



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 342 811**

② Número de solicitud: 200802962

⑤ Int. Cl.:
C01B 31/02 (2006.01)
B01J 21/18 (2006.01)
B01J 23/38 (2006.01)
B01J 37/12 (2006.01)
H01M 4/96 (2006.01)
H01M 8/00 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **21.10.2008**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **14.07.2010**

Fecha de la concesión: **26.04.2011**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **09.05.2011**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:
09.05.2011

⑰ Titular/es: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)** (Titular al 90 %)
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Universidad de La Laguna (Titular al 10 %)

⑱ Inventor/es: **Moliner Álvarez, Rafael;**
Pastor Tejera, Elena;
Calvillo Lamana, Laura y
Lázaro Elorri, María Jesús

⑲ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑳ Título: **Electrocatalizadores para pilas de combustible de membrana de intercambio protónico.**

㉑ Resumen:

Electrocatalizadores para pilas de combustible de membrana de intercambio protónico.

Procedimiento de obtención de un material de carbono mesoporoso (SMC) que comprende: la adición de sílice coloidal a un precursor polimérico de carbono; el curado térmico; el carbonizado del compuesto obtenido; lavado del compuesto carbonizado con ácido fluorhídrico (HF) o NaOH; y la oxidación del material lavado. Además la invención se refiere a un catalizador para pilas de combustible de electrolito polimérico basado en la utilización del nuevo soporte carbonoso mesoporoso.

ES 2 342 811 B1

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

DESCRIPCIÓN

Electrocatalizadores para pilas de combustible de membrana de intercambio protónico.

5 La presente invención se refiere a un catalizador para pilas de combustible de electrolito polimérico basado en la utilización de un nuevo soporte carbonoso que permite una mayor accesibilidad de la fase activa del catalizador, mejorando así su eficiencia. Además, la presente invención también se refiere al procedimiento de obtención de dicho soporte.

10 **Estado de la técnica anterior**

El sector energético mundial se encuentra en un periodo de transición. La progresiva disminución de las reservas de combustibles fósiles y los problemas medioambientales asociados a su combustión obligan a buscar nuevas alternativas energéticas que aseguren y diversifiquen el abastecimiento energético. En este contexto, el hidrógeno surge como un nuevo vector energético, y abre una nueva era en el sector del transporte ya que permite utilizar las energías renovables, las fósiles y la nuclear para este fin, a la vez que se reducen las emisiones de CO₂. Por ello, las tecnologías del hidrógeno constituyen una importante alternativa a los combustibles fósiles. Entre ellas, la más prometedora es la utilización del hidrógeno mediante pilas de combustible. Su desarrollo se ve como uno de los principales medios de futuro para combatir la presión medioambiental a la que nos somete la dependencia de los combustibles fósiles, y también como una de las soluciones a su agotamiento. En este sentido, las pilas de combustible se proponen como una alternativa tanto para aplicaciones portátiles como estacionarias y, fundamentalmente, para reemplazar a los motores de combustión interna.

Entre los diferentes tipos de pilas de combustible, las de electrolito polimérico (PEMFC) y las de metanol directo (DMFC) son las candidatas más prometedoras para aplicaciones portátiles y estacionarias debido a su bajo peso, su baja temperatura de operación (55-95°C), y que permiten un rápido arranque (Wee *et al.*, J. Power Sources 165 (2007) 667). Sin embargo, a pesar de los grandes progresos realizados en el desarrollo de esta tecnología, todavía es necesario reducir su coste y resolver algunos problemas tecnológicos para hacer posible su comercialización y uso a gran escala.

Uno de los componentes que contribuye principalmente a elevar el coste de esta tecnología es el catalizador. Para reducir su coste es necesario reducir la cantidad de metal, y aumentar su durabilidad y estabilidad. Normalmente, se utilizan catalizadores basados en platino soportado en negros de carbono, concretamente Vulcan XC-72(R). El uso del Vulcan XC-72(R) se basa en su elevada conductividad eléctrica y su estructura principalmente mesoporosa. Sin embargo, también contiene una cantidad relativamente alta de microporos en su estructura (30%) que disminuyen la eficacia del catalizador. Las partículas metálicas que se depositan dentro de los microporos presentan una actividad electrocatalítica menor, o incluso pueden llegar a no presentar actividad, debido al difícil acceso de los reactivos y productos a través de estos microporos. Por otra parte, los microporos que son más pequeños que las partículas metálicas podrían llegar a bloquearse empeorando aún más la difusión de reactivos y productos (Liu *et al.*, J. Power Sources 155 (2006) 95).

