

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 991 525**

51 Int. Cl.:

C06B 21/00 (2006.01)

C06B 45/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.04.2020** **PCT/EP2020/060267**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.10.2020** **WO20208195**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2020** **E 20717874 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2024** **EP 3953317**

54 Título: **Nuevo material energético compuesto y su procedimiento de fabricación**

30 Prioridad:

09.04.2019 BE 201905228

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

03.12.2024

73 Titular/es:

ECOLE ROYALE MILITAIRE (50.0%)
Avenue de la Renaissance 30
1000 Bruxelles, BE y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE -CNRS (50.0%)

72 Inventor/es:

VAN RIET, ROMUALD, JEAN-PIERRE;
OVIN ANIA, MARIA CONCEPCION;
LEFEBVRE, MICHEL, HENRI, JEAN-MARIE y
LODEWYCKX, PETER, JEAN, JOSEPH

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 991 525 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

Nuevo material energético compuesto y su procedimiento de fabricación

- 5 La presente invención se refiere a un material energético compuesto que comprende al menos un material nanoporoso y al menos un oxidante inorgánico, así como a su uso y su procedimiento de producción.

10 Un material energético es un material o mezcla de materiales que es capaz de liberar energía rápidamente mediante una reacción química. Los materiales energéticos se clasifican generalmente en 3 clases según su aplicación: pólvoras propulsoras, altos explosivos, composiciones pirotécnicas. Los materiales pirotécnicos y las pólvoras propulsoras liberan energía mediante un proceso de deflagración, mientras que los explosivos liberan energía mediante un proceso de detonación.

15 Los materiales energéticos también se agrupan principalmente en dos grupos, dependiendo de su composición.

El primer grupo está formado por materiales energéticos compuestos por una sustancia que comprende por un lado grupos oxidantes y por otro lado grupos combustibles, a escala molecular. Por lo tanto, se trata de materiales energéticos como, por ejemplo, trinitrotolueno, hexógeno (RDX), octógeno (HMX), nitrocelulosa, nitroglicerina.

20 En este primer grupo, hay materiales relativamente antiguos, utilizados desde la Segunda Guerra Mundial y que hoy son objeto de grandes dificultades (como la nitrocelulosa, que presenta problemas de inestabilidad química o los explosivos primarios que contienen plomo, que está en proceso de prohibición por el reglamento REACH). También hay algunas investigaciones actuales encaminadas a reemplazar estos materiales antiguos por materiales con una estructura molecular más compleja. Sin embargo, hoy en día, la producción industrial aún no es relevante porque aún no se ha alcanzado el compromiso entre coste y rendimiento.

25 El segundo grupo está formado por materiales energéticos que comprenden un oxidante y un combustible en forma de mezcla o materiales energéticos compuestos. Un material energético compuesto es una mezcla de sustancias, una de las cuales tiene un carácter principalmente oxidante (el oxidante) y la otra tiene un carácter principalmente combustible.

30 Por ejemplo, el propulsor compuesto es un material energético por excelencia, utilizado como polvo propulsor para cohetes. Este material está compuesto de un oxidante como el perclorato de amonio, de polvo de aluminio en una matriz polimérica que sirve como combustible (p. ej., HTPB: polibutadieno terminado en hidroxilo). El aluminio también se utiliza como combustible.

35 Sin embargo, este propulsor es difícil de formar en los motores y produce humos tóxicos (HCl) al tiempo que presenta un rendimiento limitado en términos de propiedades de combustión. Las partículas allí utilizadas (oxidante y aluminio) son micrométricas y actualmente las investigaciones tienden a reducir el tamaño de estas partículas a escala nanométrica. Estas nanopartículas, si permiten lograr un rendimiento superior, su producción, no obstante, sigue siendo extremadamente costosa y presenta peligros en términos de toxicidad y ecotoxicidad.

40 También encontramos en este segundo grupo, materiales energéticos compuestos que comprenden al menos un oxidante y al menos un material nanoporoso a base de silicio nanoporoso que desempeña la función de combustible.

45 Por los términos material nanoporoso, se entiende un material que comprende poros de tamaño nanométrico, es decir, que presentan un tamaño inferior a 100 nm. En efecto, el término "nanoporoso" para designar un material significa que el material incluye microporos, mesoporos y macroporos con un límite superior de aproximadamente 100 nm. Estos materiales nanoporosos incluyen microporos cuyo tamaño de poro no supera los 2 nm, mesoporos que tienen un tamaño intermedio comprendido entre 2 y 50 nm y macroporos cuyo tamaño de poro es superior a 50 nm. Esta definición está incluida en la nomenclatura de la Unión Internacional de Química Fundamental y Aplicada (IUPAC por Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, véase la obra "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation", compilada por M. Thommes *et al.* IUPAC 2015 Pure Appl. Chem. 2015; 87(9-10):1051-1069.

50 El documento "A decade of porous silicon as nano-explosive material", Monuko du Plessis, páginas 1-17, describe a modo de ejemplo un material energético a base de silicio poroso en forma de una oblea o fina capa que presenta nanoporos en la superficie del silicio poroso. Los nanoporos están rellenos de un oxidante y presentan una proporción molar de oxidante con respecto al silicio que está comprendida entre 0,1 y 0,5.

55 Este documento se refiere a la producción de un destello de luz y un "pop" audible cuando se gotea ácido nítrico concentrado sobre la superficie de una oblea de silicio porosa, producción que no se podría reproducir con gotas de ácido sulfúrico. Según los autores, sólo el silicio poroso anodizado mostró una reacción violenta.

60 Por otro lado, también se hace referencia a la preparación de nanopartículas de silicio con un diámetro comprendido entre 7 y 20 nm, sobre las cuales una gota de ácido nítrico concentrado permitió producir un destello de luz extremadamente brillante que se mantuvo en el tiempo.

Este documento también afirma que se ha informado que se pueden llevar a cabo nanoexplosiones a temperaturas criogénicas sobre silicio poroso en presencia de oxígeno líquido. En efecto, el silicio poroso presenta poros cuya superficie interna está prácticamente recubierta en su totalidad por hidrógeno.

La conclusión según los autores radica en el hecho de que el tipo de oxidante, la morfología y la estructura del silicio poroso determinarán la categoría explosiva del material. Aunque las nanopartículas de silicio presentan una constante de oxidación lineal de primer orden mucho mayor que la del silicio poroso en obleas o finas capas o incluso mucho mayor que la de los materiales energéticos orgánicos, estas nanopartículas presentan, no obstante, numerosas limitaciones tanto en las aplicaciones como en las condiciones necesarias para demostrar su carácter energético.

Este documento se centra en la preparación de silicio poroso preparado mediante una técnica de grabado electroquímico en un electrolito porógeno que comprende ácido fluorhídrico HF y etanol. Esto permite la creación de poros cuya superficie interior se recubre de hidrógeno formando grupos Si-H_x, que serán reemplazados con el tiempo por grupos Si-O_x en presencia de una impregnación de nitrato. La presencia de estos grupos Si-O_x conduce, según este documento, a una inestabilidad del material energético en el tiempo.

Asimismo, el silicio nanoporoso se produce en una fina capa de unos pocos micrómetros y, por tanto, se considera un material bidimensional en el que el oxidante sólo llega a los poros superficiales y no logra penetrar la porosidad profunda del silicio nanoporoso. Además, durante su combustión en presencia del oxidante, tendrá lugar una producción de dióxido de silicio que pasará rápidamente a una fase condensada líquida o sólida, lo que limita aún más sus aplicaciones.

Por otro lado, las aplicaciones prácticas a gran escala parecen comprometidas para este tipo de silicio nanoporoso. En efecto, los procedimientos de síntesis son extremadamente costosos y los materiales resultantes de ellos presentan problemas de toxicidad y problemas medioambientales.

Se conoce también por el documento EP 2 045 230 una composición energética de descomposición controlada que comprende una materia orgánica y una materia porosa que comprende un índice de porosidad al menos igual al 10 %. El material orgánico consiste en un material explosivo o no explosivo, orgánico o mineral y, es decir, por ejemplo, hexógeno, (RDX), octógeno (HMX), hexanitrohexaazaisowurtzitano (CL 20), pentrito (PETN) u oxinitrotriazol (ONTA); perclorato de amonio, perclorato de potasio, perclorato de sodio, nitrato de amonio o de potasio, azida de sodio o potasio, peróxido de bario o un material que pueda ser gasificado, pero no explosivo (polímeros, agentes espumantes, oxalatos...). El material poroso es un micromaterial, meso o macroporoso y puede ser óxido, un metal, un metaloide o un material mineral u orgánico tal como, por ejemplo, nanotubos de carbono. Desgraciadamente, esta composición requiere la adición de un material reductor u oxidante para obtener efectos interesantes en términos de rendimiento.

Asimismo, las aplicaciones de este tipo de composición se limitan a la pirotecnia.

También se conoce por el documento US 6.666.935 un material energético que comprende un producto de policondensación de resorcinol con formaldehído (resina), utilizado como material poroso con un oxidante.

Desgraciadamente, la combustión de este tipo de material es mucho menos energética porque una parte importante del carbono ya está oxidada, limitando así la energía liberada durante la reacción.

En vista de lo anterior, por tanto, existe una necesidad general de disponer de materiales energéticos compuestos que combinen alto rendimiento, seguridad, capacidad de respuesta y polivalencia y que puedan producirse de forma reproducible y en cantidades industriales.

La presente invención tiene como objetivo satisfacer esta necesidad, así como los inconvenientes mencionados anteriormente proporcionando un material energético compuesto que combina rendimiento, seguridad, capacidad de respuesta y polivalencia y que pueden producirse de forma reproducible y sencilla.

Con este fin, la presente invención proporciona un material energético compuesto como se indica al principio, caracterizado por que dicho material nanoporoso es un material carbonoso nanoporoso, dicho material energético compuesto presenta una temperatura de inicio de la descomposición en un termograma obtenido mediante calorimetría diferencial de barrido de menos de 5 °C/minuto en un crisol cerrado (temperatura de principio de pico de DSC) preferentemente de 50 °C a 200 °C, más preferentemente de 100 °C a 150 °C, con respecto a la temperatura de inicio de la descomposición en el termograma DSC del oxidante inorgánico, presentando dicho material energético y presenta al menos un 30 %, preferentemente al menos un 50 %, de manera particularmente preferente al menos un 70 %, incluso más preferentemente al menos un 80 % de la porosidad ocupada por dicho oxidante inorgánico, y como máximo un 90 % de la porosidad, preferentemente como máximo un 95 %, más particularmente como máximo un 97 %, más preferentemente como máximo un 98 %, incluso más preferentemente como máximo un 99,9 % de la porosidad ocupada por dicho oxidante inorgánico, presentando dicho material energético una sensibilidad al impacto de al menos 2 J.

Por material carbonoso nanoporoso según la presente invención, nos referimos a un material carbonoso nanoporoso formado principalmente de carbono, por ejemplo, que comprende al menos un 70 % en peso de carbono con respecto al peso total de dicho material carbonoso nanoporoso, y que comprende una red de poros interconectados en una disposición tridimensional de poros que se extienden a través del volumen de las partículas de material carbonoso nanoporoso. Como se indicó anteriormente, el material carbonoso nanoporoso comprende al menos microporos cuyo tamaño de poro no excede 2 nm o mesoporos que tienen un tamaño intermedio comprendido entre 2 y 50 nm o tanto microporos como mesoporos y opcionalmente macroporos cuyo tamaño de poro es superior a 50 nm. Un material carbonoso nanoporoso de este tipo se diferencia de los nanotubos de carbono en que los nanotubos de carbono no presentan poros en una disposición tridimensional, pero, por el contrario, la porosidad es unidimensional, lo que elimina cualquier propiedad mecánica tridimensional del material. El material carbonoso nanoporoso según la presente invención presenta por tanto una matriz continua provista de dicha porosidad tridimensional desordenada u ordenada, a diferencia de un aglomerado de nanotubos de carbono que se forma a partir de un conjunto de nanotubos en el que no se encuentra una matriz continua.

