fecha de concesión:

17.10.2018

45 Fecha de publicación de la concesión:

24.10.2018

73 Titular/es:

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA (100.0%)

Av. Blasco Ibáñez nº 13

46010 Valencia (Valencia) ES

72 Inventor/es:

CORONADO MIRALLES, Eugenio;

PRIMA GARCÍA, Helena;

ABELLÁN SÁEZ, Gonzalo y

ROMERO PASCUAL, Jorge

54 Título: **Método de obtención de material nanocompuesto mediante ciclos de cargas y descargas galvanostáticas bajo la acción de campos magnéticos, y material así obtenido**

57 Resumen:

Método de obtención de material nanocompuesto de matriz grafitizada de carbono y nanopartículas metálicas mediante ciclos de cargas y descargas galvanostáticas bajo la acción de campos magnéticos, y material así obtenido. Este material posee propiedades supercapacitativas que mejoran su actividad electroquímica, exhibiendo aumentos de capacitancia que pueden llegar hasta un 600% superior al que se obtiene en ausencia de la aplicación de campos magnéticos, lo que lo hace idóneo para su uso en electrodos para baterías o supercondensadores.

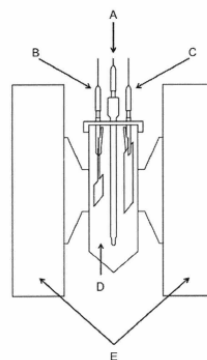


Figura 1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

DESCRIPCIÓN

Método de obtención de material nanocompuesto mediante ciclos de cargas y descargas galvanostáticas bajo la acción de campos magnéticos, y material así obtenido.

Introducción

5 El rápido aumento de la demanda energética de los últimos años ha acelerado la búsqueda de alternativas de bajo coste para el almacenamiento y conversión de energía. Los materiales bidimensionales tales como el grafeno o los LDH (hidróxidos dobles laminares) son componentes fundamentales para el diseño de nanomateriales avanzados ya que presentan propiedades únicas de actividad electroquímica y de conversión energética. Éstos materiales
10 permiten el desarrollo de aplicaciones que se benefician de la naturaleza bidimensional de estos sistemas, proporcionando flexibilidad, numerosos procesos redox de interés y buena conductividad eléctrica, aspectos de suma importancia para el desarrollo de baterías con ánodos y cátodos eficientes, supercondensadores con alta densidad de energía o celdas de combustible. Entre otros, los supercondensadores son un tipo importante de dispositivos para
15 el almacenamiento de energía ya que permiten almacenar alta densidad de energía en cortos periodos de tiempo con la capacidad de repetir muchos ciclos de carga-descarga sin perder eficiencia.

La presente invención se dirige a un material nuevo y a un método de fabricación del mismo que comprende la etapa aplicar a un material nanocompuesto (NC) de matriz grafitizada de
20 carbono con nanopartículas de FeNi_3 una serie de cargas y descargas galvanostáticas en presencia de un campo magnético externo, produciendo un material mucho más activo desde el punto de vista supercapacitivo, que por tanto es susceptible de mejorar la eficiencia de supercondensadores fabricados con dicho material. Al aplicar el campo magnético externo al material nanocompuesto precursor se genera una capa de óxido de níquel (Ni^{2+}) más eficiente
25 desde el punto de vista electroquímico que la que se obtiene en ausencia del campo magnético. Lo más sorprendente es que este material es capaz de aumentar su capacitancia casi un 600 % más que el material sin aplicación de campo magnético, y no existen en la bibliografía ningún referente de este aumento.

30 Antecedentes de la técnica

En WO 2013/177543 A1 se describe que la aplicación de un campo magnético a determinados materiales dieléctricos puede llegar a inducir un gran aumento en la constante dieléctrica del material y por tanto en la capacitancia del supercondensador construido con el mismo. En este documento se utiliza un campo magnético variable, aumentando por tanto la dificultad de
5 realización y el coste de la invención, a diferencia de la presente invención, que puede utilizar tanto electroimanes como imanes comerciales estáticos.

En US20100302703 se describe un condensador de película delgada, destinado a ser implementada en circuitos. Al igual que en el caso anterior, se divulga que, mediante la aplicación de campos magnéticos, es posible aumentar la constante dieléctrica de materiales
10 dieléctricos hasta en un factor x10.

En Guo *et al.*, NanoEnergy 2014, 6, 180 y en Guo *et al.*, Energy Environmental Science 2013, 6, 194, los autores demuestran un aumento relativamente modesto (inferior al 200%) de la capacidad al aplicar campos magnéticos a materiales nanocompuestos a base de Fe_2O_3 y grafeno. Además, presentan una ciclabilidad muy mala, disminuyendo la capacidad tras menos
15 de 1000 ciclos.

En Lu *et al.*, RSC Advances 2015, 5, 99745-99753 se divulga la influencia de campos magnéticos sobre la morfología y propiedades pseudocapacitivas de óxido de níquel nanoestructurado. Se encontró que el campo magnético afectaba al tamaño y dirección de crecimiento de las nanoplacas de NiO, así como a las prestaciones electroquímicas del nanomaterial de NiO. En
20 otras palabras, en este documento se muestra que, al aplicar campos magnéticos, el compactamiento y crecimiento del NiO sobre espuma de Ni es mejor. En el caso de la presente invención, por el contrario, no se consigue una reacción de crecimiento de las nanoplacas de NiO, sino de oxidación del Ni para formar $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Sin embargo, todos estos documentos tienen un aspecto en común: Los incrementos
25 observados en la capacitancia se deben a fenómenos distintos de la generación de compuestos químicos electroquímicamente activos; al contrario, se deben a otros fenómenos tales como efectos de magneto-resistencia o similares. A diferencia de ello, en el caso de la presente invención los incrementos observados en la capacitancia se deben, como se explicará en detalle más adelante, a un incremento sustancial en la capa de óxido de níquel (que es
30 electroquímicamente activo) generada, en comparación con la que se genera en ausencia del campo magnético. Es decir, mediante la aplicación del campo magnético se ha favorecido una reacción química, generándose una cantidad de óxido de níquel muy superior a la que se obtendría en ausencia de campo magnético, fenómeno que, hasta el conocimiento de los

inventores, no ha sido descrito hasta la fecha. Este material, electroquímicamente muy activo, muestra unos aumentos de capacitancia muy superiores a los que se obtienen sin la aplicación del campo magnético, aumentos de capacitancia que además son permanentes y se siguen observando incluso en ausencia de campo magnético con posterioridad a su generación, lo que demuestra que se ha generado un nuevo material y no es sólo un fenómeno transitorio. Este material ha sido caracterizado por las siguientes técnicas: HRTEM, SEM, Raman, XPS, conductividad electrónica y magnetismo, y de todas ellas se infiere que se ha generado una capa de óxido muy superior en el nuevo material generado.