A la vista de lo anteriormente expuesto, se han empezado a utilizar nuevos materiales carbonosos con estructura mesoporosa como soporte de los electrocatalizadores. En los últimos años se ha demostrado la mayor actividad que presentan los catalizadores soportados en nanofibras y nanotubos de carbono (Tang *et al.*, J. Colloid Interf. Sci. 269 (2004) 26; Paoletti *et al.*, J. Power Sources 183 (2008) 84), xerogeles y aerogeles de carbono (Marie *et al.*, J. Non-Cryst. Solids 350 (2004) 88; Job *et al.*, Ener. Convers. Manage 49 (2008) 2461), y materiales de carbono mesoporosos ordenados (OMCs) (Calvillo *et al.*, J. Power Sources 169 (2007) 59; Ding *et al.*, Electrochim. Acta 50 (2005) 3131).

Los materiales de carbono sintetizados por el método de nanomoldeo (OMCs) han suscitado gran interés ya que presentan una estructura ordenada, que es una réplica inversa de las sílices mesoporosas utilizadas como moldes, además de un área superficial muy elevada y un gran volumen de poro. La mayor limitación que presenta el uso de sílices mesoporosas ordenadas como moldes es la poca flexibilidad que ofrecen a la hora de controlar el tamaño de poro de los materiales de carbono, que viene determinado por el espesor de las paredes de sus poros (aproximadamente 1-5 nm) (Gierszal *et al.*, Carbon 45 (2007) 2171).

Otro tipo de molde, que permite controlar el tamaño de poro de los materiales carbonosos por encima de 5 nm, es la sílice coloidal (Han and Hydeon, Carbon 37 (1999) 1645). Estos moldes consisten en una disolución coloidal de partículas de sílice esféricas, cuyo diámetro puede ajustarse variando las condiciones de preparación. El uso de sílices coloidales comerciales representa una alternativa al uso de sílices porosas para sintetizar materiales de carbono mesoporosos con poros esféricos uniformes de cualquier diámetro por encima de 5 nm. Los materiales de carbono obtenidos por este método presentan elevadas áreas superficiales y grandes volúmenes de poro, que son generalmente superiores a los obtenidos por la técnica de nanomoldeo (Han *et al.*, Chem. Mater. 12 (2000) 3337). De esta forma, no se requiere la síntesis previa del molde silíceo y además, el diámetro de poro del material carbonoso se puede controlar fácilmente utilizando una sílice coloidal apropiada, que está disponible en un amplio rango de tamaños de partícula (Joo *et al.*, J. Electroceram. 17 (2006) 713), o variando las condiciones de síntesis como el pH o la relación molar entre el precursor de carbono y la sílice (Joo *et al.*, Catal. Today 111 (2006) 171). Estos materiales se han utilizado como soporte de electrocatalizadores de Pt, PtRu (Kim *et al.*, J. Power Sources 145 (2005) 139) o PtCr (Choi *et al.*, J. Power Sources 156 (2005) 466). Al utilizar estos materiales carbonosos como soporte se obtienen mejores resultados que con los catalizadores comerciales, lo que se atribuye a la elevada área superficial que presenta este tipo de materiales,

ES 2 342 811 B1

que combinada con su estructura mesoporosa, tienen un efecto positivo sobre la dispersión del metal y la difusión de reactivos y productos hasta y desde las partículas metálicas.

5 Sin embargo, la conductividad electrónica de los electrodos durante las reacciones electroquímicas al usar estos electrocatalizadores no es elevada debido, entre otros factores, a la baja conductividad del material carbonoso. Esto provoca mayores pérdidas óhmicas en la pila de combustible y, por tanto, disminuye su eficacia.

Descripción de la invención

10 La presente invención proporciona un procedimiento para preparar un material de carbono mesoporoso (SMC) como soporte de electrocatalizadores para pilas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC ó DMFC). Este material tiene modificada su química superficial mediante tratamientos sencillos de oxidación, tanto en fase gas o en fase líquida, para crear grupos oxigenados superficiales y mejorar así la interacción metal-soporte.