Normalmente, dicha porosidad tridimensional es observable mediante técnicas convencionales bien conocidas por el especialista en la materia, tales como por ejemplo porosimetría de mercurio o porosimetría de adsorción de gas (habitualmente, nitrógeno o argón a temperatura criogénica).

Por la temperatura de inicio de la descomposición, se entiende la temperatura al inicio del pico de descomposición en un termograma obtenido mediante calorimetría diferencial de barrido inferior a 5 °C/minuto en un crisol cerrado.

Por lo tanto, se reveló de manera sorprendente que era posible producir, a partir de un material carbonoso nanoporoso, un material energético de bajo coste, a escala industrial que no presenta toxicidad ni ecotoxicidad al tiempo que permite mantener una muy buena relación entre el rendimiento y la sensibilidad del material energético compuesto según la presente invención.

En efecto, el material energético según la presente invención presenta una capacidad de adsorción notablemente alta del oxidante seguida de un relleno de los diferentes tipos de poros de la porosidad total que permite alcanzar una proporción significativa del oxidante con respecto al combustible, también debido a interacciones intermoleculares entre el material carbonoso nanoporoso y el oxidante inorgánico. El material carbonoso nanoporoso, por la diferencia de temperatura de inicio de la descomposición entre el material energético compuesto y el oxidante puro permite obtener el rendimiento de un material energético compuesto a escala nanométrica sin presentar los inconvenientes de la nanométrica. En efecto, este material no incluye nanopartículas libres.

De acuerdo con la presente invención, como se indicó anteriormente, al menos un 30 %, preferentemente al menos un 50 %, de manera particularmente preferente al menos un 70 %, aún más preferentemente al menos un 80 % de la porosidad del material energético está ocupada por dicho oxidante inorgánico, y como máximo un 90 % de la porosidad, preferentemente como máximo un 95 %, más particularmente como máximo un 97 %, más preferentemente como máximo un 98 %, aún más preferentemente, como máximo un 99,9 % de la porosidad del material energético está ocupada por dicho oxidante inorgánico. El % de la porosidad ocupada por dicho oxidante inorgánico se puede medir de dos formas.

Según un primer método, se mide la porosidad (volumen poroso) (P_c) del material carbonoso nanoporoso antes de la impregnación con dicho oxidante inorgánico y la porosidad del material energético (volumen poroso por unidad de masa de carbono nanoporoso (P_{me})). A continuación, se resta P_{me} a P_c para obtener el volumen poroso ocupado por el oxidante inorgánico y se relaciona este volumen poroso con el volumen poroso inicial según la fórmula:

$$\frac{P_c - P_{me}}{P_c}$$

La porosidad P_c del material carbonoso nanoporoso es la suma del volumen poroso de los microporos V_{mc} C y el volumen poroso de los mesoporos V_{ms} C.

El volumen poroso de los microporos V_{mc} C del material carbonoso nanoporoso se calcula aplicando el modelo de Dubinin-Radushkevitch aplicado a las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77,4 K.

El volumen poroso de los microporos V_{mc} C del material carbonoso nanoporoso también se puede calcular basándose en la distribución de tamaños de poro modelada por 2D-NLDFT-HS (del inglés *2D-non-linear DFT-HS*: DFT-HS no lineal 2D) o QSDFT (del inglés *quench-state DFT*: DFT en estado de enfriamiento) aplicado a las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77,4 K.

El volumen poroso de los mesoporos V_{ms} C del material carbonoso nanoporoso se calcula en función de la distribución del tamaño de poro modelada por 2D-NLDFT-HS (DFT-HS no lineal 2D) o QSDFT (DFT en estado de enfriamiento) aplicado a isothermas de adsorción de nitrógeno a 77,4 K.

La porosidad P_{me} del material energético (volumen poroso por unidad de masa de carbono nanoporoso) es la suma

del volumen poroso de los microporos V_{mc} ME y el volumen poroso de los mesoporos V_{ms} ME (ambos por unidad de masa de carbono nanoporoso).

El volumen poroso de los microporos V_{mc} ME del material energético se calcula aplicando el modelo de Dubinin-Radushkevitch aplicado a las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77,4 K.

El volumen poroso de los microporos V_{mc} ME del material carbonoso nanoporoso también se puede calcular en función de la distribución del tamaño de poro modelada por 2D-NLDFT-HS (2D-DFT-HS no lineal) o QSDFT (DFT en estado de enfriamiento) aplicado a las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77,4 K.

El volumen poroso de los mesoporos V_{ms} ME del material energético se calcula en función de la distribución del tamaño de poro modelada por 2D-NLDFT-HS (DFT-HS no lineal 2D) o QSDFT (DFT en estado de enfriamiento) aplicado a las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77,4 K.

Según un segundo método, se mide la porosidad (volumen poroso) del material energético (P_{me}) así como la porosidad del material energético ($P_{me} L$) después de una serie de 3 lixivaciones consecutivas en agua o en un disolvente de dicho oxidante inorgánico durante 24 horas a una temperatura de 75 °C en un recinto cerrado. Cada lixiviación se realiza con un volumen mínimo de disolvente igual a 1 dm³ de disolvente por g de material energético. El nombre de lixiviación puede aumentarse si el disolvente después de la lixiviación todavía contiene trazas detectables del oxidante inorgánico. Estas trazas pueden cuantificarse mediante análisis elemental o mediante una técnica espectrométrica adecuada. A continuación, se resta P_{me} a $P_{me} L$ para obtener el volumen poroso ocupado por el oxidante inorgánico y se relaciona este volumen poroso con el volumen poroso inicial según la fórmula:

$$\frac{P_{me}L - P_{me}}{P_{me}L}$$

La porosidad P_{me} se calcula como en el primer método indicado anteriormente.

La porosidad del material energético (volumen poroso por unidad de masa de carbono nanoporoso) después de la lixiviación $P_{me} L$ es la suma del volumen poroso de los microporos V_{mc} MEL y del volumen poroso de los mesoporos V_{ms} MEL (ambos por unidad de masa de carbono nanoporoso).

El volumen poroso de los microporos V_{mc} MEL del material energético lixiviado se calcula aplicando el modelo de Dubinin-Radushkevitch aplicado a isothermas de adsorción de nitrógeno a 77,4 K.

El volumen poroso de los microporos V_{mc} MEL del material carbonoso nanoporoso también se puede calcular en función de la distribución del tamaño de poro modelada por 2D-NLDFT-HS (2D-DFT-HS no lineal) o QSDFT (DFT en estado de enfriamiento) aplicado a las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77,4 K.

El volumen poroso de los mesoporos V_{ms} MEL del material energético lixiviado se calcula en función de la distribución del tamaño de poro modelada por 2D-NLDFT-HS (DFT-HS no lineal 2D) o QSDFT (DFT en estado de enfriamiento) aplicado a las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77,4 K.

De hecho, según la presente invención, mediante la temperatura de iniciación se ha demostrado que el material energético según la invención se descompone muy rápidamente y muy violentamente cuando se calienta a presión atmosférica. El material energético detona o provoca una deflagración muy rápida. La violencia de la reacción es notable y cercana a la observada para materiales extremadamente reactivos como las azidas de plomo. Asimismo, en comparación con mezclas físicas que contienen las mismas proporciones y las mismas naturalezas de material carbonoso nanoporoso y oxidante inorgánico que el material energético según la presente invención, la violencia de la reacción de la mezcla física es significativamente más débil porque la reacción de descomposición de la materia se limita a la escala micrométrica. Sin tener todavía la certeza, se cree que esto se debe a que la reactividad es alta en poros pequeños inferiores a 1 nm. Cuando se produce la descomposición en estos pequeños poros, el calor se transfiere al material que rodea los poros pequeños e inicia la reacción de descomposición en los poros más grandes. En efecto, la escala de combustible/oxidante es tres órdenes de magnitud menor en el material energético según la invención en comparación con la mezcla física antes mencionada (en particular <1 nm en comparación con 1 a 100 µm). De hecho, se piensa que es esta escala nanométrica, comparable a la de las moléculas energéticas, lo que confiere la reactividad observada.

Durante su combustión, el material energético compuesto, debido a su naturaleza carbonosa, producirá productos gaseosos que permanecerán en estado gaseoso, lo que permite su uso en diferentes clases de materiales energéticos como los explosivos de alta potencia, las pólvoras propulsoras y las composiciones pirotécnicas. Asimismo, la estructura del material carbonoso nanoporoso que presenta enlaces fuertes carbono-carbono permite conferir excelentes propiedades mecánicas, una buena sensibilidad al impacto que es de al menos 2 J y una buena estabilidad térmica del material energético compuesto cuyo carácter explosivo está controlado, reforzando la seguridad de los usuarios y manipuladores sin perjudicar por ello las prestaciones energéticas del material compuesto según la invención.

Se ha de saber que la sensibilidad mínima al impacto requerida para ser transportada es de 2 J (Libro Naranja de Naciones Unidas).

Preferentemente, la energía de descomposición del material energético compuesto según la presente invención es de al menos 2000 J/g. La energía de descomposición en el sentido de la presente invención es la integral del pico de descomposición en un termograma obtenido mediante calorimetría diferencial de barrido realizada en un crisol cerrado. La energía de descomposición del material energético compuesto de al menos 2000 J/g, el rendimiento energético es significativamente mejor que el rendimiento energético de los materiales energéticos compuestos existentes.

A diferencia del silicio nanoporoso sintetizado en forma de finas capas de unos pocos micrómetros, el carbono nanoporoso es un material tridimensional polivalente que se utiliza como medio de separación desde hace mucho tiempo. Este material ha sido estudiado y descrito extensamente en la literatura.

El carbono nanoporoso se produce hoy en día a escala industrial en forma de polvo, granos o monolitos. Además, promueve la estabilidad térmica de las composiciones energéticas y su sensibilidad, como se indicó anteriormente. El carbono nanoporoso presenta propiedades de textura y una química de superficie que pueden modificarse fácilmente según sea necesario y de manera controlada, proporcionando así nanomateriales energéticos que son relativamente insensibles pero que presentan un alto rendimiento como polvo altamente explosivo o propulsor.

Los materiales carbonosos nanoporosos están caracterizados, en efecto, por una red nanoporosa tridimensional que permite combinar propiedades de resistencia mecánica con la presencia de un gran volumen de microporos y mesoporos en el material carbonoso nanoporoso. Las propiedades mecánicas son el resultado de los enlaces carbono-carbono que proporcionan una alta resistencia al material. Asimismo, la superficie de los materiales carbonosos nanoporosos es estable, no se oxida. Por ello, es capaz de desempeñar plenamente su papel como combustible, a diferencia del silicio o del aluminio, por ejemplo, cuya superficie se oxida al contacto con el aire y sobre los cuales se forma una capa de óxido nativo.

El material energético compuesto según la presente invención presenta por tanto propiedades mecánicas de alta resistencia al tiempo que tiene una cantidad significativa de oxidante presente principalmente en el gran volumen de microporos y mesoporos, por un lado, confiriendo el rendimiento al material energético, pero también polivalencia, garantizando al mismo tiempo la seguridad requerida.

