

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 814**

21 Número de solicitud: 201030671

51 Int. Cl.:  
**B01J 21/18** (2006.01)  
**B01J 37/00** (2006.01)  
**C01B 31/00** (2006.01)  
**B82Y 30/00** (2011.01)  
**B01J 23/42** (2006.01)  
**B01J 27/20** (2006.01)  
**H01M 4/92** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **03.05.2010**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **07.12.2011**

Fecha de la concesión: **03.10.2012**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **16.10.2012**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**16.10.2012**

73 Titular/es:  
**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
 CIENTÍFICAS (CSIC)** (Titular al 80%)  
**SERRANO, 117**  
**28006 MADRID, ES y**  
**UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA** (Titular al 20%)

72 Inventor/es:  
**LÁZARO ELORRRI, MARÍA JESÚS;**  
**MOLINER ÁLVAREZ, RAFAEL;**  
**CALVILLO LAMANA, LAURA;**  
**CELORRIO REMARTÍNEZ, VERÓNICA y**  
**PASTOR TEJERA, ELENA**

74 Agente/Representante:  
**Pons Ariño, Ángel**

54 Título: **ELECTROCATALIZADORES PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE BAJA TEMPERATURA.**

57 Resumen:  
 Electrocatalizadores para pilas de combustible de baja temperatura.  
 La presente invención proporciona un procedimiento para preparar nanoespirales de carbono las cuales son usadas para la fabricación de un electrocatalizador soportado sobre dichas nanoespirales de carbono (CNC), a su vez dicho electrocatalizador se usa para la fabricación de celdas de combustible de baja temperatura (pilas de combustible de electrolito polimérico o de alcohol directo). El carácter grafítico de este tipo de materiales les proporciona unas propiedades electrónicas que lo hacen adecuado para su uso como soporte de catalizadores metálicos.

ES 2 369 814 B1

## DESCRIPCIÓN

Electrocatalizadores para pilas de combustible de baja temperatura

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de nanoespirales de carbono las cuales son usadas para la fabricación de un electrocatalizador soportado sobre dichas nanoespirales de carbono (CNC), a su vez dicho electrocatalizador se usa para la fabricación de celdas de combustible de baja temperatura (pilas de combustible de electrolito polimérico o de alcohol directo).

10 **Estado de la técnica anterior**

La limitación de recursos, el impacto ambiental y la falta de equidad en el acceso a estos recursos son factores que condicionan la sostenibilidad del modelo energético actual. En este contexto, el hidrógeno surge como un nuevo vector energético, es decir, un transportador de energía primaria hasta los lugares de consumo, que ofrece importantes ventajas. El hidrógeno debe considerarse como un portador de energía en sí mismo, que además puede utilizarse como combustible para una amplia variedad de usos finales. Como combustible abre una nueva era en el sector del transporte ya que permite utilizar para este fin las energías renovables, las fósiles y la nuclear al tiempo que reduce drásticamente las emisiones de CO<sub>2</sub>. El uso generalizado del hidrógeno contribuye a la reducción de los impactos medioambientales derivados de la actividad energética, entre los que se incluyen el calentamiento global y las emisiones de monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre y otros contaminantes.

El desarrollo de las pilas de combustible está estrechamente ligado al desarrollo de la economía del hidrógeno y 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. Las aplicaciones de las pilas de combustible abarcan desde dispositivos portátiles, donde las pilas empleadas son de pequeño tamaño, pasando por sistemas móviles como vehículos de todo tipo, hasta generadores de calor y energía en aplicaciones estacionarias. De entre todos los tipos, las pilas de combustible de baja temperatura, entre las que se encuentran las de electrolito polimérico (PEMFC) y las de alcohol directo (DAFC), son las candidatas más prometedoras para aplicaciones portátiles y estacionarias debido a su bajo peso, su baja temperatura de operación (55-95°C), y su rápido arranque (Lamy *et al.*, *J. Power Sources* 105 (2002) 283).

Uno de los principales problemas de las pilas de combustible DAFC (alimentadas por metanol, etanol o etilenglicol) es la baja eficiencia de los electrocatalizadores anódicos que utilizan, debido al envenenamiento del catalizador (por CO y otros intermedios producidos en la oxidación del alcohol), lo que limita el desarrollo de esta tecnología. Hasta el momento, se ha demostrado que los catalizadores basados en platino son los mejores para las pilas de combustible DAFC. Sin embargo, el platino es un metal precioso, y su limitada disponibilidad y su elevado precio representan grandes obstáculos para el uso extendido de este tipo de pilas. Por tanto, uno de los grandes retos para reducir el coste de estos sistemas es el desarrollo de catalizadores que no contengan platino o con un bajo contenido de éste. Por ello, se han estudiado catalizadores binarios y ternarios basados en platino y catalizadores que no contienen platino para este tipo de pilas (Zhou *et al.*, *J. Power Sources* 131 (2004) 217). Sin embargo, aunque se han realizado grandes progresos en el desarrollo de catalizadores no basados en platino, éstos todavía presentan baja actividad y estabilidad, lo que hace que su uso en pilas de combustible de baja temperatura no sea viable actualmente. Por tanto, la comercialización de la tecnología DAFC depende del desarrollo de catalizadores con un bajo contenido en platino que mejore la utilización del metal y reduzca así la cantidad necesaria de éste y, como consecuencia, los costes de esta tecnología.