15 Las excelentes propiedades texturales de los materiales carbonosos obtenidos mediante el uso de una sílice coloidal, como la elevada área superficial y el gran volumen de poro, facilitan el acceso del gas hasta las partículas metálicas, aumentando el área catalítica activa ya que facilitan el contacto entre el gas, el catalizador y el electrolito, que es donde tienen lugar las reacciones electroquímicas (O'Hayre *et al.*, J. Electrochem Soc. 152 (2005) A439; Sasikumar *et al.*, J. Power Sources 132 (2004) 11). Por otra parte, los grupos oxigenados superficiales, creados durante los tratamientos de oxidación, permiten mejorar la transferencia electrónica desde las partículas metálicas hasta el soporte durante las reacciones electroquímicas, mejorando así la conductividad electrónica en los electrodos. Ambos efectos dan lugar a menores pérdidas de polarización en la pila de combustible durante su funcionamiento, mejorando así su eficiencia energética.

25 Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material de carbono mesoporoso (SMC) que comprende los siguientes pasos:

- a. adición de sílice coloidal a un precursor polimérico de carbono, antes o después de su polimerización dependiendo del precursor, preferiblemente la adicción de sílice coloidal se lleva a cabo después de la polimerización del precursor;
- b. curado térmico de la mezcla obtenida en el paso (a);
- c. carbonizado del compuesto obtenido en el paso (b);
- d. lavado del compuesto carbonizado en el paso (c) con ácido fluorhídrico (HF) o NaOH, para la eliminación de la sílice y obtener la porosidad del material carbonoso.
- e. oxidación del material obtenido en el paso (d), en fase líquida o gaseosa, preferiblemente se lleva a cabo en fase líquida.

45 Por "precursor polimérico de carbono" se refiere en la presente invención a un compuesto carbonizable que dará lugar a la base carbonosa del material preparado. Este precursor puede ser, entre otros, una resina furánica o una mezcla de resorcinol y formaldehído, preferiblemente una resina furánica que está compuesta por alcohol furfurfílico y formaldehído.

50 Por "sílice coloidal" se entiende en esta descripción a una suspensión en agua de partículas de SiO₂, con un diámetro medio que puede ir desde 5 a 100 nanómetros. La selección del tamaño de partícula de la suspensión determina el diámetro de poro de los materiales de carbono obtenidos.

La polimerización del precursor de carbono del procedimiento de la invención se lleva a cabo mediante cualquier método conocido por un experto en la materia.

55 Antes o después de polimerizar el precursor de carbono, se adiciona la sílice coloidal, y el compuesto formado después de someter la mezcla a un curado térmico se carboniza a una temperatura que puede ser igual o superior a unos 600°C.

60 El curado térmico del compuesto obtenido en el paso (a) se lleva a cabo para que tenga lugar la solidificación del mismo. Las condiciones de dicho curado dependerán del precursor polimérico de carbono utilizado. De esta forma, la temperatura de curado suele variar entre la temperatura ambiente y hasta aproximadamente 120°C.

65 El lavado del compuesto carbonizado del paso (c), descrito anteriormente, con ácido fluorhídrico (HF) o hidróxido de sodio (NaOH) daría lugar a la mesoporosidad del material tras ser eliminada la sílice coloidal mediante dicho lavado. El material de carbono producido mediante esta técnica se designa como SMC (*Silica sol-Mediated synthesized Carbon*).

Uno de los pasos más relevantes para obtener el material de carbono mesoporoso de la invención es la oxidación del material obtenido después del lavado descrito anteriormente. Este proceso de oxidación se lleva a cabo mediante

ES 2 342 811 B1

la utilización de un agente oxidante, en fase líquida o gaseosa, que preferiblemente puede ser, pero sin limitarse a oxígeno, ozono, un halógeno, permanganato hipoclorito, clorato, ácido nítrico ó peróxidos. Preferiblemente el agente oxidante es ácido nítrico.

5 Una realización preferida del procedimiento de obtención del soporte SMC además comprende el paso de: secar, lavar con agua y volver a secar el compuesto obtenido antes del proceso de oxidación.

El soporte SMC obtenido mediante el procedimiento anteriormente descrito se puede utilizar para la fabricación de un electrocatalizador.