Además, en los documentos de la técnica anterior citados, los ciclos galvanostáticos se aplican como parte del método de caracterización de los nanocomposites en estudio, y por tanto no se trata en ningún caso de métodos de obtención de materiales nanocompuestos utilizando dichos ciclos galvanostáticos, ya que los materiales de la técnica anterior se obtienen típicamente por el procedimiento hidrotérmico en autoclave habitual.

Resumen de la invención

En consecuencia, el problema a ser resuelto en la presente invención es proporcionar un método de obtención de un nuevo material con unas propiedades magnéticas muy superiores a las de los materiales conocidos hasta la fecha, y que tras la aplicación de un campo magnético exhiben aumentos de capacitancia de hasta un 600% en comparación con el caso de ausencia del campo magnético.

La solución a este problema se basa en que los inventores han identificado que, al aplicar a una matriz grafitizada de carbono con nanopartículas de FeNi_3 un campo magnético de intensidad entre 50 G y 6000 G, preferiblemente entre 1000 G y 6000 G, más preferiblemente entre 2000 G y 6000 G, y lo más preferiblemente alrededor de 4000 G, se obtiene un material resultante que es capaz de exhibir un aumento de capacitancia de hasta el 600% superior al que se obtiene en ausencia de la aplicación de un campo magnético.

En consecuencia, un primer aspecto de la invención se dirige a un método de obtención de un material nanocompuesto que comprende las siguientes etapas:

- a) proporcionar un material nanocompuesto precursor que comprende una matriz de carbono grafitizada con nanopartículas de FeNi_3 , y

- b) someter dicho material a un número entre 100 y 10.000 de ciclos galvanostáticos de carga/descarga a una densidad de corriente entre 30 y 1 Ag^{-1} ya sea para carga o para descarga, al tiempo que se le aplica un campo magnético de una intensidad entre 50 G y 6000 G.

5 En realizaciones preferidas de la invención, el número de ciclos galvanostáticos al que se somete el material estará preferiblemente entre 100 y 5.000, más preferiblemente entre 500 y 1.500, y lo más preferiblemente entre 700 y 1.000, ya que a partir de ese valor la capacitancia no aumenta de manera significativa y de esta manera los costes de fabricación se mantienen controlados.

10 En un segundo aspecto, la invención se dirige al material nanocompuesto obtenido a través del citado procedimiento, así como a electrodos para baterías o supercondensadores que comprenden dicho material.

En un tercer aspecto, la invención se dirige al uso de dicho material nanocompuesto en electrodos para baterías o supercondensadores.

15 La obtención del material nanocompuesto de la invención es además bastante económica, ya que el precursor, antes de calcinarlo para obtener la matriz grafitizada, se obtiene a bajas temperaturas (80 °C) y el campo magnético óptimo es de baja intensidad (4000 G, equivalente al campo producido por un imán de mano de neodimio). Por otra parte, la presente invención muestra cómo usando un campo magnético externo se puede mejorar el comportamiento de
20 un dispositivo supercapacitivo.

Breve descripción de las figuras

Figura 1: Esquema de la celda electroquímica casera utilizada en los experimentos descritos y electroimán que aplica un campo magnético a la misma. Los componentes son (A) electrodo
25 de referencia; (B) electrodo de trabajo; (C) electrodo auxiliar; (D) electrolito; (E) electroimán.

Figura 2: Retención capacitativa del NC tras 50 ciclos galvanostáticos sin aplicarle un campo magnético y aplicando diferentes tipos de campos magnéticos.

Figura 3: Retención capacitiva tras 300 ciclos galvanostáticos con y sin campo magnético del NC y de sus componentes por separado.

Figura 4: Retención capacitiva tras 1000 ciclos galvanostáticos del NC con y sin campo magnético.

Figura 5: Curvas galvanostáticas de descarga del NC con campo magnético. (A) Curva del ciclo 1; (B) Curva del ciclo 250; (C) Curva del ciclo 500; (D) Curva del ciclo 750; (E) Curva del ciclo 1000.

Figura 6: Imagen de FESEM del NC tras los 1000 ciclos galvanostáticos con campo magnético.

Figura 7: Imágenes de HRTEM del NC tras los 1000 ciclos galvanostáticos con campo magnético.

Figura 8: Espectro Raman del NC obtenido con 1000 ciclos galvanostáticos aplicando un campo magnético.

Figura 9: Espectro Raman del NC precursor y del NC tras los 1000 ciclos galvanostáticos con campo magnético.

Figura 10: Espectro XPS del oxígeno del NC tras los 1000 ciclos galvanostáticos con y sin campo magnético.

Figura 11. Ciclo de histéresis a baja temperatura 2 K. En esta figura, la curva con trazos punto-rayados alternados corresponde a la muestra precursora de partida. La muestra con trazos de rayas representa el magnetismo de la muestra precursora después de aplicar 1000 ciclos galvanostáticos sin aplicar campo magnético. La curva con trazos de puntos es aplicando el campo magnético a la muestra precursora.

Figura 12. Curvas de corriente de la muestra de origen a la izquierda y la muestra después de aplicar 1000 ciclos y el campo magnético.

Figura 13. Test de estabilidad del NC obtenido con los 1000 ciclos galvanostáticos con un campo magnético continuo de 4000 G, realizados a una densidad de corriente de 20 Ag^{-1} .

Definiciones

Por “nanopartículas” se entiende, en la presente invención, partículas de menos de 100 nanómetros de tamaño.

Por “matriz grafitizada de carbono” se entiende un material rico en carbono cuya estructura inicial ha derivado totalmente a una estructura de grafito, que es una forma alotrópica del

carbono en la que los átomos de carbono presentan hibridación sp^2 , lo que significa que forma tres enlaces covalentes en el mismo plano a un ángulo de 120° (estructura hexagonal) y que un orbital π perpendicular a ese plano queda libre. Estos orbitales π deslocalizados son los que confieren propiedades eléctricas al grafito.

- 5 Por “material nanocompuesto” o “nanocomposite” se entiende, en la presente invención, un material sólido multifase que presenta una matriz voluminosa y una o más fases nanodimensionales (menos de 100 nanómetros) con propiedades químicas y/o estructurales diferentes.

