(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 404 754**

(21) Número de solicitud: 201131616

(51) Int. Cl.:

B01J 21/18 (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN B1

(22) Fecha de presentación:

07.10.2011

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

28.05.2013

Fecha de la concesión:

01.08.2014

(45) Fecha de publicación de la concesión:

08.08.2014

(73) Titular/es:

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) (60.0%)
SERRANO, 117
28006 MADRID (Madrid) ES;
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA (30.0%) y
FUNDACION CIDETEC (10.0%)

(72) Inventor/es:

LÁZARO ELORRI, María Jesús;
MOLINER ÁLVAREZ, Rafael;
CELORRIO REMARTÍNEZ, Verónica;
CALVILLO LAMANA, Laura;
GARCÍA SUÁREZ, Ana Beatriz;
CAMEAN MARTÍNEZ, Ignacio;
PASTOR TEJERA, Elena;
SANTANA ROMERO, Vicente;
GALANTE MARTÍN, José Luis;
ALCAIDE MONTERRUBIO, Francisco y
ÁLVAREZ ALTUNA, Garbiñe

(74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

(54) Título: **PROCEDIMIENTO PARA INCREMENTAR LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE UN MATERIAL DE CARBONO MESOPOROSO ORDENADO Y MATERIAL OBTENIBLE A PARTIR DE DICHO PROCEDIMIENTO.**

(57) Resumen:

Procedimiento para incrementar la conductividad eléctrica de un material de carbono mesoporoso ordenado y material obtenible a partir de dicho procedimiento.

La presente invención se refiere a un procedimiento para incrementar la conductividad eléctrica de un material de carbono mesoporoso ordenado (CMK-3) obtenido mediante la técnica de nanomoldeo, donde dicho procedimiento comprende tratar térmicamente en atmósfera inerte dicho material de carbono mesoporoso ordenado. Asimismo, es objeto de la invención el material obtenible a partir de dicho procedimiento, un procedimiento para la obtención de un electrocatalizador a partir de dicho material y su uso para la obtención de un ensamblaje membrana-electrodo.

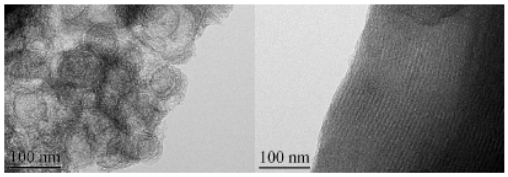

FIG. 1

ES 2 404 754 B1

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para incrementar la conductividad eléctrica de un material de carbono mesoporoso ordenado y material obtenible a partir de dicho procedimiento

Sector de la técnica

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.

Estado de la técnica

Los sistemas energéticos del futuro implicarán el uso directo de energía solar, la producción y el almacenamiento de vectores energéticos como el hidrógeno, y la utilización de sistemas avanzados de conversión de energía de una forma mucho más respetuosa con el medio ambiente, en comparación con el uso extendido de los combustibles fósiles en la actualidad. El hidrógeno es considerado como un nuevo vector energético, es decir, un transportador de energía primaria hasta los lugares de consumo que ofrece importantes ventajas (Clark, W. et al., Energy Policy 34 (2006) 2630-2639).

Desde un punto de vista medioambiental, el hidrógeno es el vector energético ideal. Además, puede ser transformado en calor y energía mecánica, o en energía eléctrica. El balance de CO_2 para el proceso completo en este caso depende del combustible o el tipo de energía primaria utilizada para producir hidrógeno. El hidrógeno se puede obtener por diferentes métodos, pero básicamente todos se apoyan en el reformado de combustibles fósiles y en la electrólisis del agua.

Una de las tecnologías que ha centrado un gran interés en las últimas décadas son las pilas de combustible, las cuales son celdas electroquímicas que utilizan combustibles

como el hidrógeno o alcoholes y oxidantes como el oxígeno (o aire) para la generación de energía eléctrica de manera limpia, sin ruido, eficiente, fiable y de alta calidad.

Una pila de combustible generalmente utiliza un electrolito dispuesto entre dos electrodos: el ánodo y el cátodo, en los que tiene lugar la oxidación del combustible y la reducción del oxidante, respectivamente. Típicamente, un electrocatalizador cataliza las reacciones electroquímicas en los electrodos. Además del electrocatalizador, los electrodos pueden contener un material poroso conductor de la electricidad, que hace de sustrato sobre el que se deposita el electrocatalizador. El electrocatalizador puede ser un metal, una aleación, o un metal soportado sobre un material carbonoso, por ejemplo, Pt sobre carbón.

Un tipo de pila de combustible son las pilas de combustible de electrolito polimérico, que contienen un conjunto ensamblaje membrana-electrodo (EME). El EME contiene un electrolito polimérico sólido o membrana de intercambio, situada entre el ánodo y el cátodo. A ambos lados del EME se disponen sendas placas con campos de flujo que permiten alimentar los reactantes a través de la superficie del sustrato poroso de los electrodos.

Se espera que esta tecnología proporcione un apoyo importante en el suministro energético, necesario para impulsar la industria, transporte, comunicaciones, educación, tecnología y agricultura en los próximos años. Si bien actualmente se encuentran disponibles algunas aplicaciones con pilas de combustible, éstas se encuentran aún en una etapa demostrativa. Por lo tanto, la tecnología de las pilas de combustible se encuentra todavía en fase de investigación.

Algunos aspectos importantes que buscan perfeccionarse en esta etapa de investigación son: búsqueda de nuevos materiales para fabricación y construcción de componentes; modelado; obtención de topologías eficientes de sistemas de control y potencia; desarrollo e implementación de simuladores y emuladores; desarrollo de sistemas de

cogeneración de energía eléctrica; y empleo en prototipos, demostradores y sistemas reales en la industria automotriz; aplicaciones estacionarias y portátiles.