10 Por tanto, otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un electrocatalizador que comprende:

15 a. impregnación o deposición de un metal en el material de carbono mesoporoso (SCM), obtenido según el procedimiento descrito anteriormente; y

20 b. opcionalmente reducción del metal soportado en SCM, en el caso que sea necesario, dependiendo del método utilizado en el paso (a). Por ejemplo la reducción del metal sería necesaria si se realiza una impregnación a humedad incipiente de SCM con una disolución de una sal de metal.

El metal para la obtención de un electrocatalizador se selecciona preferiblemente de Pt o combinaciones de Pt con al menos otro metal que se puede seleccionar de entre, pero sin limitarse a Ru, Cr, Re, Os, Mo, Sn, Cr, Ni, Rh, Ir, W, Co ó Pd. Por tanto, pueden ser bimetálico o trimetálico. Preferiblemente el metal es Pt o PtRu.

25 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un electrocatalizador obtenible por el procedimiento anteriormente descrito.

30 Otro aspecto más de la presente invención se refiere al uso del electrocatalizador de la invención para la fabricación de una MEA (membrane-electrode assembly) para una celda de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC o DMFC).

35 Existen diferentes sectores productivos dentro de los campos de la industria química, la producción de energía y el cuidado del medioambiente a los que se puede aplicar los diferentes aspectos de la presente invención. Entre ellos destacan las empresas que trabajan en la fabricación de catalizadores y en el sector del transporte, donde se está desarrollando la tecnología de las pilas de combustible para sustituir a los motores de combustión interna convencionales.

40 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

Ejemplos

45 Los siguientes ejemplos representan una descripción más detallada de la invención que pone de manifiesto la efectividad del electrocatalizador de la presente invención.

Ejemplo 1

50 Este ejemplo ilustra la síntesis de catalizadores basados en platino soportado sobre materiales de carbono mesoporosos obtenidos a partir de una sílice coloidal. Este catalizador se utilizó para producir energía en una celda de combustible de electrolito polimérico tipo PEM.

El catalizador fue preparado como se describe a continuación:

55 Se tomaron 15 ml de una resina furánica (alcohol furfúrico y formaldehído) y se añadieron 15 ml de acetona, para disminuir su viscosidad y facilitar la posterior mezcla con la suspensión de sílice coloidal. Posteriormente, se añadió 0.5 ml de HNO₃ (65%) para polimerizar la resina. Una vez conseguida una disolución homogénea, se añadieron 30 ml de la disolución comercial de sílice coloidal Ludox SM-30 y se mantuvo la mezcla en agitación hasta la formación de un gel (*composite*). A continuación, el *composite* se sometió a un curado térmico primero a temperatura ambiente durante 72 h, y después a 108°C en una estufa durante 24 h.

65 Una vez curado, el *composite* se muele, para conseguir que el proceso de carbonización se lleve a cabo de forma homogénea, y se introduce en un reactor de kanthal de 68 cm de longitud y 2.5 cm de diámetro, donde se carboniza a 700°C en atmósfera de nitrógeno (100 ml/min) durante 3 h. Por último, se realizó un lavado con 100 ml de HF a temperatura ambiente durante 24 h, para eliminar la sílice coloidal y obtener el material carbonoso. Después del tratamiento con HF, el material de carbono se filtró y se lavó con abundante agua destilada hasta obtener un pH =7 del filtrado. A continuación se secó en una estufa a 108°C durante una noche.

ES 2 342 811 B1

Para llevar a cabo la oxidación del soporte, se introdujo en 100 ml de una disolución de HNO₃ 2M con agitación continua. Transcurrida 0.5 h, el soporte se filtró y lavó con abundante agua destilada hasta obtener un filtrado de pH=7. A continuación se secó en una estufa a 108°C durante una noche.

5 Una vez preparado el soporte, se depositó la fase activa (platino) por el método de impregnación a humedad incipiente. Para preparar 1 g de catalizador, se disolvieron 531 mg de H₂PtCl₆·6H₂O en 8 ml de una disolución de etanol:agua 1:1 (v/v). Dicha disolución se añadió gota a gota sobre 1 g de soporte y se mezcló bien utilizando una varilla de cristal hasta que el soporte estuvo húmedo. En ese momento se introdujo en una estufa a 60°C para secarlo. Este proceso se repitió hasta impregnar el soporte con toda la disolución.