10 Descripción detallada de la invención.

Hasta ahora todos los esfuerzos para mejorar la densidad de energía y la potencia en los dispositivos supercapacitivos se han dedicado a modificar la configuración interna del condensador. Esto incluye nuevas aproximaciones para mejorar los materiales de los electrodos, configuraciones nuevas de los condensadores, o estructuras porosas hechas a medida. En el curso de nuestras investigaciones con estos materiales híbridos magnéticos, hemos descubierto que la aplicación de un campo magnético externo conlleva un aumento significativo en el rendimiento del dispositivo. De hecho, aplicando campos magnéticos relativamente pequeños (4000 G) hemos observado que la capacitancia de un material nanocompuesto híbrido magnético aumenta un orden de magnitud en una celda convencional de tres electrodos (de $105 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ hasta $1010 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$). La presente invención está basada en esta aproximación magnética para construir prototipos de dispositivos supercapacitivos fundamentados en esos materiales magnéticos como son baterías de dos electrodos u otras arquitecturas.

Como precursor se usó el material nanocompuesto (NC) descrito en WO 2013124503 A1 y desarrollado por los presentes inventores en el 2013, a saber:

Se prepararon disoluciones acuosas de sales de níquel y hierro manteniendo constante el coeficiente estequiométrico $x = M^{III} / (M^{II} + M^{III})$ para valores de x de 0,20, 0,25 y 0,33, y con una concentración total de metales constante e igual a 1 M, empleando agua destilada. Una segunda disolución acuosa de ácido decanodioico y NaOH se preparó empleando agua destilada. Ambas disoluciones se mezclaron mediante adición gota a gota, lo que originó un gel de pH = 8. Posteriormente se calentó a 80°C bajo agitación constante y manteniendo esta temperatura durante cinco días a presión atmosférica. El sólido obtenido fue filtrado y lavado

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

- 5 Los sólidos obtenidos en la primera etapa se calcinaron en atmósfera de nitrógeno a diferentes temperaturas (400, 650 y 900 °C) durante diferentes periodos de tiempo: 3, 6 y 9 horas en un horno programable con una rampa de calentamiento que puede ser de 1, 5 y 10 °C/min y un flujo de nitrógeno de 40-120 mL/min. Para todos los casos se obtuvo un polvo, el material nanocompuesto FeNi₃-carbono, en forma de nanopartículas cristalinas. El material resultante
- 10 de este proceso es el que, en el presente documento, se denomina "NC precursor". .

Finalmente, estas nanopartículas sometieron a un lavado ácido con HCl 2M durante 2 horas, con agitación magnética, con lo que se consiguió eliminar las nanopartículas de Ni y Fe embebidas en la matriz, obteniéndose así una matriz grafitizada y porosa con nanopartículas de FeNi₃.

- 15 Para sintetizar el NC de la invención, se hizo una suspensión de etanol con NC precursor. Una vez hecha la suspensión, se depositó en espuma de níquel (con una densidad de 6,6 mg·cm⁻²) y se dejó secar a 80 °C durante dos horas, hasta que una vez seco se comprimió la espuma de níquel a una presión de 10 toneladas.

- Una vez preparado el electrodo se le aplicaron una serie de ciclos galvanostáticos a una densidad de corriente de 10 y 1 Ag⁻¹ y con una ventana de potencial de entre +0,4 V y -0,3 V vs Ag/AgCl. Dichos ciclos galvanostáticos se llevaron a cabo en una celda electroquímica casera, usando como electrodo de trabajo el material de la invención, como contra-electrodo acero inoxidable, y un electrodo de referencia de Ag/AgCl_{KCL 3M}. La celda se interpuso entre los polos de un electroimán, con objeto de poder aplicar diferentes campos magnéticos externos (Figura
- 20 1). A dicha celda se le aplicaron los siguientes ciclos de carga/descarga:

1. Campo constante y continuo de 2000 G
2. Campo constante y continuo de 4000 G
3. Campo constante y continuo de 6000 G
4. Campo ascendente, donde se comenzaban por 50 G y se aumentaban 50 G cada 2
- 30 ciclos.
5. Sin campo magnético aplicado.

En general, los ensayos demuestran que la retención de capacidad específica se incrementa con el número de ciclos (160% sin aplicar campos magnéticos), comenzando con incrementos ya perceptibles a partir de los 50-100 ciclos, como consecuencia de la activación del NC al generarse óxidos metálicos y oxohidróxidos (NiOOH y FeOOH). En un proceso de optimización inicial, se observó que, ya al aplicar un campo magnético constante y continuo de 2000 G, se obtenían mejores resultados que sin campo magnético, aumentando la diferencia con el número de ciclos (Figura 2). Sin embargo, los mejores resultados fueron obtenidos con un campo magnético continuo de 4000 G con un incremento del 240% a los 50 ciclos, como se puede ver en la Figura 2. Se observó que la aplicación de un campo magnético ocasiona un mayor incremento de la capacidad específica del material de la invención, tanto si el campo es continuo o gradual. En ensayos realizados con campos magnéticos superiores (de hasta 10.000 G, de acuerdo con la Figura 13) se observó que el aumento en la capacitancia era prácticamente el mismo que con 4000 G, por lo que se adoptó el valor de 4000 G para los ensayos subsiguientes como valor óptimo de la intensidad de campo magnético. Asimismo, se realizaron también ensayos a diferentes densidades de corriente entre 1 y 30 Ag^{-1} tanto para carga como para descarga, observándose que se obtenían mayores aumentos de capacidad específica con densidades de corriente bajas, siendo el método más óptimo realizar ciclos a una densidad de corriente de 10 Ag^{-1} para la carga y 1 Ag^{-1} para la descarga.

Para dilucidar a qué parte del material de la invención le afectaba la presencia de un campo magnético, se decidió hacer el mismo estudio a los dos componentes del material por separado: las nanopartículas (NP) de FeNi_3 y la matriz de carbono. Los ciclos galvanostáticos muestran un menor aumento de la retención capacitiva en presencia de un campo magnético externo para los componentes por separado (NPs y matriz de carbono), como se puede ver en la Figura 3. Con el fin de determinar cuánto podríamos aumentar la capacidad específica de nuestro NC se estudió hasta los 1000 ciclos. La capacidad de nuestro NC inicial era de 105,42 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ para una densidad de corriente de 1 Ag^{-1} , y después de los 1000 ciclos era de 1010,28 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ (958,27% mayor). Si comparamos este resultado con el mismo experimento pero sin aplicar un campo magnético, la retención capacitiva es un 590% mayor (Figura 4 y Figura 5).