Ventajosamente, el material energético compuesto según la presente invención presenta una densidad aparente superior o igual a 1,0 g/cm³, preferentemente superior o igual a 1,25 g/cm³, más preferentemente superior a 1,35 g/cm³ e incluso más preferentemente superior a 1,5 g/cm³. La alta densidad aparente está relacionada con un mejor rendimiento en aplicaciones como polvos propulsores, altos explosivos. Una densidad aparente elevada permite aumentar la densidad energética del material energético compuesto.

En una forma de realización ventajosa, el material energético compuesto presenta un volumen microporoso de poros que tiene un diámetro inferior a 2 nm comprendido entre 0,01 cm³/g y 1,0 cm³/g, calculado aplicando el modelo de Dubinin-Radushkevitch aplicado a isotermas de adsorción de nitrógeno a 77,4 K.

También ventajosamente, el material energético compuesto según la invención presenta un volumen mesoporoso de poros con un diámetro comprendido entre 2 nm y 50 nm comprendido entre 0,05 cm³/g y 3,0 cm³/g, calculado sobre la base de la distribución del tamaño de poros modelada por 2D-NLDFT-HS (DFT HS no lineal 2D) o QSDFT (DFT en estado de enfriamiento) aplicado a las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77,4 K.

En una forma de realización particular, el material energético compuesto según la invención comprende un material carbonoso nanoporoso que es granular y que presenta un D₉₀ superior o igual a 160 micrómetros y un D₁₀ superior o igual a 900 micrómetros.

Ventajosamente, el material energético compuesto según la invención se presenta en forma de polvo. De manera aún más ventajosa, el tamaño de partícula del polvo está comprendido entre 25 µm y 50 µm.

En otra forma de realización, el material energético compuesto según la invención se presenta en forma de monolito. Es interesante poder utilizar el material energético compuesto según la invención en diferentes formas. En efecto, esto permite modificar la textura o la química de superficie de dicho material energético compuesto en función del objetivo deseado.

Ventajosamente, el material energético compuesto según la invención comprende el oxidante inorgánico elegido entre el grupo de las sales de fórmula general X_aZ_bO_c en donde a y b son números enteros comprendidos entre 0 y 5, y donde c representa un número entero comprendido entre 1 y 8, donde X representa un contraanión elegido de entre Na, K, NH₄, Li, H, Ca, Mg, Al o Fe, así como sus combinaciones, donde Z representa Mn, Cl, N, S, I, P y O que representa al oxígeno.

Otras realizaciones del material energético compuesto según la invención se indican en las reivindicaciones adjuntas.

La invención también se refiere a una formulación energética que comprende el material energético compuesto según la presente invención.

5 En otro modo de realización, la formulación energética comprende además al menos un aditivo convencional tal como un plastificante, energético o no, un material moldeador, un estabilizante, un oxidante, igual o diferente, un agente anti-brillo o grafito.

10 Otras realizaciones de la formulación energética según la invención se indican en las reivindicaciones adjuntas.

La invención también se refiere al uso del material energético compuesto según la presente invención para la fabricación de una formulación energética.

15 Otras formas de uso del material energético compuesto según la presente invención se indican en las reivindicaciones adjuntas.

La invención también se refiere a un procedimiento para la producción de un material energético compuesto.

20 Se conocen procedimientos para la producción de materiales energéticos compuestos. Uno de estos procedimientos se indica en el apartado dedicado a las tecnologías existentes en el documento "A decade of porous silicon as nano-explosive material", Monuko du Plessis, páginas 1-17.

25 Allí se indica que se podría producir un material energético compuesto a partir de silicio nanoporoso cortado en obleas depositando gota a gota un oxidante sobre la superficie del silicio nanoporoso. La solución que contiene el oxidante se absorbe en los poros por capilaridad. Cuando las dos primeras gotas vertidas se hayan secado (parecen secas visualmente), se realiza una deposición de dos nuevas gotas. Sin embargo, tal procedimiento requiere un tiempo de espera entre cada deposición de dos gotas y no permite la impregnación total de la oblea de silicio porosa sino sólo de la superficie expuesta.

30 Otro procedimiento consiste en depositar repetidamente un oxidante sobre la superficie de la oblea de silicio porosa.

Desgraciadamente, en los dos procedimientos indicados anteriormente, la forma de producir el material energético sigue siendo bastante laboriosa y difícil de prever a escala industrial. Las restricciones son muy significativas sin ninguna garantía de lograr un producto relativamente estable, pero eficiente.

35 La presente invención se refiere más particularmente a un procedimiento para producir un material energético compuesto que comprende las siguientes etapas:

- 40 a) inmersión de dicho al menos material nanoporoso por dicho al menos un oxidante presente en un fluido;
- b) impregnación de dicho al menos un material nanoporoso con dicho al menos un oxidante presente en un fluido;
- c) obtención de un material energético compuesto.

45 Este procedimiento también se describe en el documento "A decade of porous silicon as nano-explosive material", Monuko du Plessis, páginas 1-1 en las que el silicio nanoporoso se sumerge en un oxidante para producir un material energético compuesto.

50 Si bien este procedimiento describe una producción simplificada por inmersión total de la oblea nanoporosa de silicio para una mayor impregnación con el oxidante que la conseguida en los procedimientos previamente descritos, dicha impregnación en realidad sólo se produce en los poros presentes en la superficie o cerca de la superficie del silicio poroso.

Desgraciadamente, el material nanoporoso utilizado es silicio nanoporoso, cuya preparación es delicada y costosa. Depende de una técnica de ataque poco controlable que puede provocar rápidamente la inestabilidad del silicio.

55 Por consiguiente, el material energético compuesto obtenido mediante este procedimiento anterior es difícil de manipular y el procedimiento de fabricación es relativamente restrictivo de implementar, entre otras, debido a la afinidad del silicio nanoporoso por los compuestos orgánicos y a la hidrofobicidad de su superficie, que requieren etapas de producción relativamente agresivas.

60 El fluido utilizado es siempre una solución y como la superficie del silicio poroso es hidrófoba, el agua no se utiliza como disolvente en la solución sino, por el contrario, el disolvente de la solución de inmersión es etanol, metanol, acetona o CS₂. Estos compuestos son más caros, volátiles y a veces tóxicos. Dado que la mayoría de las sales son más solubles en agua que en sustancias como el etanol, el metanol, la acetona o el CS₂, esto significa que cuando se utilizan con dichas sustancias, la cantidad de oxidante disuelto y por tanto accesible para la impregnación es menor que si el oxidante se disuelve en agua. Asimismo, esto limita la elección de oxidantes que pueden usarse.

Además, según este documento anterior, la impregnación se lleva a cabo en condiciones estrictas. Se realiza al vacío complicando las interacciones, así como la producción a escala industrial.

5 Asimismo, según este documento, cuando se obtiene el material energético, parte del oxidante exuda de los poros del silicio nanoporoso. Esto confirma la inestabilidad del silicio nanoporoso, que se sabe que tiene una afinidad muy fuerte por el hidrógeno con el que se unen los átomos de silicio. El documento EP 2 138 180 también describe una impregnación de silicio nanoporoso con un oxidante para fabricar nanobombas terapéuticas.

10 También se conocen por el documento US 2003/097953 procedimientos de producción de materiales energéticos para la fabricación de airbags a base de oxidante inorgánico y de carbón activado y de etanol en presencia de un detector de radicales a base de cloro. El etanol se utiliza como agente dispersante de partículas en polvo de carbón activado, de oxidante inorgánico y de detector de radicales de cloro para la fabricación de una mezcla homogénea sin impregnación.

15 También se conoce por el documento GB 500 934 un procedimiento para producir explosivos utilizando un transportador poroso tal como ésteres de celulosa, celulosas regeneradas, o éteres, y explosivos líquidos a base de nitroglicerina que se ponen en competencia con un oxidante inorgánico para permitir su absorción.

20 Por último, se conoce por el documento US 6.666.935 material energético en forma de xerogeles.

La presente invención proporciona un procedimiento para producir un material energético compuesto que comprende las etapas anteriores caracterizado por que dicho material nanoporoso es un material carbonoso nanoporoso; y por que dicha etapa de impregnación comprende una adsorción de dicho al menos un oxidante en los microporos, mesoporos y macroporos formando un núcleo a una temperatura comprendida entre 0 y 50 °C, preferentemente entre 25 15 y 30 °C, preferentemente entre 18 y 28 °C, más preferentemente entre 20 y 26 °C, estando seguida dicha adsorción del relleno de los microporos, mesoporos y macroporos libres por dicho oxidante.

En el procedimiento según la invención, la producción del material energético es sencilla de implementar, no requiriendo una etapa de vacío ni una reducción drástica de la temperatura. En efecto, el material carbonoso nanoporoso presenta suficiente afinidad por el oxidante con respecto a las moléculas presentes en el aire ambiente para no requerir etapas restrictivas de competencia con el oxidante. Además, el material carbonoso nanoporoso presenta una estructura de poros tridimensional que, incluso a temperatura ambiente proporciona estabilidad mecánica al material energético así producido.

35 La etapa de impregnación del procedimiento según la presente invención se lleva a cabo preferentemente en varias etapas. Se realiza una primera impregnación del oxidante inorgánico en los nanoporos del material carbonoso nanoporoso, permitiendo obtener una fase sólida en los poros más pequeños que formará el núcleo. A continuación, se realiza una segunda impregnación o una serie de impregnaciones posteriores durante 1 hora a 10 días del oxidante inorgánico permitiendo el enriquecimiento del material energético con oxidante inorgánico. La(s) impregnación(es) pueden ir seguidas de un secado. La solución de oxidante inorgánico utilizada es preferentemente una solución acuosa saturada, previamente filtrada.

45 En vista de estos elementos, sorprendentemente se demostró que era posible utilizar un material carbonoso nanoporoso ampliamente disponible en el mercado y de fácil fabricación, que es fácilmente manipulable sin requerir condiciones restrictivas para la producción de material energético proporcionando el combustible necesario para el material energético y capaz de contener por adsorción suficiente oxidante para darle el rendimiento como material energético, la polivalencia (el material energético presenta rendimientos explosivos, pero también rendimientos de propulsión), pero también una seguridad y simplicidad de producción.

50 Asimismo, aunque el material carbonoso nanoporoso es hidrófobo como el silicio nanoporoso, es aún más sorprendente, cuando el fluido es un fluido polar, hidrófilo, como un disolvente a base de agua, para obtener la adsorción del oxidante en los microporos, mesoporos y macroporos, es decir, los nanoporos incluso presentes en profundidad, de dicho material carbonoso nanoporoso. Ventajosamente, el material carbonoso nanoporoso es un material carbonoso nanoporoso en forma de partículas carbonosas nanoporosas.

Ventajosamente, el material energético según la presente invención contiene una relación entre la fracción atómica de oxígeno libre del oxidante con respecto al carbono contenido en el material carbonoso nanoporoso comprendida entre 0,5 y 2,5, preferentemente comprendida entre 1 y 2,2 y más preferentemente alrededor de 2.

60 En un modo de realización preferido, el contenido mínimo de carbono de dicho material carbonoso nanoporoso comprendido en el material energético compuesto según la presente invención, es superior al 70 % en peso de carbono, preferentemente superior al 80 % en peso de carbono, más particularmente superior al 90 % en peso de carbono con respecto al peso total de dicho material carbonoso nanoporoso.

65 Ventajosamente, el fluido en el procedimiento según la presente invención es una fase líquida que comprende dicho

oxidante inorgánico en un disolvente, por ejemplo, un disolvente polar tal como agua, dimetilsulfóxido (DMSO) o acetona.