Los materiales de carbono mesoporosos ordenados (OMCs) han atraído gran interés desde el descubrimiento de las sílices mesoporosas, ya que se pueden obtener a partir de éstas mediante la técnica de nanomoldeo. Básicamente, esta técnica consiste en rellenar la porosidad de un material inorgánico (generalmente sílice o zeolitas) con un material precursor de carbono. Tras la carbonización del composite formado y la eliminación del esqueleto inorgánico con un agente químico, se obtiene un material de carbono cuya estructura porosa es una réplica inversa de la del material inorgánico utilizado como molde. Los materiales de carbono obtenidos por este método presentan elevadas áreas superficiales, grandes volúmenes de poro y una estructura porosa formada por poros de tamaño uniforme en el rango de los mesoporos (R. Ryoo et al., Advanced Materials 9 (2001) 677). Estas características son difíciles de conseguir a partir de los métodos de activación de materiales de carbono empleados tradicionalmente, ya que son procesos que no se controlan fácilmente, lo que hace que esta técnica tenga gran interés.

La estructura del material carbonoso obtenido mediante la técnica de nanomoldeo está fuertemente influenciada por el material inorgánico utilizado como nanomolde, además de las condiciones de preparación, por lo que es posible obtener una gran variedad de materiales de carbono con diferentes propiedades estructurales (grado de ordenamiento, tamaño de poro, superficie específica, etc.) a través de la selección de nanomoldes inorgánicos con las propiedades estructurales adecuadas. Es necesario que estos nanomoldes presenten una estructura porosa 3D para obtener un material carbonoso estable, como por ejemplo, la de las sílices MCM-48 y MSU-H (F. Schüth et al., Chemistry of Materials 13 (2001) 3184; A.-H. Lu et al., Comptes Rendus Chimie 8 (2005) 609).

La sílice es el material inorgánico más utilizado como

nanomolde, dada la gran diversidad de métodos de obtención de sílices mesoporosas, lo que permite obtener materiales con una amplia gama de estructuras porosas. La sílice más estudiada como nanomolde para preparar materiales carbonosos ordenados es la SBA-15, debido a que su producción a nivel industrial es sencilla y económica. Además, presenta una estructura mesoporosa ordenada interconectada por microporos (S.H. Joo et al., Journal of Physical Chemistry 106 (2002) 4640), por lo que es posible obtener una réplica estable. A partir de la sílice SBA-15 es posible obtener dos tipos de materiales carbonosos (R. Ryoo et al., Studies in Surface Science and Catalysis 135 (2001) 1121): los materiales CMK-3, cuando se realiza un llenado completo de la estructura porosa de la sílice con el precursor de carbono, y los materiales CMK-5, cuando la estructura porosa de la sílice es solamente recubierta por el precursor de carbono.

La principal ventaja de la técnica de nanomoldeo es que permite sintetizar materiales carbonosos mesoporosos con un control preciso de sus propiedades estructurales, haciéndolos adecuados para su empleo en diversas áreas como la adsorción (Y. Xun et al., Journal of Colloid and Interface Science 310 (2007) 83), el almacenamiento de energía (A.B. Fuertes et al. Electrochimica Acta 50 (2005) 2799), o como soporte de electrocatalizadores (J. Ding et al., Electrochimica Acta 50 (2005) 3131).

En los últimos años, se ha empezado a estudiar la aplicación de los materiales carbonosos obtenidos por la técnica de nanomoldeo como soporte de electrocatalizadores para pilas de combustible de electrolito polimérico. Estos materiales se han empezado a utilizar como soporte de Pt (F. Su et al., Chemical Materials 17 (2005) 3960) y Pt–Ru (J. Ding et al., Electrochimica Acta 50 (2005) 3131) para pilas de combustible de electrolito polimérico cuyo ánodo se alimenta con hidrógeno (PEMFC) o alcohol (DAFC), respectivamente, y cuyo cátodo se alimenta con oxígeno puro o aire. En todos los casos se ha observado que la actividad de los electrocatalizadores soportados sobre OMCs es más elevada que la del electrocatalizador comercial que utiliza

como soporte negro de humo, incluso en los casos en los que el área superficial del electrocatalizador comercial es mayor y presenta tamaños de partícula de Pt más pequeños que en los electrocatalizadores soportados sobre carbones ordenados.

Una medida de las prestaciones de la celda de combustible es el voltaje proporcionado por la celda a una densidad de corriente determinada. Unas mejores prestaciones están asociadas a un voltaje más elevado a una determinada densidad de corriente, o una mayor densidad de corriente a un voltaje determinado. Un problema que se ha encontrado en la pila de combustible es la disminución de sus prestaciones debido a las pérdidas óhmicas provocadas por la disminución de la conductividad electrónica de los electrodos al usar éstos electrocatalizadores, como consecuencia, entre otros factores, de la baja conductividad de los OMCs.

Inesperadamente, el tratamiento térmico de los OMCs a temperaturas elevadas conduce a un aumento de las prestaciones de la celda de combustible, lo que supone una importante mejora.

Descripción de la invención

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para incrementar la conductividad eléctrica de un material de carbono mesoporoso ordenado (CMK-3) obtenido mediante la técnica de nanomoldeo, donde dicho procedimiento se caracteriza por que comprende tratar térmicamente en atmósfera inerte dicho material de carbono mesoporoso ordenado.

De manera particular, el material de carbono mesoporoso ordenado (CMK-3) empleado en el procedimiento puede ser obtenido a partir de un proceso caracterizado por comprender las siguientes etapas:

(a) adición a al menos un precursor de mesoporosidad de al menos un precursor de sílice. Preferentemente, la proporción másica de precursor de sílice a precursor de mesoporosidad es igual o superior a 2 ;

(b) curado térmico de la mezcla obtenida en el paso (a);

(c) calcinación del compuesto obtenido en el paso (b);

(d) adición de al menos un precursor de carbono al compuesto obtenido en el paso (c) mediante impregnación incipiente;

(e) curado térmico del compuesto obtenido en el paso (d) a una temperatura de al menos 100°C durante no menos de 12 horas;

(f) carbonizado del compuesto obtenido en el paso (e);

(g) lavado del compuesto carbonizado en el paso (f) con una solución seleccionada preferentemente entre una solución de ácido fluorhídrico (HF), sosa (NaOH) o una disolución de 1 M de sosa en agua-etanol, para la eliminación de la sílice.