Con objeto de comparar estos resultados con los obtenidos por Liu *et al.* en la publicación RSC Advances arriba citada, salvando las diferencias en los materiales de partida (NiO en Liu *et al.*, frente a FeNi_3 en la presente invención) y en su procedimiento de obtención (hidrotermal con autoclaves en Liu *et al.*, frente a aplicación de ciclos galvanostáticos en la presente invención), encontramos que, aplicando la máxima intensidad de campo magnético utilizada en dicha publicación (12,6 mT ó 126 G), y transformando la ventana de potencial de 0,4 V utilizada en la

misma en el valor de 0,7 V utilizado en la presente invención, la capacitancia resultante sería 1562 F·g⁻¹, a lo que habría que añadir que las medidas de Liu *et al.* están realizadas a una densidad de corriente de 0,5 Ag⁻¹ frente al valor de 1 Ag⁻¹ utilizado en la presente invención. Dado que la relación entre capacitancia y densidad de corriente es exponencial, el valor de capacitancia obtenido debería ser más del doble que los 1562 F·g⁻¹ indicados. Este dato es un claro indicativo de los enormes incrementos en capacitancia que se han obtenido de manera sorprendente en el desarrollo de la presente invención, y que no tienen comparación con los conseguidos hasta la fecha en el estado de la técnica.

Con el objetivo de desvelar los procesos detrás de este importante aumento en la capacitancia, se realizó un análisis estructural post-tratamiento por medio de microscopía electrónica y espectroscopía Raman a la muestra después de aplicar los ciclos con campo magnético. Las imágenes de FESEM (Figura 6) de la muestra después de 1000 ciclos muestran una superficie abierta y altamente corrugada con la presencia de “copos” (flakes) de grafeno. Además, es posible observar algunos aglomerados menos conductores que sugieren la sinterización parcial de las nanopartículas de metal, así como la presencia de superficies fuertemente oxidadas.

La Figura 7 muestra imágenes de HRTEM del NC formado después de aplicar el campo magnético. Las imágenes seleccionadas revelaron nanopartículas de dominio múltiple altamente cristalinas embebidas en la matriz de carbono. Además, se puede observar que la reacción redox inducida por la aplicación del campo magnético forma una superficie más rugosa. La aparición de estas superficies rugosas como consecuencia de la activación galvanostática se cree que dará lugar a un aumento en el área superficial específica, una mayor penetración de los iones OH⁻ en la zona interior de las NP de FeNi₃, y por lo tanto, permitirán una oxidación más alta, formando especies más activas que participaran en las reacciones redox.

El análisis espectroscópico Raman muestra, en algunos espectros, bandas características de grafeno (es decir, D, G y 2D), que presentan una proporción más pequeña de I_D/I_G y un pico agudo 2D, indicativo de copos menos agregados (Figura 8). Esto podría estar relacionado con el despliegue masivo de las nanocébollas de carbono previamente formadas y/o una mejor separación de las capas de grafeno como consecuencia de la penetración del electrolito.

También, la Figura 9 muestra un espectro Raman del NC precursor y del NC obtenido tras 1000 ciclos galvanostáticos bajo campo magnético. En este espectro se puede observar que la señal de Raman del óxido de níquel es despreciable para el NC precursor, pero es muy intensa en el

NC resultante de la oxidación con los ciclos galvanostáticos y bajo campo magnético, demostrando de nuevo la formación de óxido de Ni con el procedimiento planteado.

Además, los espectros promedio exhiben una morfología bastante similar a la del NC precursor, sin ciclos y sin aplicar campos magnéticos, lo que es indicativo de la estabilidad estructural de la contraparte de grafeno. Sin embargo, los ciclos voltamétricos y curvas de descarga galvanostáticas evidencian lo contrario.

Con el fin de corroborar que en presencia de un campo magnético favorecemos a la reacción de formación de óxido se realizaron medidas de XPS a los NCs obtenidos mediante los ciclos galvanostáticos con y sin aplicar un campo magnético. Como se puede ver en la Figura 10 la señal de óxido aumenta para el NC obtenido con campo magnético, corroborando que la oxidación se favorece en presencia del campo magnético.

Finalmente, se midieron las propiedades magnéticas del NC precursor y del NC resultante después de los ciclos galvanostáticos con y sin campo magnético. Los ciclos de histéresis de los diferentes NCs muestran primeramente un aumento del campo coercitivo tras los ciclos galvanostáticos, y dentro de éstos es mayor en el NC con campo magnético, demostrando una mayor formación de óxido. También en la medida del NC con campo magnético aparece el efecto "exchange bias". La presencia del "exchange bias" en el NC formado después de aplicar un campo magnético, puede venir por la interacción entre los espines antiferromagnéticos formados en la superficie oxidada y los espines ferromagnéticos del núcleo de FeNi_3 . Este "exchange bias" depende del grosor de la capa antiferromagnética de óxido formada. Por tanto que exista un "exchange bias" solamente en la muestra formada después de aplicar los ciclos con campo magnético es una demostración más que el campo magnético favorece la formación de la capa de óxido. Por otro lado, también se le realizaron medidas de conductividad. Para el NC sintetizado con el campo magnético la resistencia aumenta en dos órdenes de magnitud frente al NC precursor (de $6,54 \text{ kOhms}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $200 \text{ Ohms}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectivamente). El óxido de níquel no es un buen conductor, por lo que tal aumento de la resistencia confirma la formación de mucho más óxido de níquel. Otra corroboración de la formación de óxido es el cambio de tipo de conductor, siendo el NC precursor un conductor metálico y tras realizar los ciclos galvanostáticos con campo magnético pasa a comportarse como semiconductor, como se puede ver en la Figura 12.

Para finalizar, con la idea de ver cómo de estable es el nuevo NC, se le realizaron 10.000 ciclos de carga/descarga para ver su degradación durante dichos ciclos, en los que, como se puede

apreciar en la Figura 13, tras los 10.000 ciclos la retención es mayor del 90%, por lo que tras este número de cargas y descargas solo se degrada el 10% del material.

5 En conclusión, hemos sintetizado un nuevo material compuesto mediante ciclos galvanostáticos y un campo magnético externo con unas propiedades capacitivas muy superiores a las del NC precursor. Estos resultados abren la puerta a una mejora externa de la capacitancia específica en supercondensadores híbridos magnéticos, y nos acerca al desarrollo de nuevos dispositivos prometedores de almacenamiento de energía magnéticamente conmutables.

REIVINDICACIONES

- 1) Procedimiento de obtención de un material nanocompuesto que comprende las siguientes etapas:
 - a) proporcionar un material nanocompuesto precursor que comprende una matriz grafitizada de carbono con nanopartículas de FeNi_3 , y
 - b) someter dicho material a un número entre 100 y 10.000 de ciclos galvanostáticos de carga/descarga a una densidad de corriente entre 30 Ag^{-1} y 1 Ag^{-1} ya sea para carga o para descarga, al tiempo que se le aplica un campo magnético de una intensidad entre 50 G y 6.000 G.
- 2) Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los ciclos galvanostáticos se realizan a una densidad de corriente de 10 Ag^{-1} para la carga y 1 Ag^{-1} para la descarga.
- 3) Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que los ciclos galvanostáticos se realizan en una ventana de potencial de entre +0,4 V y -0,3 V vs Ag/AgCl.
- 4) Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el campo magnético tiene una intensidad entre 1000 G y 6000 G.
- 5) Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el campo magnético tiene una intensidad entre 2000 G y 6000 G.
- 6) Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el campo magnético tiene una intensidad de 4000 G.
- 7) Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 anteriores, en el que el número de ciclos galvanostáticos está entre 100 y 5000.
- 8) Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el número de ciclos galvanostáticos está entre 500 y 1500.
- 9) Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el número de ciclos galvanostáticos está entre 700 y 1000.