5 Ventajosamente, dicha fase líquida del fluido en el procedimiento según la presente invención, es una solución o suspensión coloidal saturada de dicho oxidante inorgánico.

De manera igualmente ventajosa, el relleno de microporos, mesoporos y macroporos libres en el procedimiento según la presente invención se lleva a cabo mediante una evaporación, filtración, vaporización, extracción, liofilización, criodesecación o su combinación.

10 Preferentemente, antes de obtener el material energético compuesto, una etapa de enjuague con un disolvente de lavado y una eliminación del disolvente de lavado, posiblemente cargado con exceso de oxidante inorgánico por evaporación, filtración, vaporización, extracción, liofilización, criodesecación, secado o su combinación.

15 En otra realización igualmente ventajosa, el procedimiento según la presente invención, el material carbonoso nanoporoso se sumerge en dicho fluido con agitación.

Ventajosamente, dicho período de tiempo predeterminado del procedimiento según la presente invención está comprendido entre 10 minutos y 10 días, preferentemente entre 1 hora y 8 días, más particularmente entre 4 y 7 días, aún más particularmente entre 6 horas y 6 días.

25 Ventajosamente, dicho oxidante inorgánico en el procedimiento según la presente invención se elige del grupo de sales de fórmula general $X_aZ_bO_c$ en donde a y b son números enteros comprendidos entre 0 y 5, y donde c representa un número entero comprendido entre 1 y 8, donde X representa un contraanión elegido de entre Na, K, NH_4 , Li, H, Ca, Mg, Al o Fe así como sus combinaciones, donde Z representa Mn, Cl, N, S, P, I y O que representa al oxígeno.

30 Preferentemente, el procedimiento según la presente invención comprende dicho material carbonoso nanoporoso que presenta un volumen microporoso de poros que tiene un diámetro inferior a 2 nm comprendido entre $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$, calculado aplicando el modelo de Dubinin-Radushkevitch aplicado a isothermas de adsorción de nitrógeno a 77,4 K.

35 Ventajosamente, el procedimiento según la presente invención comprende dichas partículas carbonosas nanoporosas que presentan un volumen mesoporoso de poros que tiene un diámetro comprendido entre 2 nm y 50 nm comprendido entre $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $3,0 \text{ cm}^3/\text{g}$, calculado sobre la base de la distribución del tamaño de poro modelada por 2D-NLDFT-HS (DFT no lineal) o QSDFT (DFT en estado de enfriamiento) aplicado a las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77,4 K.

40 En un modo de realización preferido, el procedimiento según la presente invención comprende dicho material carbonoso nanoporoso en forma granular que presenta un D_{90} superior o igual a 160 micrómetros y un D_{10} superior o igual a 900 micrómetros.

La notación D_x representa un diámetro, expresado en μm , con respecto al cual X % de las partículas o granos medidos son más pequeños.

45 En una forma de realización preferida, el procedimiento según la presente invención, comprende dicho material carbonoso nanoporoso que está en forma de polvo.

50 En una forma de realización preferida, el procedimiento según la presente invención, comprende dicho material carbonoso nanoporoso que tiene forma de monolito.

Ventajosamente, el procedimiento según la presente invención comprende dicho material energético compuesto recuperado que presenta una densidad aparente superior o igual a $1,0 \text{ g/cm}^3$, preferentemente superior o igual a $1,25 \text{ g/cm}^3$, más preferentemente superior a $1,35 \text{ g/cm}^3$ e incluso más preferentemente superior a $1,5 \text{ g/cm}^3$.

55 Otras realizaciones del procedimiento según la invención se indican en las reivindicaciones adjuntas.

Otras características, detalles y ventajas de la invención surgirán de la descripción dada a continuación, a modo no limitativo y con referencia a los dibujos y a los ejemplos.

60 En los dibujos, la figura 1 es un gráfico que ilustra las isothermas de adsorción de nitrógeno (volumen microporoso poroso adsorbido con respecto a la presión relativa) del material carbonoso nanoporoso C-Granular (GAC), disponible en la empresa Cabot Norit calculado mediante isothermas de adsorción de nitrógeno de alta resolución a 77,4 K.

65 La figura 2 es un gráfico que ilustra la distribución del tamaño de los poros (distribución del volumen de los microporos frente a la anchura de los poros) del material carbonoso nanoporoso C-Granular (GAC), disponible en

la empresa Cabot Norit calculada a partir de isothermas de adsorción de nitrógeno de alta resolución a 77,4 K.

La figura 3 es una tabla que muestra la superficie específica BET, el volumen microporoso y el volumen mesoporoso del material carbonoso nanoporoso C-Granular (GAC), disponible en la empresa Cabot Norit calculados a partir de isothermas de adsorción de nitrógeno de alta resolución a 77,4 K.

La figura 4 es un gráfico que ilustra las isothermas de adsorción de nitrógeno (volumen microporoso poroso adsorbido con respecto a la presión relativa) del material carbonoso nanoporoso F5001 disponible en la empresa Blücher calculadas a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno a alta resolución a 77,4 K.

La figura 5 es un gráfico que ilustra la distribución del tamaño de los poros (distribución del volumen de los microporos con respecto a la anchura de los poros) del material carbonoso nanoporoso F5001 disponible en la empresa Blücher, calculada a partir de isothermas de adsorción de nitrógeno de alta resolución a 77,4 K.

La figura 6 es una tabla que muestra la superficie específica BET, el volumen microporoso y el volumen mesoporoso del material carbonoso nanoporoso F5001 disponible en la empresa Blücher se calcularon a partir de isothermas de adsorción de nitrógeno de alta resolución.

La figura 7 es un gráfico de la capacidad de adsorción en equilibrio de diferentes oxidantes (NH_4ClO_4 , NH_4NO_3 , KNO_3 , NaNO_3 , KClO_4 , NaClO_4) por el material carbonoso nanoporoso C-Granular (GAC), disponible en la empresa Cabot Norit y el material carbonoso nanoporoso F5001 disponible en la empresa Blücher.

La figura 8 es un gráfico que ilustra las curvas DSC (flujo de calor con respecto a la temperatura) del material carbonoso nanoporoso C-Granular (GAC) disponible en la empresa Cabot Norit, del oxidante NaClO_4 y un material energético según la invención (material carbonoso nanoporoso C-Granular (GAC) disponible en la empresa Cabot Norit cargado con el oxidante NaClO_4).

La figura 9 es el resultado de un análisis DRX (difracción de rayos X) del material carbonoso nanoporoso C-Granular (CC) y del material F5001 (FC) como referencia, de los materiales según los Ejemplos 9, 10 y los ejemplos comparativos 1 y 2.

La figura 10 ilustra las isothermas de adsorción de nitrógeno (volumen microporoso poroso adsorbido con respecto a la presión relativa) del material carbonoso nanoporoso C-Granular (CC) y del material F5001 (FC) como referencia, de los materiales según los Ejemplos 9, 10 y los ejemplos comparativos 1 y 2 calculadas mediante isothermas de adsorción de nitrógeno de alta resolución a 77,4 K.

La figura 11 es una tabla que muestra la superficie específica BET, el volumen microporoso y el volumen mesoporoso del material carbonoso nanoporoso C-Granular (CC) y del material F5001 (FC) como referencia, de los materiales según los Ejemplos 9, 10 y los ejemplos comparativos 1 y 2.

La figura 12 es una tabla que muestra la modificación en el tamaño de poro promedio (W) evaluada a partir de las distribuciones de tamaño de poro obtenidas usando el modelo 2D-NLDFT-HS del material carbonoso nanoporoso C-Granular (CC) y del material F5001 (FC) como referencia, de los materiales según los Ejemplos 9, 10 y los ejemplos comparativos 1 y 2.

Ejemplos.-

Ejemplo 1: Caracterización de la estructura porosa del material carbonoso nanoporoso C-Granular (GAC) disponible en la empresa Cabot Norit, en lo sucesivo denominado C-Granular.

Se eligió y estudió un material carbonoso nanoporoso comercial, el C-Granular que presenta un gran volumen de microporos y mesoporos. Primero, se trituró el C-Granular y a continuación se tamizó para tomar solo partículas cuyo tamaño de partícula esté comprendido entre 500 y 630 μm .

La estructura de los poros se caracterizó por isothermas de adsorción de nitrógeno de alta resolución a 77,4 K para el C-Granular. El material carbonoso nanoporoso C-Granular fue previamente desgasificado a 120 °C durante 17 horas al vacío a una presión de 10^{-5} - 10^{-6} Torr. En primer lugar, como se puede ver en la figura 1, la adsorción de nitrógeno en la superficie del C-Granular se midió hasta que se formó un equilibrio entre la presión del nitrógeno y la cantidad de nitrógeno absorbido por el C-Granular.

A continuación, se midió la distribución de los poros. Como se ilustra en la figura 2, la distribución de poros está entre 0,5 y 35 con muy pocos poros con un diámetro superior a 20 nm.

Se midieron las principales propiedades de textura y de química de superficie del C-Granular, que se ilustran en la figura 3: el área de superficie específica (S_{BET}) que es de 1143 m^2/g , el volumen microporoso (V_{DR}) que es de 0,38 cm^3/g y el volumen mesoporoso que es de 0,54 cm^3/g .

Ejemplo 2: Caracterización de la estructura porosa del material carbonoso nanoporoso F5001 disponible en la empresa Blücher, en lo sucesivo denominado F5001.

- 5 Se eligió y seleccionó un material carbonoso nanoporoso comercial, el F5001 que presenta un gran volumen de microporos y de mesoporos. El F5001 se utilizó directamente tal como se suministra.

10 La estructura de los poros se caracterizó por isotermas de adsorción de nitrógeno de alta resolución a 77,4 K para el F5001. El material carbonoso nanoporoso F5001 se desgasificó previamente a 120 °C durante 17 horas al vacío a una presión de 10^{-5} - 10^{-6} Torr. En primer lugar, como se puede ver en la figura 4, se midió la adsorción de nitrógeno en la superficie del material carbonoso nanoporoso hasta que se formó un equilibrio entre la presión del nitrógeno y la cantidad de nitrógeno absorbido por el F5001.

15 A continuación, se midió la distribución de los poros. Como se ilustra en la figura 5, la distribución de poros está entre 0,5 y 0,35, siempre con presencia de poros con un diámetro superior a 20 nm.

20 A continuación, se midieron las principales propiedades de textura y de química de superficie de F5001 que se ilustran en la Figura 6: el área de superficie específica (S_{BET}) que es de 2606 m²/g, el volumen microporoso (V_{DR}) que es de 0,85 cm³/g y el volumen mesoporoso que es de 1,83 cm³/g.

Ejemplo 3: Capacidades de adsorción en equilibrio en fase líquida del C-Granular o del F5001 por NH₄ClO₄.

25 En primer lugar, se desgasificaron dos muestras de C-Granular y de F5001 a 120 °C durante 17 horas al vacío (10^{-2} Torr). A continuación, se prepararon dos soluciones acuosas que contenían NH₄ClO₄. La primera solución acuosa es una solución saturada de NH₄ClO₄ a 20 °C, la segunda solución es una dilución 1:10 de la solución saturada de NH₄ClO₄ a 20 °C.

- C-Granular

30 Se sumergió una primera muestra de 250 ± 10 mg de C-Granular en 20 ± 1 ml de dicha solución saturada de NH₄ClO₄ para permitir la estabilización con agitación durante 6 días a temperatura ambiente (20 ± 1 °C). El mismo procedimiento de inmersión se realizó con 250 ± 10 mg de C-Granular por segunda vez con dicha dilución 1:10 de la solución saturada de NH₄ClO₄.