A continuación se explica de forma detallada cada uno de los pasos anteriores:

En una realización particular de la invención, el precursor de mesoporosidad puede consistir en el copolímero Pluronic P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$). De manera preferida, dicho precursor de mesoporosidad puede ser empleado en disolución. Para ello, es posible preparar una disolución acuosa de ácido clorhídrico de al menos 1.77 M a la que se adiciona el copolímero Pluronic P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$).

A continuación, es posible adicionar el precursor de sílice. De manera preferida, este precursor de sílice puede consistir en tetraetilortosilicato (TEOS). Asimismo, en una realización preferida en la que adición del TEOS se lleve a cabo en una disolución de Pluronic P123 previamente preparada según se ha descrito, dicha adición puede llevarse a cabo preferentemente en una proporción másica TEOS/P123 de al menos 2.

El curado térmico del compuesto obtenido en el paso (a) se lleva a cabo para que tenga lugar la precipitación de la sílice. Esta etapa puede llevarse a cabo en un sistema cerrado, preferentemente durante un tiempo igual o superior a 24 horas. Las condiciones de dicho curado dependerán del precursor de sílice utilizado. De esta forma, la temperatura de curado suele variar entre temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), hasta aproximadamente 120°C, siendo

preferiblemente de 108°C. De este modo, de manera preferente, el curado térmico del compuesto obtenido en el paso (a) se lleva a cabo durante un tiempo de al menos 3 h y una temperatura comprendida entre temperatura ambiente y 120°C. Posteriormente, el compuesto obtenido puede someterse a un proceso de filtrado, lavado con agua hasta obtener un filtrado de pH=7, y secado preferentemente a temperatura ambiente durante 24 h, seguido de un posterior secado preferentemente a 108°C durante 24 h.

Durante la calcinación del compuesto obtenido en el paso (b) se produce la eliminación del precursor de mesoporosidad. En una realización particular en la que el precursor de mesoporosidad sea un surfactante P123, la calcinación puede llevarse a cabo a una temperatura que puede ser igual o superior a 500°C durante al menos 5 h en una atmósfera inerte, preferentemente en atmósfera de N_2.

Tras la calcinación, una vez obtenidas las plantillas silíceas, se procede a preparar los soportes carbonosos a partir de dichas plantillas silíceas mediante impregnación incipiente. Para ello, se emplea un "precursor de carbono" que, a efectos de esta invención, corresponde a un compuesto carbonizable que da 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. Asimismo, es posible adicionar un iniciador de la polimerización como por ejemplo HNO_3. De este modo, se obtiene un compuesto polimérico con el que es posible impregnar las distintas plantillas silíceas preparadas.

Tras la adición del precursor de carbono, se lleva a cabo una etapa de curado térmico del compuesto obtenido en el paso (d). Esta etapa de curado térmico que se realiza a no menos de 100°C durante no menos de 12 horas.

La carbonización del compuesto obtenido en el paso (e) se produce a una temperatura igual o superior a 700°C durante al menos 2 h en una atmósfera inerte, preferentemente en atmósfera de N_2, obteniéndose un compuesto sílice-carbono.

El lavado del compuesto carbonizado del paso (f), descrito anteriormente, con una solución seleccionada preferentemente entre una solución de ácido fluorhídrico (HF), hidróxido de sodio (NaOH) o una disolución de al menos 1 M de NaOH en agua-etanol (70:30 v/v), da lugar a la eliminación de las plantillas silíceas.

Una realización preferida del procedimiento de obtención del material de carbono comprende además el paso de lavar preferentemente con agua y secar el compuesto obtenido después del proceso de eliminación de las plantillas silíceas.

De manera preferente, el tratamiento térmico del material de carbono mesoporoso ordenado (CMK-3) se caracteriza por que comprende:

(a) introducir el material de carbono mesoporoso ordenado (CMK-3) en al menos un horno eléctrico trifásico. De manera particular, el material de carbono mesoporoso ordenado puede introducirse en el horno en un portamuestras de grafito cilíndrico;

(b) a continuación, se procede al cerrado hermético del horno eléctrico, preferentemente mediante un sistema de anclajes, y se procede al purgado del mismo, como paso previo al tratamiento térmico. Este proceso de purgado del horno puede llevarse a cabo, preferentemente, mediante sucesivos ciclos de vacío/flujo de Ar, con la finalidad de garantizar la ausencia de oxígeno en su interior. De manera particular, este flujo de Ar puede ser de en torno a 2 l/min;

(c) posteriormente, el material de carbono mesoporoso ordenado es sometido a una temperatura de entre 1500 y 2000°C, preferentemente a 1500°C. Este tratamiento comprende además someter el material de carbono a rampas de calentamiento de 5 a 10°C/min, durante tiempos de estancia de entre 30 minutos y 2 horas.

Es asimismo objeto de la invención el material de carbono obtenible mediante este proceso, el cual se designa como gCMK-3. Este material se caracteriza por que presenta conductividades eléctricas de entre 10 S/cm y 20 S/cm, y

preferentemente de 17 S/cm, frente a los 0,01 S/cm obtenidos para el material sin tratar. Esto provoca menores pérdidas óhmicas en la pila de combustible y, por tanto, aumenta su eficacia. El tratamiento térmico a elevadas temperaturas (> 1000°C) de los CMK-3 provoca una reorganización de la estructura cristalina incrementando su ordenamiento, lo que finalmente se traduce en una mayor conductividad eléctrica. Paralelamente, se produce una disminución del área superficial del material, si bien la superficie retenida en el material después del tratamiento térmico es aún apreciable y, además, la proporción de mesoporos es mucho mayor.

El tratamiento térmico descrito puede llevarse a cabo preferentemente en al menos un horno eléctrico trifásico provisto de un programador de temperatura y sistema externo de refrigeración, preferentemente mediante agua. De manera preferente, la parte interna del horno es de grafito y lleva una resistencia, asimismo de grafito, de sección preferentemente cilíndrica. La medida de la temperatura puede realizarse mediante un termopar Ni/Cr tipo K localizado preferentemente en la zona central de la cámara de calentamiento, así como al menos un pirómetro óptico que permita medir la temperatura a través de un tubo de grafito que puede atravesar la pared del horno a la misma altura que el termopar. Cuando el horno alcanza una temperatura de aproximadamente 950°C, el termopar se retira automáticamente del interior de la cámara de calentamiento, al mismo tiempo que el pirómetro entra en funcionamiento.