- 10) Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el campo magnético es constante.
- 5 11) Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9 anteriores, en el que el campo magnético es variable.
- 12) Material nanocompuesto obtenido a través del procedimiento descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 anteriores.
- 10 13) Electrodo para baterías o supercondensadores que comprenden el material de la reivindicación 12.
- 14) Uso del material nanocompuesto de la reivindicación 12 en electrodos para baterías.
- 15 15) Uso del material nanocompuesto de la reivindicación 12 en electrodos para supercondensadores.

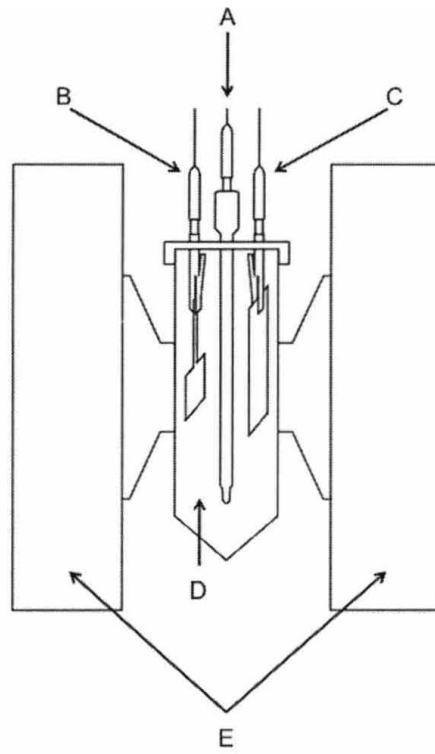


Figura 1

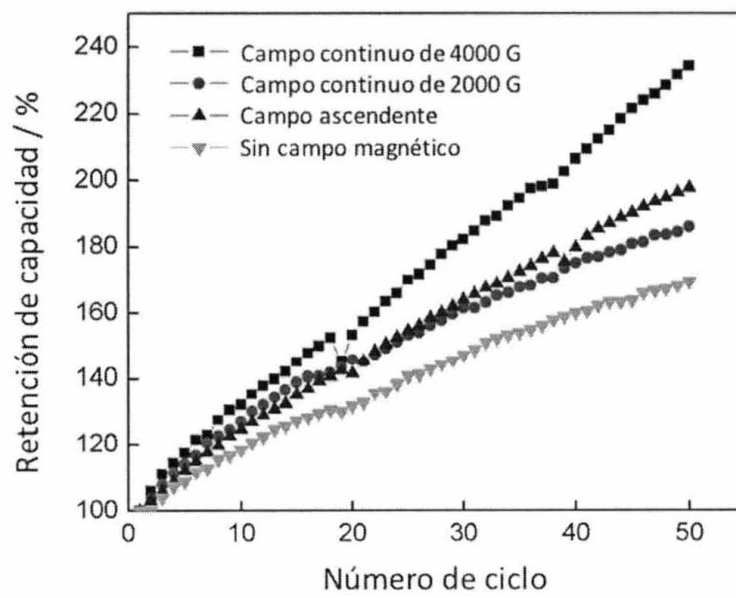


Figura 2

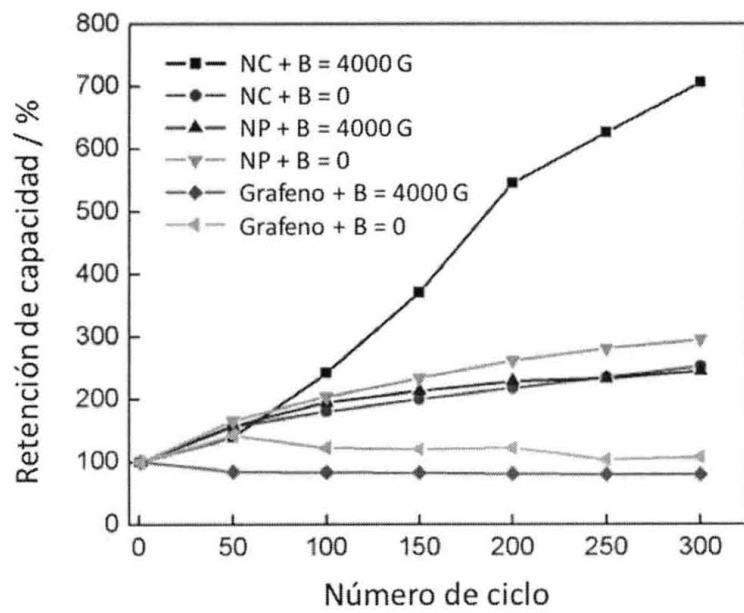


Figura 3

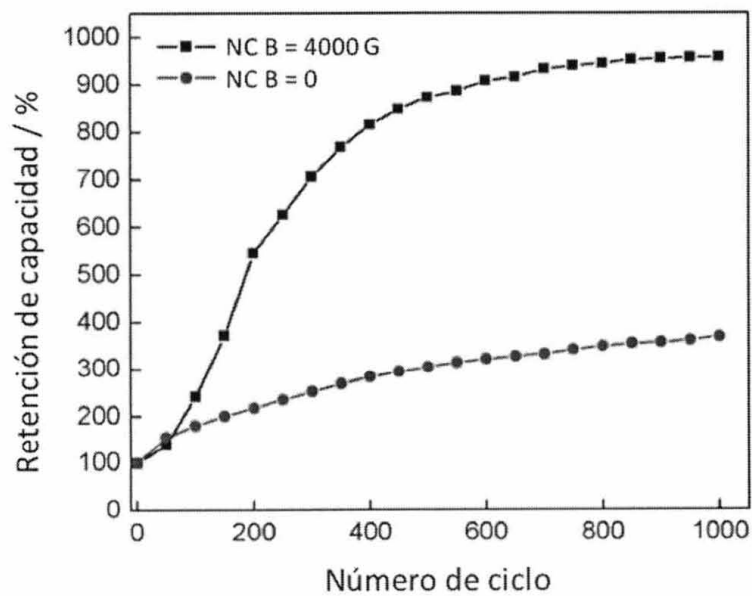


Figura 4

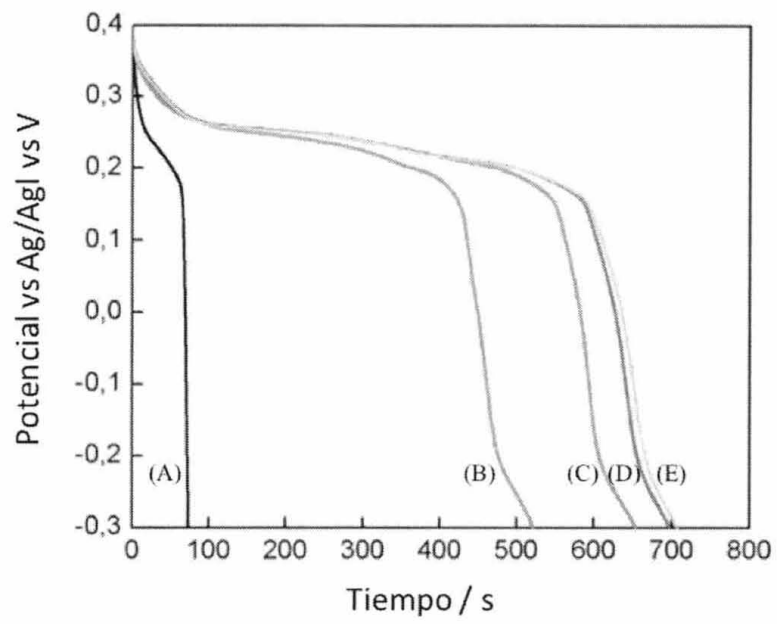


Figura 5

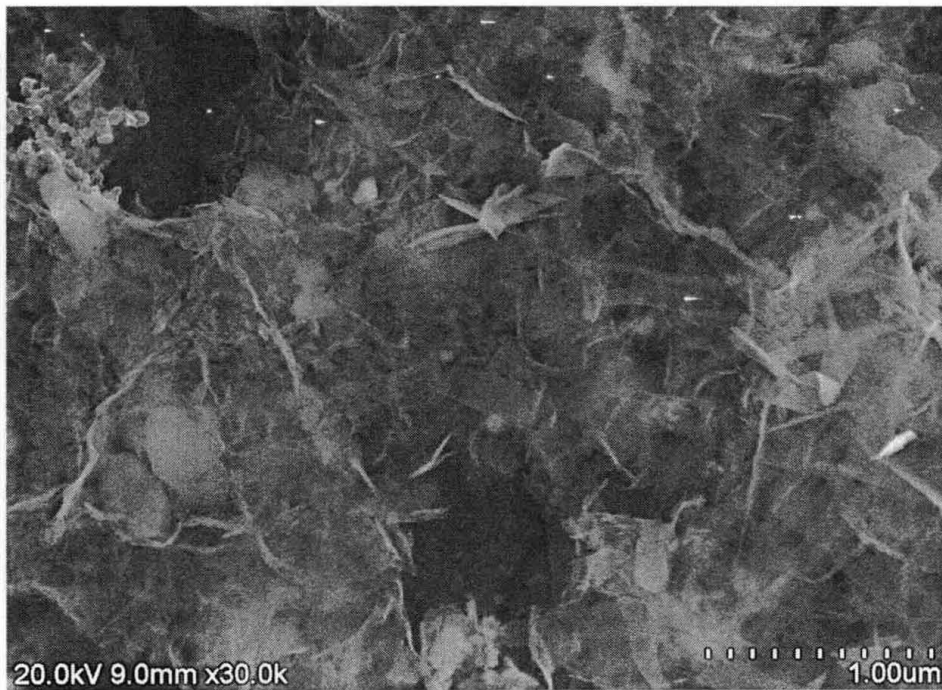


Figura 6

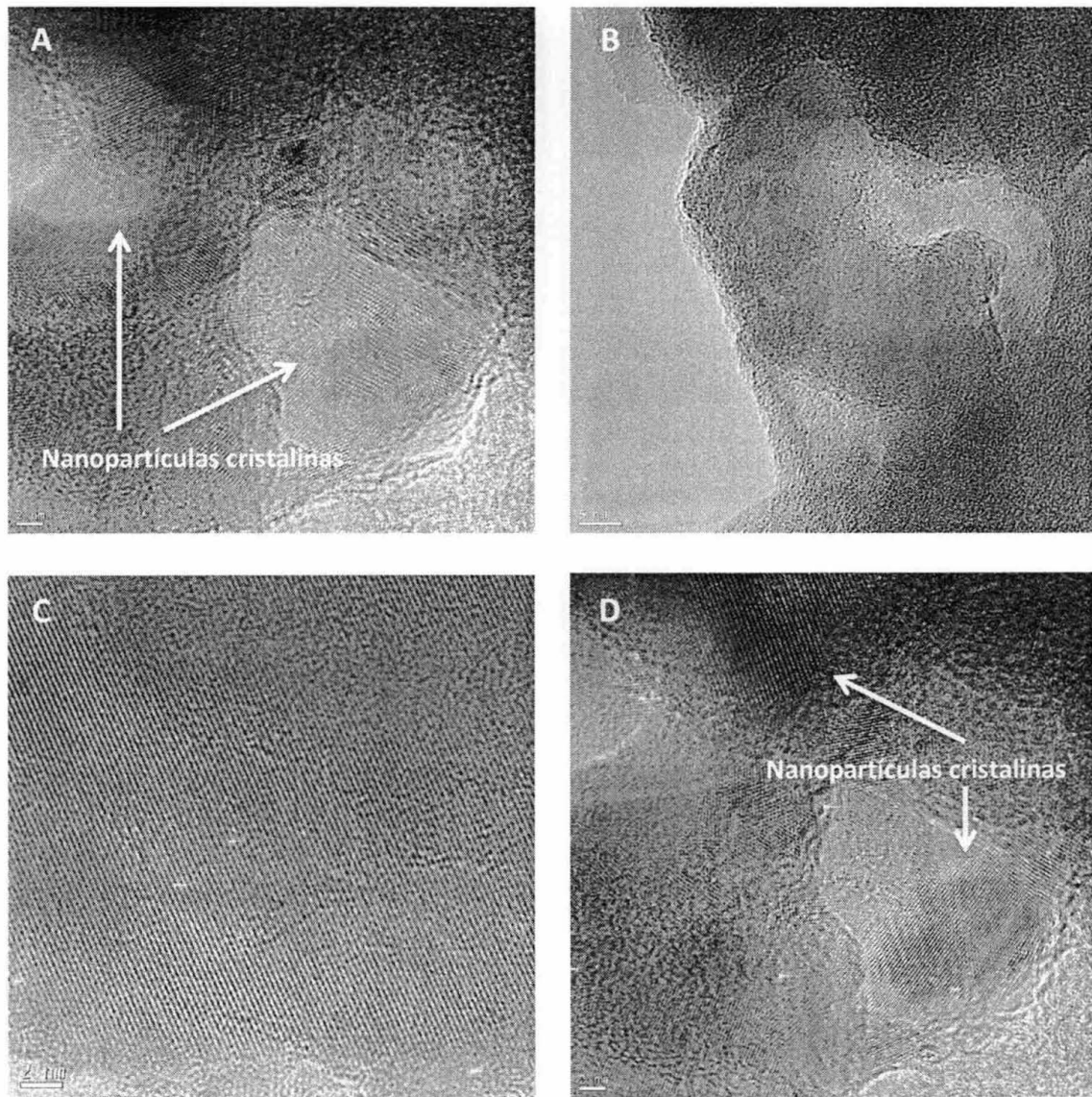


Figura 7

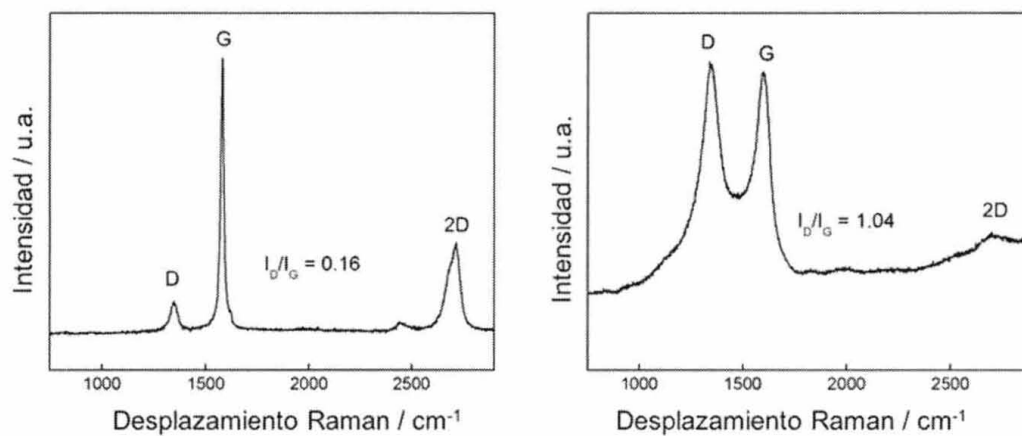


Figura 8

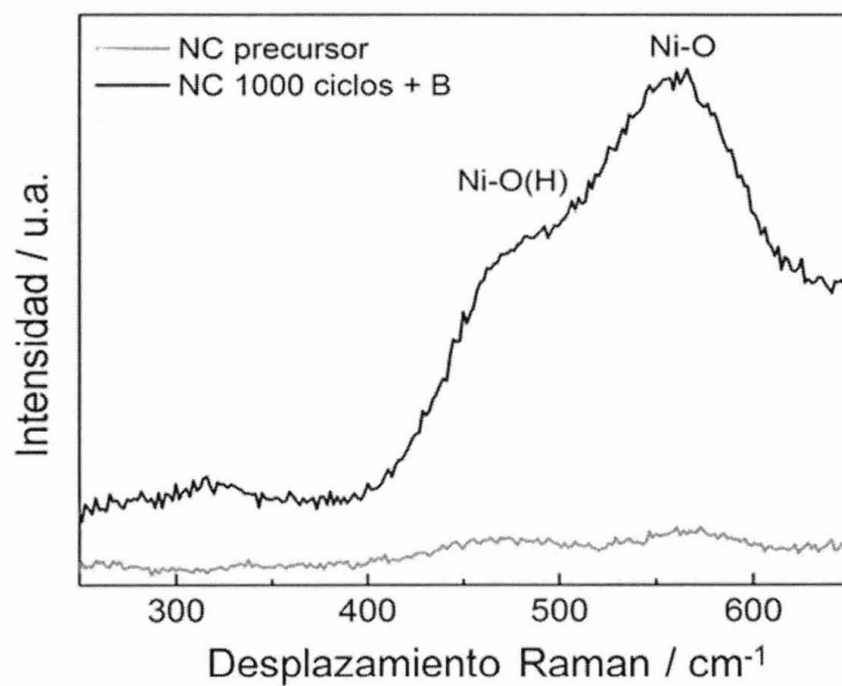