Para lograr este objetivo se propone el uso de materiales de carbono con propiedades texturales y química superficial controlables como soporte de electrocatalizadores. Desde un punto de vista práctico, tan importante como las propias nanopartículas catalíticas, es el soporte sobre el que se encuentran depositadas, pues éste va a permitir una optimización del catalizador, así como su estabilización. Un soporte de electrocatalizador ideal debe combinar una buena conductividad eléctrica con una estructura porosa muy accesible, que facilite el contacto con el electrolito, de modo que las partículas de catalizador entren en contacto con los reactivos. Los soportes electrocatalíticos que más se utilizan actualmente son los negros de carbono. Sin embargo, los negros de carbono como el Vulcan XC-72, tienen una elevada proporción de poros pequeños que resultan inaccesibles al electrolito. Los materiales de carbono que reunirían los requisitos necesarios (por ejemplo una estructura porosa abierta y accesible, área superficial relativamente elevada y alta conductividad eléctrica) son aquellos compuestos por nanoestructuras de carbono grafitico. De hecho, se ha observado que diversas nanoestructuras de carbono recientemente desarrolladas, tales como los nanotubos de carbono (Paoletti *et al.*, *J. Power Sources* 183 (2008) 84), nanofibras de carbono (Tang *et al.*, *J. Colloid Interf. Sci.* 269 (2004) 26), nanocápsulas de carbono (Han *et al.*, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1922), o nanoespirales de carbono (Hyeon *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 4352), resultan más eficientes como soportes de electrocatalizadores que los negros de carbono habitualmente empleados. Entre estos materiales, las nanoespirales de carbono han atraído recientemente gran atención debido a la combinación de su buena conductividad eléctrica, derivada de su estructura grafitica, y su amplia porosidad, que permite minimizar las resistencias difusionales entre los reactivos/productos. Sin embargo, los métodos de síntesis para estos materiales, como el arco eléctrico (Ligarte *et al.*, *Carbón* 33 (1995) 989), la vaporización láser (Guo *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* 243 (1995) 49) y la deposición química de vapor (Yang *et al.*, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 465), tienen muchas limitaciones en términos de producción a gran escala y rentabilidad debido a las altas temperaturas necesarias (arco eléctrico, 5000-20000°C; vaporización láser, 4000-5000°C); por lo que se hace necesario el desarrollo de técnicas en fase sólida.

Las propiedades de los soportes de carbono tienen gran influencia sobre la preparación y el comportamiento de los catalizadores. En la última década, se ha prestado gran atención a la interacción platino-soporte. Se cree que esta interacción tiene gran influencia sobre el crecimiento, estructura y dispersión de las partículas metálicas sobre el soporte carbonoso, mejorando las propiedades catalíticas y la estabilidad del electrocatalizador (Yu *et al.*, *J. Power Sources* 172 (2007) 133; Prado-Burguete *et al.*, *J. Catal.* 115 (1989) 98). Sin embargo, todavía no se conocen bien estos efectos y el mecanismo de interacción. Por tanto, la optimización de los soportes carbonosos es muy importante en el desarrollo de las pilas de combustible de baja temperatura.

### Descripción de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para preparar nanoespirales de carbono las cuales son usadas para la fabricación de un electrocatalizador soportado sobre dichas nanoespirales de carbono (CNC), a su vez dicho electrocatalizador se usa para la fabricación de celdas de combustible de baja temperatura (pilas de combustible de electrolito polimérico o de alcohol directo). El carácter gráfico de este tipo de materiales les proporciona unas propiedades electrónicas que lo hacen adecuado para su uso como soporte de catalizadores metálicos.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de nanoespirales de carbono, (a partir de ahora procedimiento de la invención) que comprende las etapas:

- a. adición de al menos una sal metálica a una disolución acuosa que comprende un precursor de carbono y gel de sílice, dicha sal metálica va a catalizar la reacción de grafitización del precursor de carbono,
- b. curado térmico del compuesto obtenido en la etapa (a) hasta 120°C,
- c. carbonización del compuesto obtenido en la etapa (b) a una temperatura mayor o igual de 900°C,
- d. lavado del compuesto obtenido en la etapa (c) con el fin de eliminar la sílice utilizada, lo que dará lugar a la porosidad del material, y
- e. eliminación de las sales metálicas del material obtenido en la etapa (d) con agente oxidante.

El material de carbono producido mediante el procedimiento de la invención son nanoespirales de carbono (CNC “Carbón NanoCoils”). Dichas nanoespirales de carbono consisten en tubos de carbono, formados por planos gráficos perfectamente paralelos, entrelazados entre sí con una morfología en espiral.

En una realización preferida el procedimiento de la invención además comprende un tratamiento del compuesto obtenido en la etapa (e) que comprende las etapas sucesivas de: secado, lavado con agua y secado.

Por “precursor 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 mezcla de resorcinol y formaldehído.