35 Como se ilustra en la figura 7, la molalidad de dicha solución saturada de NH₄ClO₄ es de 1,79 mol/kg, la molalidad de dicha dilución 1:10 de la solución saturada de NH₄ClO₄ es de 0,18 mol/kg.

40 Las capacidades de adsorción en equilibrio se midieron comparando la concentración de NH₄ClO₄ de la solución acuosa antes y después del contacto con el C-Granular. Se realizó este experimento por duplicado. Se midieron las concentraciones de NH₄ClO₄ de la solución acuosa antes y después del contacto con el C-Granular gravimétricamente, tomando una muestra de la solución, evaporando cuidadosamente el agua contenida en esta muestra hasta alcanzar una masa constante y pesando la masa de sal residual. A continuación, se calculó la fracción de masa de sal en la muestra tomada.

45 - F5001

50 Se sumergió una primera muestra de 250 ± 10 mg de F5001 en 20 ± 1 ml de dicha solución saturada de NH₄ClO₄ para permitir la estabilización con agitación durante 6 días a temperatura ambiente (20 ± 1 °C). El mismo procedimiento de inmersión se realizó con 250 ± 10 mg de F5001 por segunda vez con dicha dilución 1:10 de la solución saturada de NH₄ClO₄.

Como se ilustra en la figura 7, la molalidad de dicha solución saturada de NH₄ClO₄ es de 1,79 mol/kg, la molalidad de dicha dilución 1:10 de la solución saturada de NH₄ClO₄ es de 0,18 mol/kg.

55 A continuación, se midieron las capacidades de adsorción en equilibrio comparando la concentración de NH₄ClO₄ de la solución acuosa antes y después del contacto con el F5001. Este experimento se llevó a cabo por duplicado. Se midieron las concentraciones de NH₄ClO₄ de la solución acuosa antes y después del contacto con el C-Granular gravimétricamente, tomando una muestra de la solución, evaporando cuidadosamente el agua contenida en esta muestra hasta alcanzar una masa constante y pesando la masa de sal residual. A continuación, se calculó la fracción de masa de sal en la muestra tomada.

60 Los resultados relativos al NH₄ClO₄ de la figura 7 muestran que los dos materiales carbonosos nanoporosos C-Granular y F5001, que tienen propiedades de textura y una química de superficie diferentes, presentan diferentes capacidades de adsorción en equilibrio con una adsorción significativa para F5001 y no dependen de las propiedades de textura ni de la química de superficie.

65

Ejemplo 4: Capacidades de adsorción en equilibrio en fase líquida del C-Granular o del F5001 por NH_4NO_3 .

En primer lugar, se desgasificaron tres muestras de C-Granular y de F5001 a 120°C durante 17 horas al vacío (10^{-2} Torr). A continuación, se prepararon tres soluciones acuosas que comprendían NH_4NO_3 . La primera solución acuosa es una solución saturada de NH_4NO_3 a 20°C , la segunda solución es una dilución 1:10 de la solución saturada de NH_4NO_3 a 20°C y la tercera solución es una dilución 1:100 de la solución saturada de NH_4NO_3 a 20°C .

- C-Granular

Se sumergió una primera muestra de 250 ± 10 mg de C-Granular en 20 ± 1 ml de dicha solución saturada de NH_4NO_3 para permitir la estabilización con agitación durante 6 días a temperatura ambiente ($20 \pm 1^\circ\text{C}$). Se realizó el mismo procedimiento de inmersión con 250 ± 10 mg de C-Granular una segunda vez con dicha dilución 1:10 de la solución saturada de NH_4NO_3 y finalmente una tercera vez con dicha dilución 1:100 de la solución saturada de NH_4NO_3 .

Como se ilustra en la figura 7, la molalidad de dicha solución saturada de NH_4NO_3 es 21,73 mol/kg, la molalidad de dicha dilución 1:10 de la solución saturada de NH_4NO_3 es de 2,30 mol/kg y la molalidad de dicha dilución 1:100 de la solución saturada de NH_4NO_3 es de 0,23 mol/kg.

A continuación, se midieron las capacidades de adsorción en equilibrio comparando la concentración de NH_4NO_3 de la solución acuosa antes y después del contacto con el C-Granular. Este experimento se llevó a cabo por duplicado. Se midieron las concentraciones de NH_4NO_3 de la solución acuosa antes y después del contacto con el C-Granular gravimétricamente, tomando una muestra de la solución, evaporando cuidadosamente el agua contenida en esta muestra hasta alcanzar una masa constante y pesando la masa de sal residual. A continuación, se calculó la fracción de masa de sal en la muestra tomada.

- F5001

Una primera muestra de 250 ± 10 mg de F5001 se sumergió en 20 ± 1 ml de dicha solución saturada de NH_4NO_3 para permitir la estabilización con agitación durante 6 días a temperatura ambiente ($20 \pm 1^\circ\text{C}$). Se realizó el mismo procedimiento de inmersión con 250 ± 10 mg de F5001 una segunda vez con dicha dilución 1:10 de la solución saturada de NH_4NO_3 y finalmente una tercera vez con dicha dilución 1:100 de la solución saturada de NH_4NO_3 .

Como se ilustra en la figura 7, la molalidad de dicha solución saturada de NH_4NO_3 es 21,73 mol/kg, la molalidad de dicha dilución 1:10 de la solución saturada de NH_4NO_3 es de 2,30 mol/kg y la molalidad de dicha dilución 1:100 de la solución saturada de NH_4NO_3 es de 0,23 mol/kg.

A continuación, se midieron las capacidades de adsorción en equilibrio comparando la concentración de NH_4NO_3 de la solución acuosa antes y después del contacto con el F5001. Este experimento se llevó a cabo por duplicado. Se midieron las concentraciones de NH_4NO_3 de la solución acuosa antes y después del contacto con el C-Granular gravimétricamente, tomando una muestra de la solución, evaporando cuidadosamente el agua contenida en esta muestra hasta alcanzar una masa constante y pesando la masa de sal residual. A continuación, se calculó la fracción de masa de sal en la muestra tomada.

Los resultados relativos al NH_4NO_3 de la figura 7 muestran que los dos materiales carbonosos nanoporosos C-Granular y F5001, que tienen propiedades de textura y una química de superficie diferentes, presentan capacidades de adsorción en equilibrio similares con una adsorción significativa cuando la solución acuosa está saturada de NH_4NO_3 y cuando la solución acuosa saturada de NH_4NO_3 se diluye a 1:10. Los resultados muestran que las capacidades de adsorción en equilibrio no dependen de las propiedades de textura ni de la química de superficie.

Ejemplo 5: Capacidades de adsorción en equilibrio en fase líquida del C-Granular o del F5001 por KNO_3 .

El ejemplo 3 se reprodujo reemplazando el oxidante por KNO_3 .

Como se ilustra en la figura 7, la molalidad de dicha solución saturada de KNO_3 es de 2,90 mol/kg, la molalidad de dicha dilución 1:10 de la solución saturada de KNO_3 es de 0,30 mol/kg.

Los resultados relativos a KNO_3 de la figura 7 muestran que, aunque los dos materiales carbonosos nanoporosos C-Granular y F5001 tienen propiedades de textura y una química de superficie diferentes, sus capacidades de adsorción en equilibrio tienen valores muy similares y no dependen de las propiedades de textura ni de la química de superficie. Los resultados también muestran que existe una adsorción significativa de KNO_3 por el C-Granular y el F5001 cuando la solución acuosa está saturada de KNO_3 .

Ejemplo 6: Capacidades de adsorción en equilibrio en fase líquida del C-Granular o del F5001 por NaNO_3 .

El ejemplo 4 se reprodujo reemplazando el oxidante por NaNO_3 .

Como se ilustra en la figura 7, la molalidad de dicha solución saturada de NaNO_3 es de 10,37 mol/kg, la molalidad de dicha dilución 1:10 de la solución saturada de NaNO_3 es de 1,04 mol/kg y la molalidad de dicha dilución 1:100 de la solución saturada de NaNO_3 es de 0,11 mol/kg.

Los resultados relativos al NaNO_3 en la figura 7 muestran que, aunque los dos materiales carbonosos nanoporosos C-Granular y F5001 tienen propiedades de textura y una química de superficie diferentes, sus capacidades de adsorción en equilibrio tienen valores muy similares y no dependen de las propiedades de textura ni de la química de superficie. Los resultados también muestran que existe una adsorción significativa de NaNO_3 por el C-Granular y el F5001 cuando la solución acuosa está saturada de NaNO_3 .

Ejemplo 7: Capacidades de adsorción en equilibrio en fase líquida del C-Granular o del F5001 por perclorato de sodio (NaClO_4).

El ejemplo 4 se reprodujo reemplazando el oxidante por NaClO_4 .

Como se ilustra en la figura 7, la molalidad de dicha solución saturada de NaClO_4 es de 16,50 mol/kg, la molalidad de dicha dilución 1:10 de la solución saturada de NaClO_4 es de 1,48 mol/kg y la molalidad de dicha dilución 1:100 de la solución saturada de NaClO_4 es de 0,17 mol/kg.

Los resultados relativos a NaClO_4 de la figura 7 muestran que, aunque los dos materiales carbonosos nanoporosos C-Granular y F5001 tienen propiedades de textura y una química de superficie diferentes, sus capacidades de adsorción en equilibrio tienen valores muy similares y no dependen de las propiedades de textura ni de la química de superficie. Los resultados también muestran que existe una adsorción significativa de NaClO_4 por el C-Granular y el F5001 cuando la solución acuosa está saturada de NaClO_4 .

De estos experimentos se desprende que el NaClO_4 es un buen candidato a oxidante debido a su alta capacidad de adsorción en el C-Granular y en el F5001, su alta densidad y alto balance de oxígeno (no se muestra en las figuras).

Ejemplo 8: Propiedades térmicas del material energético compuesto NaClO_4 -C-Granular.

Se midieron las propiedades térmicas del NaClO_4 , del C-Granular y del material energético compuesto (NaClO_4 - C-Granular) mediante experimentos DSC en un instrumento Q20 (TA Instruments). El dispositivo se calibró utilizando el pico de fusión del indio. Los experimentos se llevaron a cabo a alta presión en crisoles de acero inoxidable sellados con una membrana chapada en oro a un aumento de temperatura de 5 °C por minuto.

La Figura 8 muestra una diferencia significativa entre la temperatura de inicio de la descomposición del material energético compuesto que es de aproximadamente 320 °C y la temperatura de inicio de la descomposición de NaClO_4 = que es de 470 °C, que es 150 °C inferior a la temperatura de inicio de la descomposición del NaClO_4 solo.

Ejemplo 9:

El protocolo de los ejemplos anteriores se reprodujo utilizando perclorato de sodio como oxidante inorgánico en el C-Granular y el F5001 como material de carbono nanoporoso.

En primer lugar, se desgasificaron dos muestras de C-Granular y de F5001 a 120 °C durante 17 horas al vacío (10^{-2} Torr). A continuación, se prepararon dos soluciones acuosas que comprendían NaClO_4 . La primera solución acuosa es una solución saturada de NaClO_4 a 20 °C, la segunda solución es una solución sobresaturada de NaClO_4 a 20 °C obtenida evaporando el disolvente.

- C-Granular (CC)

Se sumergió una primera muestra de 250 ± 10 mg de C-Granular en 20 ± 1 ml de dicha solución saturada de NaClO_4 (66 % en peso) para permitir la estabilización con agitación durante 6 días a temperatura ambiente (20 ± 1 °C). Se realizó el mismo procedimiento de inmersión con 250 ± 10 mg de C-Granular por segunda vez con dicha solución sobresaturada de NaClO_4 .