10

Una vez impregnado el soporte, se introdujo en un reactor de cuarzo de 17 mm de diámetro interno y 425 mm de longitud y se pasó una corriente de nitrógeno hasta alcanzar 300°C. Una vez alcanzada esta temperatura, se pasó una corriente de H₂ (50 ml/min) durante 2 h para reducir el precursor de Pt a su estado metálico. El enfriamiento del sistema se llevó a cabo de nuevo en atmósfera de nitrógeno. Se prepararon catalizadores con un 20% wt. de Pt para poder compararlos con el catalizador comercial (E-TEK), que contiene el mismo porcentaje de platino.

15

Ejemplo 2

Una vez preparado el catalizador, se preparó la MEA para posteriormente, probarla en una celda de combustible.

20

La MEA se preparó como se describe a continuación:

El catalizador preparado se probó en el ánodo de una celda de combustible PEM. Para ello, antes de preparar la MEA fue necesario preparar el electrodo con el catalizador basado en Pt/SMC.

25

Se preparó una suspensión de 6.35 mg de catalizador y 21.2 mg de una disolución de Nafion al 10% wt. en 0.5 ml de etanol, y se depositó sobre un electrodo de difusión de gas comercial, GDL ELAT carbón (*gas diffusion layer*) de E-TEK. La capa de difusión de gas consiste en una lámina de *carbón cloth* sobre la cual se ha depositado un estrato de carbón y teflón en un solo lado. La cantidad de catalizador empleada en la suspensión era tal que el contenido del electrodo preparado contenía 0.5 mg Pt/cm², para poder compararlo con el electrodo de difusión de gas comercial (E-TEK Inc.) basado en Pt/*carbon black* (Pt, 20%, 0.5 mg/cm²).

30

La MEA (*Membrane-Electrode Assembly*) se preparó utilizando el electrodo preparado como ánodo, y como cátodo un electrodo comercial de difusión de gas (E-TEK Inc.). El electrodo comercial de difusión de gas estaba basado en *carbón cloth* "A", con un espesor de 350 μm. El electrodo es hidrófobo debido a la deposición de un estrato de carbón y teflón en una de sus caras, en el cual se ha depositado un catalizador de Pt/*carbon black* (Pt, 20%, 0.5 mg/cm²). El catalizador presenta un área superficial específica de 128 m²/g y un tamaño de partícula de Pt de 2 nm.

35

La MEA se preparó utilizando la técnica de prensado en caliente (*hot-pressing*) mediante una prensa cuyas placas metálicas se han mantenido a 120°C. La membrana polimérica de intercambio protónico (Nafion[®] 115) y los electrodos se unieron aplicando una presión de 20 kg/cm² durante 90 s.

40

Previamente a su utilización en la preparación de las diferentes MEA, la membrana polimérica Nafion[®] 115 (Du Pont Chemical) se pretrató con una disolución de H₂O₂ al 3% a 80°C durante 1 h para eliminar las impurezas orgánicas y a continuación con una disolución de H₂SO₄ 0.5 M a 80°C durante 1 h. El H₂SO₄ se eliminó mediante repetidos lavados con agua destilada hirviendo.

45

Ejemplo 3

La MEA preparada con el catalizador propuesto en la patente se probó en una celda de combustible PEM de 1 cm² de área geométrica, trabajando a temperatura ambiente y presión atmosférica. La reacción que tiene lugar en la celda es la siguiente: H₂ + O₂ → H₂O + calor + electricidad.

50

La celda está equipada con cuatro borboteadores que contienen agua destilada a través de los cuales se hacen pasar los gases para humidificarlos, tanto a la entrada como a la salida de la celda. A la entrada de la celda, la humidificación de los gases permitió mantener una buena conductividad protónica del Nafion, mientras que a la salida, permitió controlar el paso adecuado de los gases a través de la celda. El flujo de hidrógeno y oxígeno alimentado se controló mediante rotámetros y fue de 9 ml/min y 50 ml/min, respectivamente.

55

La celda utilizada estaba formada por dos electrodos, en los cuales el ánodo representa tanto el electrodo de referencia como el de medida, mientras que el cátodo representa el electrodo de trabajo.