Figura 9

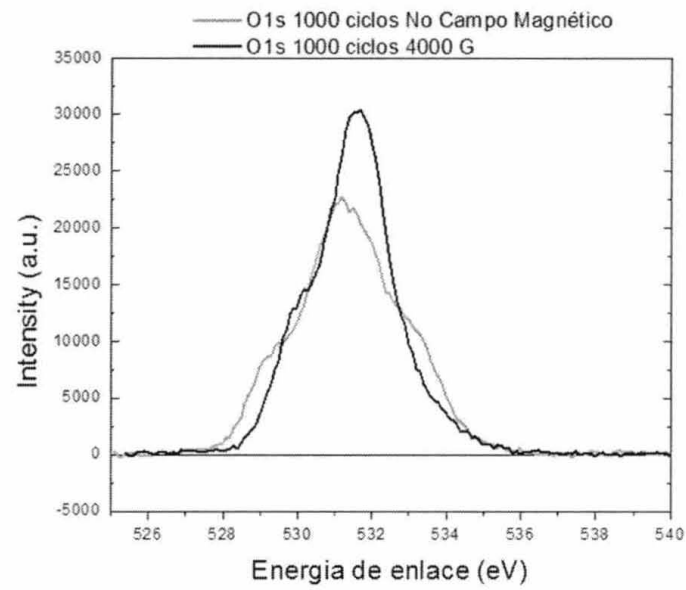


Figura 10

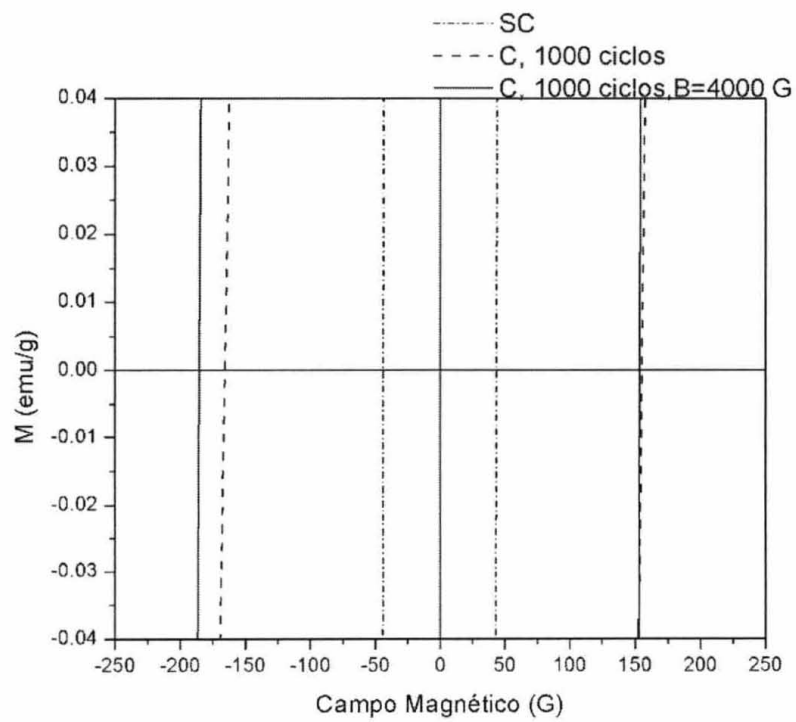


Figura 11

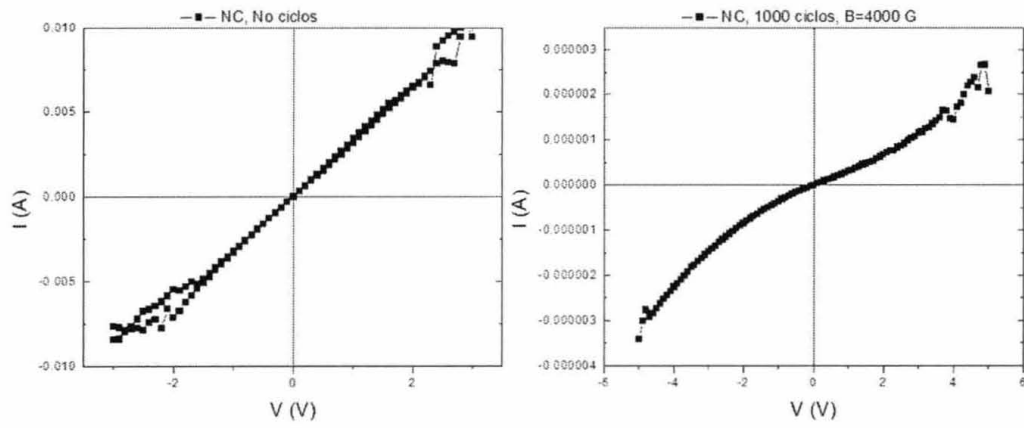


Figura 12

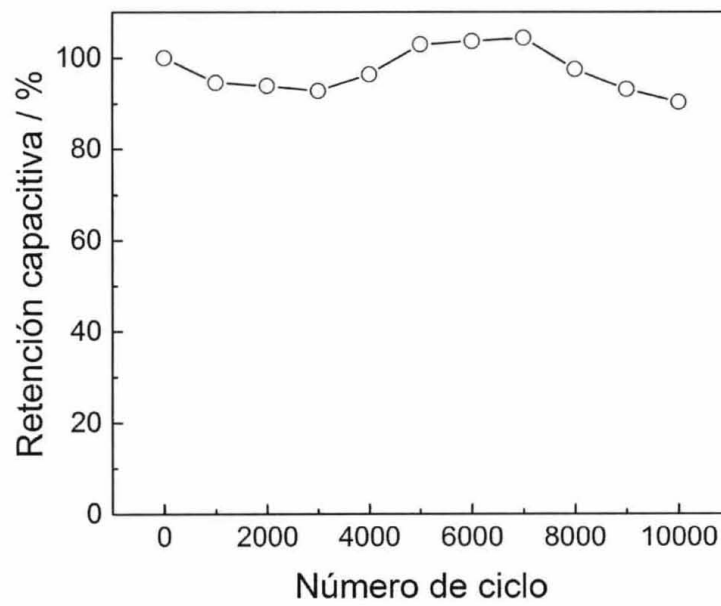


Figura 13



- ②① N.º solicitud: 201600602
②② Fecha de presentación de la solicitud: 13.07.2016
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	EP 2818570 A1 (UNI DE VALENCIA) 31/12/2014, Párrafo [0008]; párrafo [0010]; párrafo [0061]; figura 18.	1-15
A	Abellan, G., et al., GRAPHENE ENHANCES THE MAGNETORESISTANCE OF FENI3 NANOPARTICLES IN HIERARCHICAL FENI3-GRAPHENE NANOCOMPOSITES, Journal of Materials C, 21/03/2016, Vol. 4, Páginas 2252 - 2258, ISSN 2050-7526 (print), <DOI: doi: 10.1039/c5tc04445f>. apartado: "magnetic measurements", figura 1.	1-15
A	Abellan, G., et al., A CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL MULTIVALENT MEMORY MADE FROM FENI3-GRAPHENE NANOCOMPOSITES, Electrochemistry Communications, 07/12/2013, Vol. 39, Páginas 15 - 18, ISSN 1388-2481, <DOI: doi:10.1016/j.elecom.2013.11.026>, figura 3.	1-15

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