Un objeto adicional de la presente invención se refiere al uso de los materiales de carbono descritos anteriormente para la fabricación de electrocatalizadores. Es por tanto objeto adicional de la invención un procedimiento para la obtención de electrocatalizadores caracterizado por que comprende la deposición de al menos un metal sobre el material gCMK-3 descrito anteriormente, donde la deposición se realiza por un método seleccionado entre impregnación, coloidal o microemulsión.

En una realización preferida dicho procedimiento de

obtención del electrocatalizador comprende además la reducción del metal depositado. La reducción del metal es necesaria si se realiza una impregnación de los gCMK-3 con una disolución de una sal de metal.

En una realización más preferida, el metal depositado sobre el material carbonoso gCMK-3 se selecciona de entre Ru, Re, Os, Mo, Sn, Cr, Ni, Rh, Ir, W, Co, Pd y Pt, o cualquiera de sus combinaciones, siendo en una realización aún más preferida seleccionado de entre Pt, Ru, Sn, Ni, Co y Cr, o cualquiera de sus combinaciones. En una realización aún más preferida es Pt y/o combinaciones de Pt con al menos otro metal de los mencionados anteriormente y puede ser bimetálico o trimetálico. En una realización aún más preferida puede consistir en Pt, Cr y Co.

Es objeto adicional de la invención un electrocatalizador obtenible por el procedimiento descrito anteriormente, caracterizado por que comprende gCMK-3 y un metal sobre dicho gCMK-3.

Adicionalmente, es objeto de la invención el uso de dicho electrocatalizador para la fabricación de un ensamblaje membrana-electrodo (EME).

Asimismo, es objeto de la invención un EME que comprenda el electrocatalizador según se ha descrito anteriormente, así como el uso del mismo para la fabricación de una celda de combustible. Preferiblemente, dicha celda de combustible es una celda de combustible de electrolito polimérico cuyo ánodo se alimenta con hidrógeno (PEMFC) o alcohol (DAFC) y cuyo cátodo se alimenta con oxígeno puro o aire.

En una realización preferida de la invención, la celda de combustible se selecciona de entre hidrógeno o alcohol. En una realización más preferida, el alcohol se selecciona de entre metanol, 2-propanol, propanotriol, etanol y etilenglicol, o cualquiera de sus combinaciones.

Es objeto adicional de la invención el uso de la celda de combustible según se ha descrito anteriormente, para la obtención de energía.

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.

Breve descripción de las figuras

· La Figura 1 muestra imágenes TEM de los materiales gCMK-3 obtenidos a partir del procedimiento de la invención;

· La Figura 2 muestra curvas de polarización en celda de tres electrodos para reducción de O_2 sobre electrodos de Pt-Cr-Co obtenidas con un electrodo de disco rotatorio a 1600 rpm en disolución de H_2SO_4 0,5 M saturada de O_2, v= 2 mV/s;

· La Figura 3 muestra curvas de polarización en una celda sencilla DMFC, utilizando como cátodos los catalizadores de Pt-Cr-Co sintetizados y como ánodos Pt-Ru/Vulcan XC-72 a 60°C. El ánodo es alimentado con metanol 2,0 mol/dm^3 y a 1,5 ml/min, y el cátodo es alimentado con oxígeno puro a 50 ml/min.

Ejemplos de realización de la invención

Ejemplo 1.- Síntesis de catalizadores

Este ejemplo ilustra la síntesis de catalizadores de platino-cromo-cobalto soportados sobre materiales carbonosos de altas prestaciones. Este catalizador se utilizó para evaluar su comportamiento electroquímico en la reacción de reducción de oxígeno y su tolerancia a la presencia de alcohol. El catalizador fue preparado como se describe a continuación:

El primer paso fue disolver 10 g del copolímero P123 en una disolución 1.77 M de ácido clorhídrico en agua, que se mantuvo en agitación durante dos horas a una temperatura de 50°C. Transcurrido este tiempo se añadieron 21.4 ml de TEOS gota a gota y se mantuvo en agitación dos horas a la misma temperatura. Posteriormente, se produjo la precipitación de la sílice introduciendo el gel formado en una estufa a 108°C

durante 24 horas. A continuación, la muestra se filtró y se lavó con agua destilada hasta alcanzar pH neutro. Por último, el producto obtenido se mantuvo a temperatura ambiente durante 24 horas y después se introdujo en una estufa a 108°C durante 24 horas. Finalmente, las muestras se calcinaron a 500 °C durante 6 h en una planta escala banco.

Una vez obtenidas las plantillas silíceas se prepararon los soportes carbonosos a partir de éstas mediante impregnación incipiente. Para ello se mezcló una resina furánica con acetona y se añadió como iniciador de la polimerización HNO_3. De este modo se obtuvo un compuesto polimérico con el que posteriormente se impregnaron las distintas sílices preparadas. Para ello se utilizaron 10 gramos de resina y 4 gramos de acetona; calculándose la cantidad necesaria de mezcla para impregnar totalmente la plantilla. La sílice impregnada se secó en una estufa a 108°C durante 24 horas y posteriormente se carbonizó a 700°C durante 2 horas, obteniéndose un compuesto sílice-carbono.

Para eliminar la sílice, se lavó la muestra con una mezcla 1 M de NaOH en agua-etanol (70:30 v/v) a 60°C durante 24 h. Tras este tiempo, se lavó con agua destilada. Una vez eliminada la sílice, los soportes carbonosos se secaron en una estufa a 108°C durante 24 horas.

El soporte carbonoso (5-6 g) se depositó en un portamuestras de grafito cilíndrico que fue introducido en el horno eléctrico ya descrito. A continuación, y como paso previo al tratamiento térmico, se procedió al purgado del horno mediante sucesivos ciclos de vacío/flujo de Ar con la finalidad de garantizar la ausencia de oxígeno en su interior. Las muestras fueron tratadas en flujo de Ar (de aproximadamente 2 l/min) a diferentes temperaturas, utilizando rampas de calentamiento de 5-10°C/min, y tiempos de estancia de 1h.