- F5001(FC)

Se sumergió una primera muestra de 250 ± 10 mg de F5001 en 20 ± 1 ml de dicha solución saturada de NaClO_4 (66 % en peso) para permitir la estabilización con agitación durante 6 días a temperatura ambiente (20 ± 1 °C). Se realizó el mismo procedimiento de inmersión con 250 ± 10 mg de F5001 por segunda vez con dicha solución sobresaturada de NaClO_4 .

Se obtuvo una proporción de oxidante inorgánico de 2,2 g/g de carbono para el material carbonoso nanoporoso C-Granular y de 3,2 g/g de carbono para el material carbonoso nanoporoso F5001.

Las muestras de material carbonoso nanoporoso (C-granular CC y F5001 (FC) sin oxidante fueron comparadas por RDX con el material energético del ejemplo. Los resultados se indican en la figura 9.

5 También se midieron las isothermas de adsorción de nitrógeno (volumen microporoso poroso adsorbido con respecto a la presión relativa) del material energético del ejemplo y del material carbonoso nanoporoso C-Granular (CC) y F5001 (FC), calculadas mediante isothermas de adsorción de nitrógeno de alta resolución a 77,4 K. Los resultados se muestran en la figura 10.

10 Los resultados de las mediciones del área de superficie específica BET, del volumen microporoso y del volumen mesoporoso del material carbonoso nanoporoso C-Granular (CC) y F5001 (FC) y de los materiales según el ejemplo se dan en la figura 11.

15 La modificación en el tamaño de poro promedio (W) evaluada a partir de las distribuciones de tamaño de poro obtenidas usando el modelo 2D-NLDFT-HS del material carbonoso nanoporoso C-Granular (CC) y F5001 (FC) y de los materiales según el ejemplo se da en la tabla de la figura 12.

Ejemplo comparativo 1:

20 Se produjo una mezcla física a la que se le añadieron 2,2 g de perclorato de sodio por g de material carbonoso nanoporoso C-Granular (CC).

Se compararon mediante DRX las muestras de material carbonoso nanoporoso (C-Granular CC) sin oxidante con el material del ejemplo comparativo 1. Los resultados se indican en la figura 9.

25 También se midieron las isothermas de adsorción de nitrógeno (volumen microporoso poroso adsorbido con respecto a la presión relativa) del material del Ejemplo Comparativo 1 y el material carbonoso nanoporoso C-Granular (CC), calculadas mediante isothermas de adsorción de nitrógeno de alta resolución a 77,4 K. Los resultados se muestran en la figura 10.

30 Los resultados de las mediciones del área de superficie específica BET, del volumen microporoso y del volumen mesoporoso del material carbonoso nanoporoso C-Granular (CC) y del material según el ejemplo comparativo se dan en la figura 11.

35 La modificación en el tamaño de poro promedio (W) evaluada a partir de las distribuciones de tamaño de poro obtenidas usando el modelo 2D-NLDFT-HS del material carbonoso nanoporoso C-Granular (CC) y del material según el ejemplo comparativo se da en la tabla de figura 12.

Ejemplo comparativo 2:

40 Se produjo una mezcla física a la que se le añadieron 3,2 g de perclorato de sodio por g de material carbonoso nanoporoso F 5001 (FC).

45 Se compararon mediante RDX las muestras de material carbonoso nanoporoso (F5001 - FC) sin oxidante con el material del ejemplo comparativo 2. Los resultados se indican en la figura 9.

50 También se midieron las isothermas de adsorción de nitrógeno (volumen microporoso poroso adsorbido con respecto a la presión relativa) del material del ejemplo comparativo 2 y el material carbonoso nanoporoso F5001 (FC), calculadas mediante isothermas de adsorción de nitrógeno de alta resolución a 77,4 K. Los resultados se muestran en la figura 10.

55 Los resultados de las mediciones del área de superficie específica BET, del volumen microporoso y el volumen mesoporoso del material carbonoso nanoporoso F5001 (FC) y del material según el ejemplo comparativo se da en la Figura 11.

La modificación en el tamaño de poro promedio (W) evaluada a partir de las distribuciones de tamaño de poro obtenidas usando el modelo 2D-NLDFT-HS del material carbonoso nanoporoso F5001 (FC) (FC) y del material según el ejemplo comparativo se da en la tabla de la figura 12.

60 Por supuesto, se entiende que la presente invención no se limita de ninguna manera a las realizaciones descritas anteriormente y que se pueden realizar muchas modificaciones sin apartarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Material energético compuesto que comprende al menos un material nanoporoso y al menos un oxidante inorgánico, preferentemente elegido del grupo de sales de fórmula general $X_aZ_bO_c$ donde a y b son números enteros comprendidos entre 0 y 5, y en donde c representa un número entero comprendido entre 1 y 8, donde X representa un contraanión elegido de entre Na, K, NH_4 , Li, H, Ca, Mg, Al o Fe, así como sus combinaciones, donde Z representa Mn, Cl, N, S, I, P y O que representa al oxígeno, caracterizado por que dicho material nanoporoso es un material carbonoso nanoporoso, dicho material energético compuesto presenta una temperatura de inicio de la descomposición en un termograma obtenido mediante calorimetría diferencial de barrido de menos de 5 °C/minuto en un crisol cerrado (temperatura de principio de pico de DSC) preferentemente de 50 °C a 200 °C, más preferentemente de 100 °C a 150 °C, con respecto a la temperatura de inicio de la descomposición en el termograma DSC del oxidante inorgánico, y presenta al menos un 30 %, preferentemente al menos un 50 %, de manera particularmente preferente al menos un 70 %, incluso más preferentemente al menos un 80 % de la porosidad ocupada por dicho oxidante inorgánico, y como máximo un 90 % de la porosidad, preferentemente como máximo un 95 %, más particularmente como máximo un 97 %, más preferentemente como máximo un 98% de la porosidad ocupada por dicho oxidante inorgánico, presentando dicho material energético una sensibilidad al impacto de al menos 2 J.
 2. Material energético compuesto según la reivindicación 1, que presenta una densidad aparente superior o igual a 1,0 g/cm³, preferentemente superior o igual a 1,25 g/cm³, más preferentemente superior a 1,35 g/cm³ e incluso más preferentemente superior a 1,5 g/cm³ y/o
 - un volumen microporoso de poros que tiene un diámetro inferior a 2 nm comprendido entre 0,01 cm³/g y 1,0 cm³/g, calculado aplicando el modelo de Dubinin-Radushkevitch aplicado a isothermas de adsorción de nitrógeno a 77,4 K y/o
 - un volumen mesoporoso de poros que tiene un diámetro comprendido entre 2 nm y 50 nm, entre 0,05 cm³/g y 3,0 cm³/g, calculado sobre la base de la distribución del tamaño de poro modelada por 2D-NLDFT-HS (DFT HS no lineal 2D) o QSDFT (DFT en estado de enfriamiento) aplicado a las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77,4 K.
 3. Material energético compuesto según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicho material carbonoso nanoporoso es granular que presenta un D_{90} superior o igual a 160 micrómetros y un D_{10} superior o igual a 900 micrómetros.
 4. Material energético compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho material carbonoso está en forma de polvo, que preferentemente presenta un tamaño de partícula promedio d_{50} comprendido entre 25 µm y 50 µm.
 5. Material energético compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho material carbonoso es un monolito.
 6. Formulación energética que comprende el material energético compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que preferentemente comprende además al menos un aditivo convencional tal como un plastificante, energético o no, un material moldeador, un estabilizante, un oxidante, igual o diferente, un agente anti-brillo o grafito.
 7. Uso del material energético compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 para la fabricación de una formulación energética, por ejemplo, la fabricación de una formulación energética explosiva, la fabricación de una formulación energética de propulsión.
 8. Procedimiento de producción de un material energético compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que comprende las siguientes etapas:
 - a) inmersión de dicho al menos material nanoporoso por dicho al menos un oxidante inorgánico presente en un fluido, posiblemente con agitación; eligiéndose dicho oxidante inorgánico preferentemente entre el grupo de sales de fórmula general $X_aZ_bO_c$ en donde a y b son números enteros comprendidos entre 0 y 5, y en donde c representa un número entero comprendido entre 1 y 8, donde X representa un contraanión elegido de entre Na, K, NH_4 , Li, H, Ca, Mg, Al o Fe así como sus combinaciones, donde Z representa Mn, Cl, N, S, P, I y O que representa al oxígeno,
 - b) impregnación de dicho al menos un material nanoporoso con dicho al menos un oxidante presente en un fluido;
 - c) obtención de un material energético compuesto, y eventualmente antes de obtener el material energético compuesto, una etapa de enjuague con un disolvente de lavado y una eliminación del disolvente de lavado, posiblemente cargado con exceso de oxidante inorgánico por evaporación, filtración, vaporización, extracción, liofilización, criodesecación, secado o su combinación
- caracterizado por que dicho material nanoporoso es un material carbonoso nanoporoso; y por que dicha etapa de impregnación comprende una adsorción de dicho al menos un oxidante en los microporos, mesoporos y macroporos formando un núcleo a una temperatura comprendida entre 0 y 50 °C, entre 15 y 30 °C, preferentemente entre 18 y 28 °C, más preferentemente entre 20 y 26 °C, estando seguida dicha adsorción del relleno de los microporos,

mesoporos y macroporos libres por dicho oxidante.

- 5 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicho material energético compuesto contiene una relación entre la fracción atómica de oxígeno libre del oxidante con respecto al carbono contenido en el material carbonoso nanoporoso comprendido entre 0,5 y 2,5, preferentemente comprendida entre 1 y 2,2 y más preferentemente alrededor de 2.
- 10 10. Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, en el que el contenido mínimo de carbono de dicho material carbonoso nanoporoso incluido en el material energético compuesto según la presente invención, es superior al 70 % en peso de carbono, preferentemente superior al 80 % en peso de carbono, más particularmente superior al 90 % en peso de carbono con respecto al peso total de dicho material carbonoso nanoporoso.
- 15 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que dicho fluido es una fase líquida que comprende dicho oxidante inorgánico en un disolvente, siendo dicha fase líquida preferentemente una solución o suspensión coloidal saturada de dicho oxidante inorgánico.
- 20 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que el relleno de los microporos, mesoporos y macroporos libres se realiza mediante una evaporación, filtración, vaporización, extracción, liofilización, criodesecación o su combinación.
- 25 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en el que dicho material carbonoso nanoporoso está en forma de polvo, preferentemente con un tamaño de partícula comprendido entre 25 μm y 50 μm .
- 30 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, en el que dicho material carbonoso nanoporoso tiene forma de monolito.
15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, en el que dicho material energético compuesto recuperado presenta una densidad aparente superior o igual a 1,0 g/cm^3 , preferentemente superior o igual a 1,25 g/cm^3 , más preferentemente superior a 1,35 g/cm^3 e incluso más preferentemente superior a 1,5 g/cm^3 .