60

El comportamiento de la celda se determinó mediante el registro de las curvas de polarización, V (voltaje de la celda) vs j (densidad de corriente), obtenidas mediante un potencióstato/galvanostato (AMEL 2049). El ánodo y el cátodo de la celda estaban unidos al potencióstato/galvanostato mediante un hilo y un anillo de platino, que permitían el contacto eléctrico con la membrana de difusión de gas. Las medidas se realizaron en modalidad galvanostática, seleccionando la polaridad negativa del electrodo de trabajo respecto al de referencia y detectando el potencial de la celda al variar la intensidad de la misma.

65

ES 2 342 811 B1

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de un material de carbono mesoporoso (SMC) que comprende:

- a. adición de sílice coloidal a un precursor polimérico de carbono;
- b. curado térmico del compuesto obtenido en el paso (a);
- c. carbonizado del compuesto obtenido en el paso (b);
- d. lavado del compuesto carbonizado en el paso (c) con ácido fluorhídrico (HF) o NaOH.
- e. oxidación del material obtenido en el paso (d).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la polimerización del precursor de carbono se lleva a cabo antes de adicionar la sílice coloidal.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, que además comprende los pasos de: secar, lavar con agua y volver a secar el compuesto obtenido en el paso (d).

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el precursor de carbono es una resina furánica.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la oxidación del paso (e) se lleva a cabo con ácido nítrico.

6. Material de carbono mesoporoso (SMC) obtenible por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Procedimiento para la obtención de un electrocatalizador que comprende:

- a. la impregnación o deposición de un metal en el material de carbono mesoporoso (SCM) descrito en la reivindicación 6.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, que además comprende:

- b. reducción del metal soportado en el material de carbono mesoporoso obtenido en el paso (a).

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, donde el metal es Pt ó PtRu.

10. Electrocatalizador obtenible por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, que comprende un metal soportado en un material carbonoso mesoporoso según la reivindicación 6.

11. Uso del electrocatalizador según la reivindicación 10, para la fabricación de una MEA.

12. MEA que comprende un electrocatalizador según la reivindicación 10.

13. Uso de MEA según la reivindicación 12, para la fabricación de una celda de combustible de membrana de intercambio de protones.

14. Celda de combustible que comprende MEA según la reivindicación 12.

15. Uso de la celda de combustible según la reivindicación 14, para la obtención de energía.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 342 811

② Nº de solicitud: 200802962

③ Fecha de presentación de la solicitud: 21.10.2008

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CALVILLO L. et al. "Platinum supported on functionalized ordered mesoporous carbon as electrocatalyst for direct methanol fuel cells", Journal of Power Sources 2007, Volumen 169, páginas 59-64. Ver resumen y experimental.	1-15
X	SALGADO, J.R.C. et al. "Carbon monoxide and methanol oxidation at platinum catalysts supported on ordered mesoporous carbon: the influence of functionalization of the support", Physical Chemistry Chemical Physics, 2008 (en línea 15-10-2008), Volumen 10, páginas 6796-6806. Ver experimental, página 6797 y conclusiones.	1-15
X	LÁZARO, M.J. et al. "Functionalization of ordered mesoporous carbons synthesized with SBA-15 silica as template", Microporous and Mesoporous Materials, 2007, Volumen 103, páginas 158-165. Ver experimental 2.1. y conclusiones.	1-6
X	BAZULA P.A. et al. "Surface and pore modification of ordered mesoporous carbons via a chemicals oxidation approach", Microporous and Mesoporous Materials 2008 (en línea 24-04-2007), Volumen 108, páginas 266-275. Ver experimental 2.1. y 2.2. de página 267.	1-6
X	LI, H. et al. "Preparation, structural characterization, and electrochemical properties of chemically modified mesoporous carbon", Microporous and Mesoporous Materials 2006, Volumen 96, páginas 357-362. Ver experimental 2.2.	1-6
A	US 2006263288 A1 (PAK C-H. et al.) 23.11.2006, Ejemplos.	1-15
A	US 2006166811 A1 (HUANG C-C. et al.) 27.07.2006, párrafos [0027]-[0041].	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

30.06.2010

Examinador

M. del Carmen Bautista Sanz

Página

1/5



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 342 811

② Nº de solicitud: 200802962

③ Fecha de presentación de la solicitud: 21.10.2008

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 2008160391 A1 (JOO S.H. et al.) 03.07.2008, Ejemplos.	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

30.06.2010

Examinador

M. del Carmen Bautista Sanz

Página

2/5

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B 31/02 (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01)

B01J 23/38 (2006.01)

B01J 37/12 (2006.01)

H01M 4/96 (2006.01)

H01M 8/00 (2006.01)

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

C01B, B01J, H01M

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, NPL, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.06.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SÍ
	Reivindicaciones 1-15	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SÍ
	Reivindicaciones 1-15	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 ha sido publicada.