Una vez preparado el soporte, se procedió a depositar las nanopartículas metálicas utilizando el método de reducción con borohidruro sódico [Salgado, J.R.C. et al., J. Phys. Chem. B 108 (2004) 17767; Salgado, J.R.C. et al., J. Power Sources 138 (2004) 56]. En este método se vierten 80

mg de carbón en 80 ml de H_2O, aplicando ultrasonidos durante 45 minutos y en agitación 12 horas para lograr la dispersión del material de carbono en la disolución y su hidratación para un buen anclaje de los metales en el soporte.

A la dispersión anterior se le añade, gota a gota, en ultrasonidos y a temperatura controlada de 20°C, la cantidad adecuada de la disolución de los metales preparada a partir de una disolución de H_2PtC_{16} al 8% en peso y de sales de $CoCl_2$ y $CrCl_36H_2O$ (las cantidades utilizadas responden a una proporción atómica de los metales 2:1:1). Se utilizaron cantidades apropiadas del precursor para obtener una carga metálica total de Pt-Co-Cr del 20%.

Una vez añadida la disolución metálica, se ajusta el pH a 11 con hidróxido sódico y se deja 12 horas en agitación. Posteriormente, los metales se reducen con una disolución que contiene 1 mg de borohidruro sódico por mL de H_2O, que se añade también gota a gota en ultrasonidos. A continuación, se filtra en kitasato a presión reducida, se lava con abundante agua milli-Q y se deja secar 12 horas a 65°C.

Se ha observado que la morfología de los materiales gCMK-3 consiste en barras de carbono de tamaño uniforme y forma hexagonal dispuestas en la misma dirección, como se puede ver en la Figura 1. Las barras de carbono se encuentran interconectadas entre sí. En cuanto a sus propiedades texturales, por ejemplo, aquellos preparados a 1500°C, y utilizando una rampa de calentamiento de 10°C, presentaban un área superficial de 600 m^2/g y un volumen de poro de 0.43 m^3/g; mientras que sus conductividades eléctricas se encontraban en un rango de 10 S/cm a 20 S/cm lo que supone un incremento de aproximadamente 850 veces en el valor de esta propiedad física con respecto al material CMK-3 sin tratar térmicamente.

Ejemplo 2.- Preparación del EME

Una vez preparado el catalizador, se preparó el EME para posteriormente, probarlo en una pila de combustible de electrolito polimérico.

Preparación del cátodo

En primer lugar, al catalizador de Pt-Cr-Co soportado sobre gCMK-3 (contenido de metal 20% en peso) se le añadió 6 veces su masa de agua ultrapura y 6 veces su masa de isopropanol. A continuación, a la mezcla anterior se le adicionó una cantidad total de disolución de Nafion® al 5% en peso (Aldrich), de tal manera que la relación en masa ionómero/carbón era de 1 a 3,2. Seguidamente, la dispersión obtenida se homogeneizó en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos. La "tinta" así preparada se aerografió sobre una capa difusora ELAT LT1400 (BASF Fuel Cells Inc.) hasta alcanzar un contenido de metal de 2.0 mg/cm^2. Finalmente, el electrodo se impregnó con 16 mg/cm^2 de disolución de Nafion® al 5% en peso (Aldrich) y se secó en una estufa de vacío a 60°C.

Preparación del ánodo

En primer lugar, se preparó una capa difusora partiendo de un sustrato macroporoso Toray TGPH-090 (Toray Industries Inc.) hidrofobizado. Sobre este sustrato se depositó una dispersión compuesta por negro de humo Vulcan® XC-72R (Cabot Corp.) y politetrafluoroetileno (60% en peso suspensión en agua, Aldrich) al 20% en peso, con un contenido de carbón de 2.0 mg/cm^2. La capa difusora resultante se sinterizó en una mufla a 250°C y 380°C durante 30 minutos a cada temperatura, en presencia de aire. Seguidamente, se preparó una "tinta" compuesta por un catalizador de Pt-Ru (1:1 a/o)/Vulcan XC-72R (contenido del 40% en peso de metal, Premetek Co.), al que se le añadió 6 veces su masa de agua ultrapura y 6 veces su masa de isopropanol. A continuación, a la mezcla anterior se añadió una disolución de Nafion al 5% en peso (Aldrich), de tal manera que la relación másica ionómero/carbón era de 1 a 3.2. Seguidamente, la dispersión obtenida se homogeneizó en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos. La "tinta" se aerografió sobre la capa difusora preparada previamente hasta alcanzar un contenido de metal de 2.0 mg/cm^2. Finalmente, el electrodo se impregnó con 16 mg/cm^2 de

disolución de Nafion® al 5% en peso (Aldrich) y se secó en una estufa de vacío a 60°C.

Preparación del EME

Se preparó un EME de 5 cm^2 de área geométrica activa, disponiendo el ánodo y el cátodo preparados anteriormente a ambos lados de una membrana de Nafion®115 (de 125 µm de espesor, DuPont) y prensando el conjunto a 50 bar durante 180 s y 135°C.

Ejemplo 3.- Evaluación de las prestaciones de los EME

Se prepararon tres EME cuyas composiciones se detallan seguidamente: (1) Pt-Ru/Vulcan XC-72|Nafion115|Pt/gCMK-3, (2) Pt-Ru/Vulcan XC-72|Nafion115|Pt/CMK-3 y (3) Pt-Ru/Vulcan XC-72|Nafion115|Pt/Vulcan XC-72. Las prestaciones de los EME preparados se evaluaron mediante el registro de curvas de polarización, en celda sencilla de metanol directo, DMFC. Para ello, el ánodo se alimentó con una disolución acuosa de metanol de concentración 2.0 mol/dm^3 precalentada a 60°C de temperatura y a presión atmosférica, mientras que el cátodo se alimentó con oxígeno puro seco a un caudal de 50 ml/min y a presión atmosférica. La Figura 3 muestra gráficamente las prestaciones de los EME preparados, de acuerdo con la presente invención. Así, el EME con el electrocatalizador de Pt-Cr-Co soportado sobre gCMK-3 de la presente invención, EME (1), es el que proporciona mejores prestaciones en todo el intervalo de densidades de corriente, por encima del EME (3), con el electrocatalizador de Pt-Cr-Co/Vulcan XC-72 y del EME (2), con el electrocatalizador de Pt-Cr-Co/CMK-3, respectivamente.