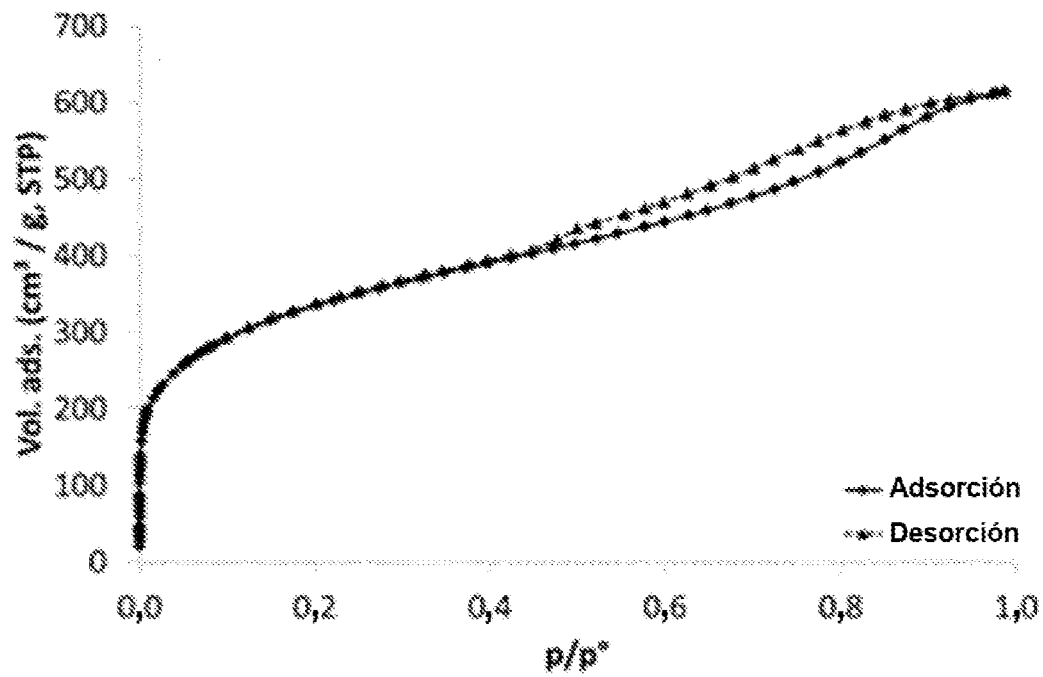


Fig. 1

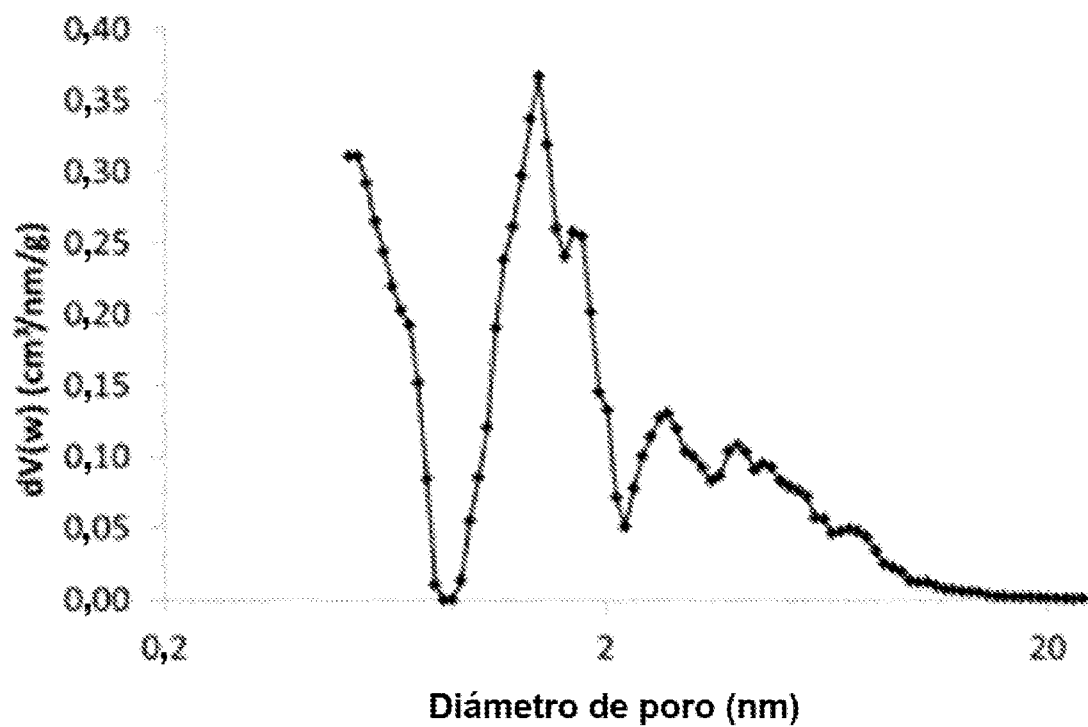


Fig. 2

Material	S_{BET} (m²/g)	V_{DR} (cm³/g)	$V_{mesoporos}$ (cm³/g)
C granular	1143	0,38	0,54

Fig. 3

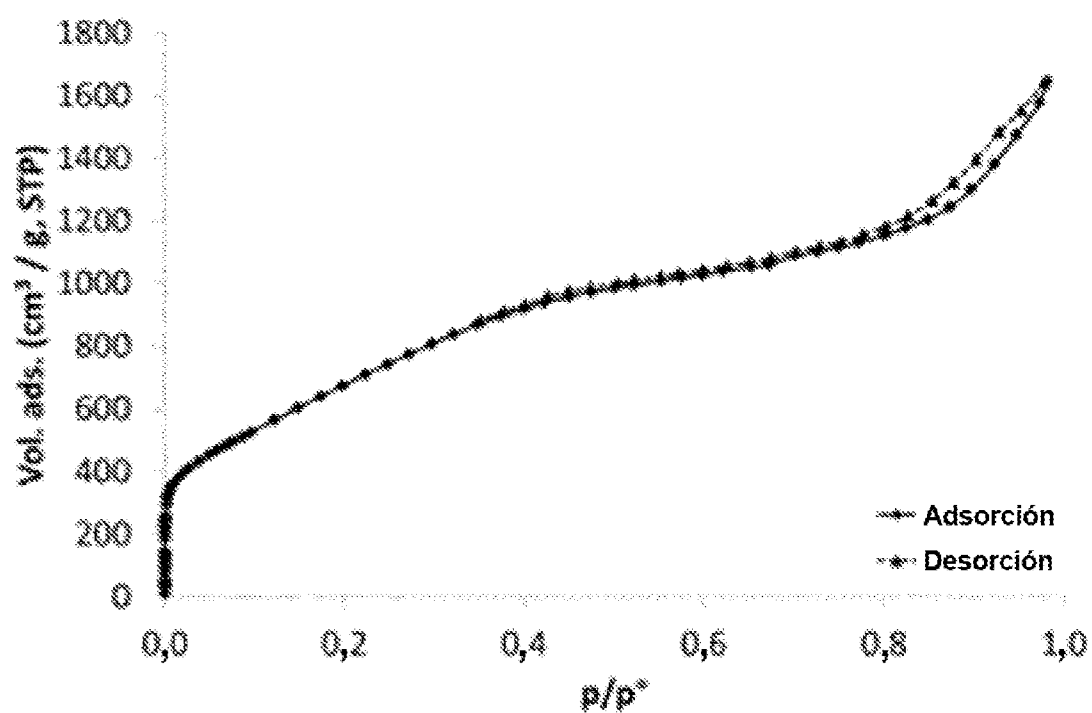


Fig.4

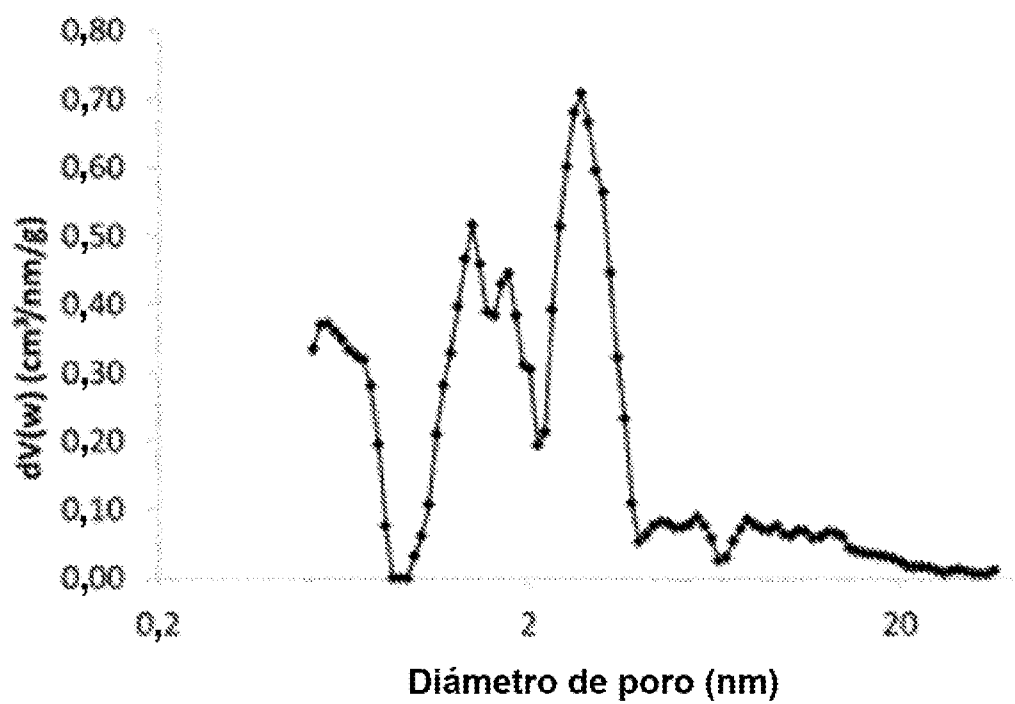


Fig.5

Material	S_{BET} (m ² /g)	V_{DR} (cm ³ /g)	$V_{mesoporos}$ (cm ³ /g)
F5001	2606	0,85	1,83