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	J. Power Sources 2007, Vol. 169, pp 59-64.	2007
D02	Phys. Chem. Chem. Phys, Vol. 10, pp 6796-6806.	15-10-2008
D03	Micropor. Mesopor. Mater., Vol. 103, pp 158-165.	2007
D04	Micropor. Mesopor. Mater., Vol. 108, pp 266-275.	24-04-2007
D05	Micropor. Mesopor. Mater. Vol. 96, pp 357-362.	2006

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento de obtención de un material de carbono mesoporoso y su producto así como el procedimiento de obtención de un electrocatalizador a partir del carbono mesoporoso obtenido y su uso para fabricación de una MEA de una pila de combustible de intercambio de protones.

Los documentos D01 y D02 divulgan un procedimiento de obtención de un material de carbono mesoporoso que comprende la impregnación de una sílice mesoporosa con una resina furánica, el curado a 108C durante 24h seguido de una carbonización a 700C durante 3 horas y posterior lavado con HF para eliminar la sílice. Después de ser lavado con agua y secado, el material obtenido se oxida con ácido nítrico con el fin de crear grupos oxigenados superficiales y se utiliza para la preparación de un electrocatalizador de platino usando el método de reducción con NaBH₄. Este tratamiento de oxidación final altera la química superficial del material carbonoso y el comportamiento catalítico en la oxidación de metanol del electrocatalizador obtenido mejora con respecto a otros carbones comerciales lo que muestra su idoneidad como candidatos para pilas de combustible de electrolito polimérico y pilas de combustible con alimentación directa de metanol (Ver D01: resumen y Experimental; D02: experimental, página 6797 y conclusiones).

En vista a lo divulgado en los documentos D01 y D02, las reivindicaciones 1 a 15 carecen de novedad (Art. 6.1 LP).

El documento D03 divulga un procedimiento de obtención de un material de carbono mesoporoso mediante impregnación de una plantilla de sílice mesoporosa con una resina furánica, curado a 180C (1 día), carbonizado a 700C (3h), lavado con NaOH 3M, lavado con agua y secado y, por último, oxidado con ácido nítrico en diferentes condiciones. La caracterización físico-química del material carbonoso mesoporoso obtenido muestra que el tratamiento de oxidación con ácido nítrico produce grupos oxigenados superficiales (fundamentalmente carboxílicos y fenólicos) lo que hace esperar que influya en la dispersión de platino para aplicaciones futuras como soportes de electrocatalizadores (Ver Experimental 2.1. y conclusiones).

En vista a lo divulgado en D03, las reivindicaciones 1 a 6 carecen de novedad (Art. 6.1 LP).

El documento D04 divulga un procedimiento de obtención de un material de carbono mesoporoso mediante impregnación de una sílice mesoporosa con un precursor de carbono, ácido furfúrico, (disuelto en trimetilbenceno y con ácido oxálico como catalizador de la polimerización) seguida de polimerización, curado del material compuesto obtenido, carbonizado en argón y lixiviado con NaOH para eliminar la sílice. El material obtenido se lava y se seca. Con el fin de introducir grupos oxigenados superficiales se realizan tratamientos de oxidación con ácido nítrico en diferentes condiciones (Ver Experimental 2.1 y 2.2. de la página 267).

Según lo divulgado en D04, las reivindicaciones 1,3-6 carecen de novedad (Art. 6.1.LP).

El documento D05 recoge un procedimiento de preparación de un material de carbono mesoporoso mediante impregnación de una plantilla de sílice mesoporosa con una resina fenol-formaldehído y posterior curado, carbonizado y lixiviado de la sílice con HF. El carbón residual obtenido se lava con agua, se seca y se modifica químicamente mediante tratamiento con ácido nítrico a diferentes tiempos (Ver Experimental 2.2.).

En consecuencia, las reivindicaciones 1-3,5,6 carecen de novedad según lo divulgado en el documento D05 (Art. 6.1.LP).