22.05.2017

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C22C38/08 (2006.01)

B82Y40/00 (2011.01)

B82Y30/00 (2011.01)

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

C22C, B82Y

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

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, INSPEC, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 22.05.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-15	SI
	Reivindicaciones		NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	1-15	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	EP 2818570 A1 (UNI DE VALENCIA)	31.12.2014

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

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de un material nanocompuesto, el material nanocompuesto y sus usos.

El documento D01, considerado el estado de la técnica más cercano, divulga un material nanocompuesto que comprende una matriz grafitizada de carbono con nanopartículas de FeNi₃ (párrafos [0008] y [0010]). Este material se somete a 1000 ciclos galvanostáticos de carga/descarga a densidades de corriente de +-20A/g (párrafo [0061]. Posteriormente, se le aplica un campo magnético de una intensidad entre 0 y 6000 G (fig.18).

La diferencia entre el procedimiento divulgado en D01 y el recogido en la reivindicación 1 es que en este último la aplicación de los campos eléctricos y magnéticos es simultánea. De este modo se consigue generar una capa de óxido de níquel superior a la que se obtendría en ausencia de campo magnético.

Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en el estado de la técnica, se considera que el procedimiento de la invención recogido en las reivindicaciones 1 a 11 es nuevo e inventivo (Arts. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).

Dado que el procedimiento de la invención produce una capa de óxido de níquel superior a la que se obtendría en ausencia de campo magnético, el material de la invención, según se recoge en la reivindicación 12, así como los electrodos que lo incluyen, reivindicación 13, y sus usos, reivindicaciones 14 y 15, también se consideran nuevos e inventivos (Arts. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).