Reivindicaciones

1. Procedimiento para incrementar la conductividad eléctrica de un material de carbono mesoporoso ordenado (CMK-3) obtenido mediante la técnica de nanomoldeo, donde dicho procedimiento comprende tratar térmicamente en atmósfera inerte dicho material de carbono mesoporoso ordenado.

2. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizado por que comprende un proceso inicial previo de obtención del material de carbono mesoporoso ordenado, donde dicho proceso se caracteriza por que comprende:

(a) adicionar a al menos un precursor de mesoporosidad al menos un precursor de sílice en una proporción másica de precursor de sílice a precursor de mesoporosidad de al menos 2;

(b) curado térmico de la mezcla obtenida en el paso (a);

(c) calcinación del compuesto obtenido en el paso (b);

(d) adición de al menos un precursor de carbono al compuesto obtenido en el paso (c);

(e) curado térmico del compuesto obtenido en el paso (d) a una temperatura de al menos 100°C durante un tiempo de al menos 12 horas;

(f) carbonizado del compuesto obtenido en el paso (d);

(g) lavado del compuesto carbonizado en el paso (f) con ácido fluorhídrico (HF), sosa (NaOH) o una disolución de 1 M de sosa en agua-etanol, dando lugar al material de carbono mesoporoso ordenado.

3. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 2, donde el precursor de sílice consiste en tetraetilortosilicato.

4. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 2 o 3, donde el curado térmico del compuesto obtenido en el paso (a) se lleva a cabo durante un tiempo de al menos 3 h y una temperatura comprendida entre temperatura ambiente y 120°C.

5. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 3, donde tras la etapa de curado térmico y previamente a la calcinación se lleva a cabo un proceso adicional de filtrado, lavado con agua hasta obtener un filtrado de pH igual a 7, y secado del filtrado obtenido.

6. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, donde la calcinación se lleva a cabo a una temperatura de al menos 500°C durante al menos 5 h en una atmósfera de N_2.

7. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, donde el precursor de carbono es seleccionado de entre una resina furánica y una mezcla de resorcinol y formaldehido.

8. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, donde la carbonización del compuesto obtenido en el paso (e) se produce a una temperatura de al menos 700°C durante al menos 2 h en una atmósfera de N_2.

9. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, caracterizado por que comprende adicionalmente lavar con agua y secar el compuesto obtenido en la etapa (g).

10. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, donde el tratamiento térmico del material de carbono mesoporoso ordenado se caracteriza por que comprende:

(a) introducir el material de carbono mesoporoso ordenado en al menos un horno eléctrico;
(b) cerrar herméticamente el horno eléctrico y purgar dicho horno eléctrico hasta eliminar el oxígeno del interior del horno eléctrico;
(c) posteriormente, el material de carbono mesoporoso ordenado es sometido a una temperatura entre 1500 y 2000°C.

11. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 10, donde en la etapa (c) el material de carbono mesoporoso ordenado es sometido a una temperatura entre 1500 y 2000°C durante un tiempo comprendido entre 30 minutos y 2 horas.

12. Material de carbono obtenible a partir de un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

13. Material de carbono, de acuerdo a la reivindicación 12, caracterizado porque presenta una conductividad eléctrica de entre 10 S/cm y 20 S/cm.

14. Electrocatalizador que comprende un material de carbono de acuerdo a la reivindicación 12 o 13 y al menos un metal depositado sobre dicho material de carbono.

15. Electrocatalizador, de acuerdo a la reivindicación 14, donde el metal es seleccionado entre Ru, Re, Os, Mo, Sn, Cr, Ni, Rh, Ir, W, Co, Pd y Pt, o cualquiera de sus combinaciones.

16. Procedimiento de obtención de un electrocatalizador de acuerdo a la reivindicación 14 o 15, donde la deposición del metal sobre el material de carbono se lleva a cabo por un método seleccionado entre impregnación, coloidal o microemulsión.

17. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 16, caracterizado por que comprende una etapa adicional de reducción del metal depositado sobre el material de carbono.

18. Ensamblaje membrana-electrodo caracterizado por que comprende un electrocatalizador de acuerdo a la reivindicación 14 o 15.

19. Uso de un ensamblaje membrana-electrodo de acuerdo a la reivindicación 18 para la fabricación de una celda de combustible.

20. Uso, de acuerdo a la reivindicación 19, donde la celda de combustible es una celda de electrolito polimérico cuyo ánodo se alimenta con hidrógeno o alcohol y cuyo cátodo se alimenta con oxígeno puro o aire.

21. Uso, de acuerdo a la reivindicación 20, donde el alcohol se selecciona de entre metanol, 2-propanol, propanotriol, etanol y etilenglicol, o cualquiera de sus combinaciones.