Fig. 6

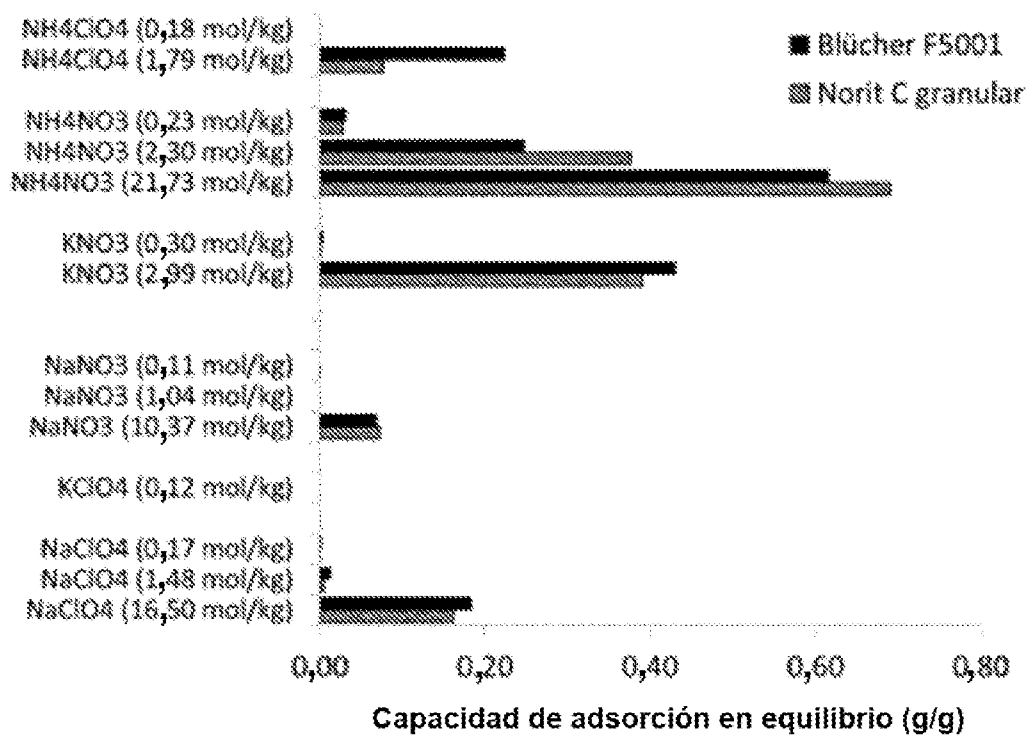


Fig. 7

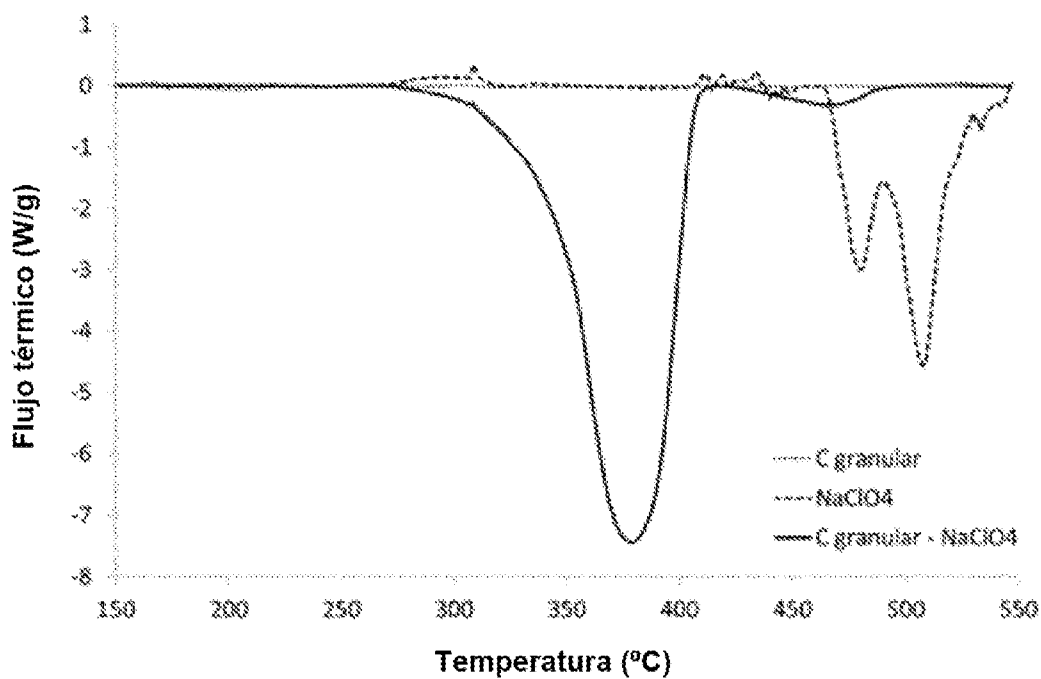


Fig. 8

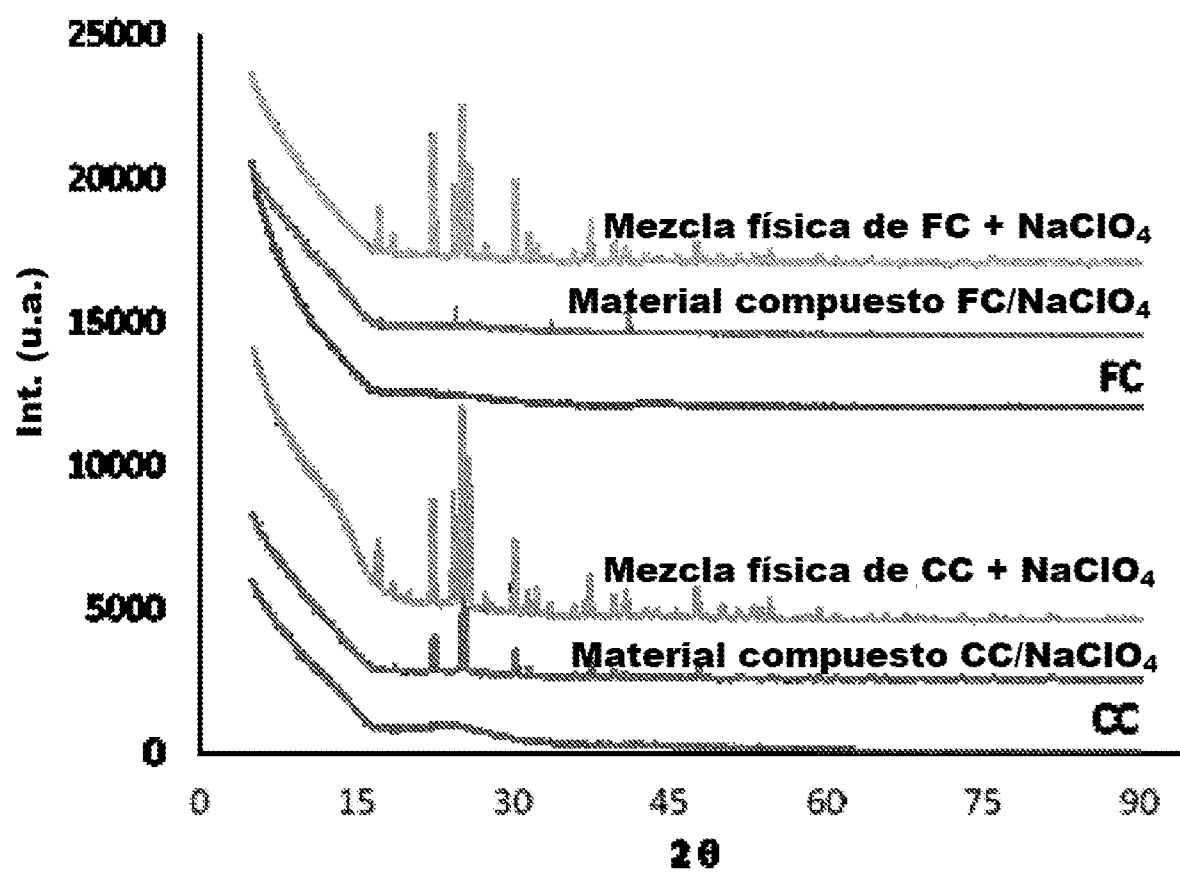


Fig. 9

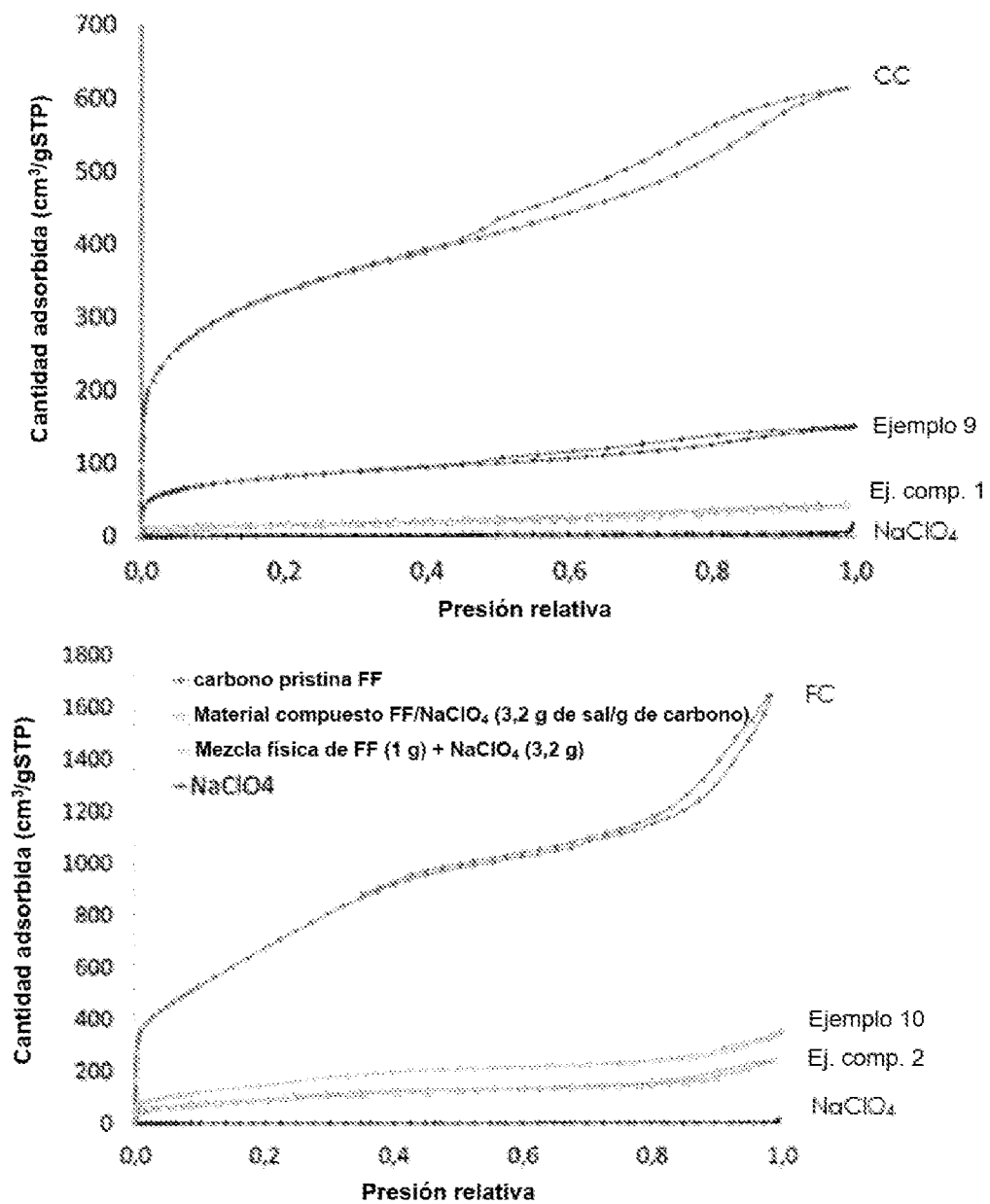


Fig. 10

Principales parámetros de textura de carbonos nanoporosos vírgenes y después del relleno con perclorato de sodio.

Material	S _{BET} (m ² /g)	V _{microporos} (cm ³ /g)	V _{mesoporos} (cm ³ /g)
NaClO ₄	8	0,001	--
Carbono CC	1151	0,41	0,49
Material compuesto CC/NaClO ₄ (relleno 2,2 g/g)	57	0,02	0,05
Mezcla física 1 g de CC + 2,2 g de NaClO ₄	203	0,11	0,13
Carbono FC	2595	0,72	1,62
Material compuesto CC/NaClO ₄ (relleno 3,2 g/g)	352	0,11	0,23
Mezcla física 1 g de FC + 3,2 g de NaClO ₄	587	0,16	0,37

Fig. 11

Modificaciones del tamaño medio de poros (w) evaluadas a partir de las distribuciones de tamaño de poros obtenidas utilizando el método 2D-NLDFT-HS.

	w < 0,9 nm	0,9 < w < 5 nm	w > 5 nm
Carbono CC	13 %	54 %	34 %
Material compuesto CC/NaClO ₄ (relleno 2,20 g/g)	5 %	44 %	52 %
Mezcla física 1 g de CC + 2,2 g de NaClO ₄	13 %	52 %	35 %
	w < 1,3 nm	1,3 < w < 5 nm	w > 5 nm
Carbono FC	12 %	46 %	42 %
Material compuesto FC/NaClO ₄ (relleno 3,2 g/g)	14 %	33 %	52 %
Mezcla física 1 g de FC + 3,2 g de NaClO ₄	13 %	46 %	41 %

Fig. 12