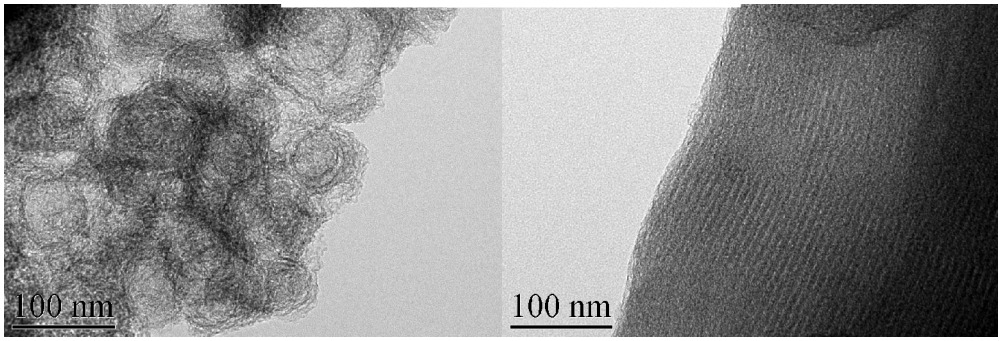
100 nm
100 nm

FIG. 1

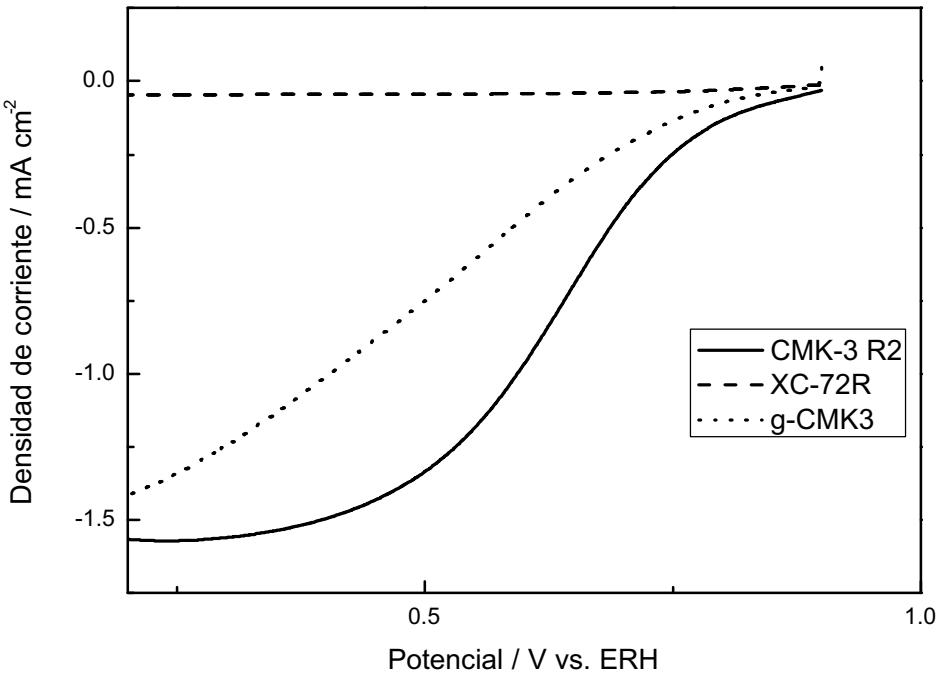
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
Densidad de corriente / mA cm-2
0.5
1.0
Potencial / V vs. ERH
CMK-3 R2
XC-72R
g-CMK3

FIG. 2

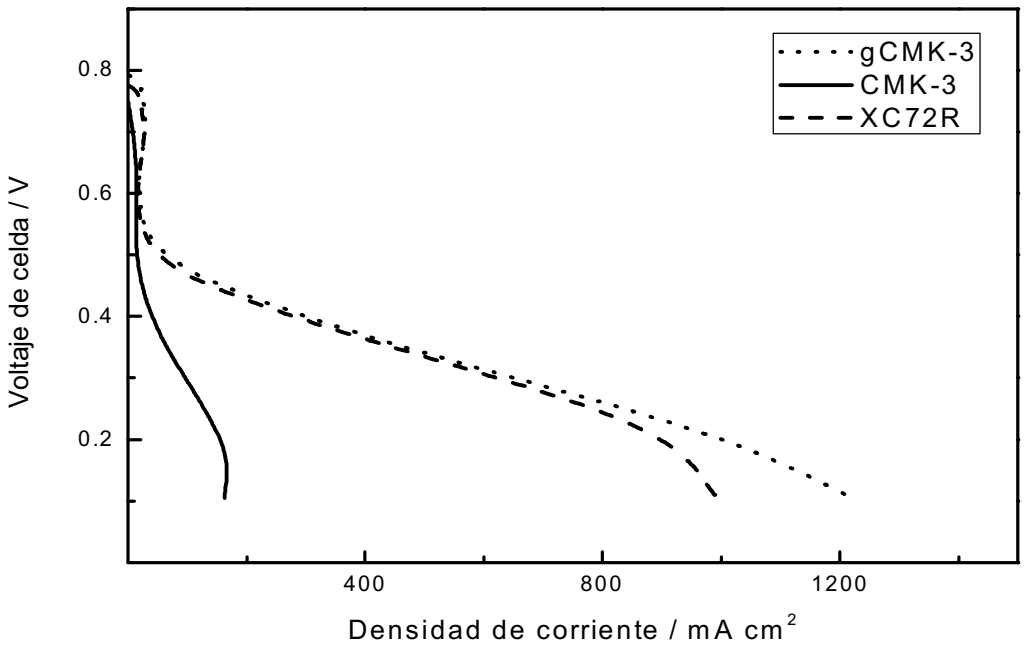
gCMK-3
CMK-3
XC72R
0.8
0.6
0.4
0.2
Voltaje de celda / V
400
800
1200
Densidad de corriente / mA cm^2

FIG. 3

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201131616

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 07.10.2011

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** ***B01J21/18*** (2006.01)
C01B31/02 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	FUERTES, A., et al., Graphitic mesoporous carbons synthesised through mesostructured silica templates, Carbon, 2004, Vol. 42, págs. 3049-3055.	1-21
X	KRUK, M., et al., Partially graphitic, high-surface-area mesoporous carbons from polyacrylonitrile template by ordered and disordered mesoporous silicas, Microporous and Mesoporous Materials, 2007, Vol. 102, págs. 178-187.	1-21
X	WANG, L., et al., Preparation of graphitizable ordered mesoporous carbon from asphaltene and their electrochemical performance, Carbon Conference, 2010 Proceedings, Conference held at Clomson University, Clomson, South Carolina, Julio 11-16, 2010 [en línea], [recuperado el 02.01.2013]. Recuperado de Internet de: The American Carbon Society, Carbon Conference Archive, 1995-2007: <URL: http://acs.omnibooksonline.com/papers/2010_324.pdf >	1-21
X	GADIOU, R., et al., Graphitization of carbons synthesized in a confined geometry, Carbon, 2006, Vol. 44, págs. 3348-3378.	1-21
X	TERRES ROJAS, Eduardo, Síntesis, caracterización y propiedades fisicoquímicas de materiales nanoporosos de carbono, Tesis Doctoral, 2006. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., págs.. XXVI, 27 y 117. Recuperado de Internet : <URL: http://www.ipicyt.edu.mx/storage-sipicyt/materialbiblioteca/020035TerresRojas.pdf>	1-21

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	Examinador	Página
25.01.2013	M. M. García Poza	1/5

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

B01J, C01B

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

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 21.01.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones		**SI**
	Reivindicaciones	1-21	**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones		**SI**
	Reivindicaciones	1-21	**NO**

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	FUERTES, A., et al., Graphitic mesoporous carbons synthesised through mesostructured silica templates, Carbon, 2004, Vol. 42, págs. 3049-3055.	
D02	KRUK, M., et al., Partially graphitic, high-surface-area mesoporous carbons from polyacrylonitrile template by ordered and disordered mesoporous silicas, Microporous and Mesoporous Materials, 2007, Vol. 102, págs. 178-187.	
D03	WANG, L., et al., Preparation of graphitizable ordered mesoporous carbon from asphaltene and their electrochemical performance, Carbon Conference, 2010.	
D04	GADIOU, R., et al., Graphitization of carbons synthesized in a confined geometry, Carbon, 2006, Vol. 44, págs. 3348-3378.	
D05	TERRES ROJAS, Eduardo, Síntesis, caracterización y propiedades fisicoquímicas de materiales nanoporosos de carbono, Tesis Doctoral, 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 preparación de un material de carbono mesoporoso ordenado con conductividad eléctrica elevada, el material de carbono obtenido, el electrocatalizador que comprende dicho material, el procedimiento de preparación de dicho electrocatalizador, el conjunto membrana-electrocatalizador y su uso en una celda de combustible.

El documento D01 divulga un procedimiento de tratamiento térmico de un material de carbono mesoporoso ordenado, obtenido por nanomoldeo a partir de una sílice mesoporosa ordenada (SBA-15). Dicho tratamiento térmico consiste en el calentamiento del material de carbono en una atmósfera de argón, hasta 2300ºC, durante 0,5 horas. Con este tratamiento se consigue una estructura de carbono mesoporoso ordenado grafitizado, con una conductividad eléctrica de 4,2 S/cm. Este material se puede utilizar como soporte de catalizadores en sistemas de celda de combustible a baja temperatura.

El documento D02 divulga un procedimiento de tratamiento térmico de un material de carbono mesoporoso ordenado (CMK-3), obtenido por nanomoldeo a partir de una sílice mesoporosa ordenada (SBA-15). Dicho tratamiento térmico consiste en el calentamiento del material de carbono en una atmósfera de argón, con una rampa de calentamiento de 10k/min hasta 2470k, donde se mantiene durante una hora y posteriormente se lleva a cabo la refrigeración hasta temperatura ambiente durante 2 horas. Con este tratamiento se consigue una estructura de carbono mesoporoso ordenado grafitizado, manteniendo al mismo tiempo el tamaño de poros.

El documento D03 divulga un procedimiento de tratamiento térmico de un material de carbono mesoporoso ordenado, obtenido por nanomoldeo a partir de una sílice mesoporosa ordenada (SBA-15). Dicho tratamiento térmico consiste en el calentamiento del material de carbono en una atmósfera de argón, a diferentes temperaturas (900 a 1400 ºC). Con este tratamiento se consigue una estructura de carbono mesoporoso ordenado grafitizado, que presenta una conductividad eléctrica mayor.

El documento D04 divulga un procedimiento de tratamiento térmico de un material de carbono mesoporoso ordenado, obtenido por nanomoldeo a partir de una sílice mesoporosa ordenada (SBA-15). Dicho tratamiento térmico consiste en el calentamiento del material de carbono en una atmósfera de argón, a diferentes temperaturas (900 a 2500ºC). Con este tratamiento se consigue una estructura de carbono mesoporoso ordenado grafitizado.

El documento D05 divulga un procedimiento de tratamiento térmico de un material de carbono mesoporoso ordenado, obtenido por nanomoldeo a partir de una sílice mesoporosa ordenada (MCM48). Dicho tratamiento térmico consiste en el calentamiento del material de carbono en una atmósfera de argón, a diferentes temperaturas (1000 a 2800ºC). Con este tratamiento se consigue una estructura de carbono mesoporoso ordenado grafitizado.

A la vista de la información divulgada en los documentos citados, se considera que el objeto de la invención, recogido en la reivindicación 1 carece de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

Las características técnicas del procedimiento recogidas en las reivindicaciones dependientes 2 a 11, también son conocidas a partir de los documentos citados. Por lo tanto, se considera que el objeto de la invención recogido en dichas reivindicaciones carece de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

En relación a la reivindicación 12, referente al material definido en términos de su procedimiento de preparación. Esta reivindicación únicamente sería admisible si el producto, como tal, cumple los requisitos de patentabilidad, esto es, es nuevo y tiene actividad inventiva. Sin embargo, tales requisitos no se cumplen en este caso ya que los documentos D01 a D05 divulgan materiales carbonosos ordenados grafitizados con las mismas características que las recogidas en la solicitud. En consecuencia, el objeto de la reivindicación recogido en dicha reivindicación carece de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

Las características técnicas del material recogidas en las reivindicaciones dependientes 13 y 18, así como sus usos, recogidos en las reivindicaciones 19 a 21, también se encuentran divulgados en los documentos citados. Por lo tanto, se considera que el objeto de la invención recogido en dichas reivindicaciones carece de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

Por último, el electrocatalizador, según se recoge en las reivindicaciones 14 y 15, así como su procedimiento de preparación, según se recoge en las reivindicaciones 16 y 17, aunque no se encuentran idénticamente divulgados en los documentos anteriormente citados, se encuentran divulgados en los documentos citados por D01, y por ser ampliamente conocidos por el experto en la materia, no se han incluido explícitamente en dicho documento, aunque dichos conocimientos se incorporan al mismo por referencia. Por lo tanto, el objeto de la invención recogido en dichas reivindicaciones carece de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).