Por “sales metálicas” se refiere en la presente invención a una mezcla de sales de metales de transición o sus compuestos inorgánicos, preferiblemente una mezcla de sales de níquel, cobalto o cualquiera de sus combinaciones. Preferiblemente la sal metálica se selecciona de entre: nitratos, oxalatos, hidróxidos, sulfatos, cloruros o cualquiera de sus combinaciones.

En una realización preferida el curado térmico de la etapa (b) se realiza a temperaturas de entre 75 y 95°C.

En una realización preferida la carbonización de la etapa (c) se realiza durante al menos 3 horas.

El lavado de la etapa (d) se puede realizar con una sustancia que se selecciona de entre HF, NaOH, EtOH o cualquiera de sus combinaciones.

En una realización preferida el agente oxidante de la etapa (e) se selecciona de la lista que comprende: halógeno, permanganato, hipoclorito, clorato, ácido nítrico, peróxidos, ácido sulfúrico, o cualquiera de sus combinaciones. En una realización más preferida el agente oxidante es ácido nítrico.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a nanoespirales de carbono obtenibles por el procedimiento de la invención.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso de las nanoespirales de carbono descritas anteriormente para la fabricación de un electrocatalizador.

Un cuarto aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un electrocatalizador que comprende la deposición de un metal sobre las nanoespirales de carbono descritas anteriormente donde la deposición se realiza por un método que se selecciona de entre impregnación, coloidal o microemulsión.

En una realización preferida dicho procedimiento de obtención del electrocatalizador además comprende la reducción del metal depositado sobre las nanoespirales de carbono. La reducción del metal es necesaria si se realiza una impregnación de CNC con una disolución de una sal de metal. En una realización más preferida, el metal depositado sobre las nanoespirales de carbono, se selecciona de entre Ru, Re, Os, Mo, Sn, Cr, Ni, Rh, Ir, W, Co, Pd o cualquiera de sus combinaciones. Siendo en una realización aún más preferida el metal seleccionado de entre Pt, Ru, Sn, V, 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 Pt-Ru.

En un quinto aspecto, la presente invención se refiere a un electrocatalizador obtenible por el procedimiento descrito anteriormente, y que comprende CNC y un metal sobre las CNC.

Un sexto aspecto de la presente invención se refiere al uso del electrocatalizador de la invención para la fabricación de un MEA (ensamblaje electrodo-membrana o también conocido como “membrane-electrode assembly”).

Un séptimo aspecto de la presente invención se refiere a un MEA que comprende el electrocatalizador según se ha descrito anteriormente.

En un octavo aspecto la presente invención se refiere al uso de MEA, según se ha descrito anteriormente, para la fabricación de una celda de combustible. Preferiblemente la celda es una celda de combustible de baja temperatura (PEMFC o DAFC).

En una realización preferida la celda combustible se selecciona de entre hidrógeno o alcohol. En una realización más preferida el alcohol se selecciona de entre etanol, metanol o etilenglicol.

Un noveno aspecto de la presente invención se refiere a una celda de combustible que comprende la MEA según se ha descrito anteriormente.

Preferiblemente la celda está alimentada por un combustible que se selecciona de entre hidrógeno, alcohol o cualquiera de sus combinaciones.

Más preferiblemente el alcohol se selecciona de entre etanol, metanol, etilenglicol o cualquiera de sus combinaciones. Respecto a las pilas que utilizan hidrógeno como combustible, las pilas de combustible de alcohol directo (metanol, etanol, etilenglicol...) tienen la ventaja de utilizar un combustible líquido que facilita su transporte y almacenamiento, pudiéndose utilizar las instalaciones ya existentes. Por otra parte, la posibilidad de utilizar alcoholes obtenidos a partir de la fermentación de biomasa (bio-metanol, bio-etanol) hace mucho más interesante la aplicación de esta tecnología en el sector transporte como alternativa a los motores de combustión interna.

En un décimo aspecto, la presente invención se refiere al uso de la celda de combustible, según se ha descrito anteriormente, para la obtención de energía.

Los materiales de carbono grafiticos han atraído gran atención para su uso en almacenamiento de hidrógeno, catálisis y electroquímica, debido a su alta conductividad electrónica y resistencia mecánica. Los materiales de carbono de carácter grafitico, tales como las nanoespirales de carbono (CNC), tienen alta conductividad y propiedades electrónicas únicas que afectan a la transferencia de electrones y a la orientación de metal. Propiedades que hacen que muestren un mejor comportamiento electroquímico que los hasta ahora utilizados negros de carbono. A pesar de sus *a priori* buenas características, el uso de materiales grafiticos se ha visto limitado debido a sus características desfavorables, como la baja superficie específica. Sin embargo, las nanoespirales de carbono presentan una superficie accesible así como una amplia distribución de tamaños de poro, facilitando el acceso del gas hasta las partículas metálicas que es donde tienen lugar las reacciones electroquímicas. Por otra parte, los grupos oxigenados superficiales creados durante el tratamiento de eliminación de las sales metálicas utilizadas como catalizadores de la grafitización, 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.

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

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad del electrocatalizador de la presente invención.

A continuación se expone una realización preferida del procedimiento de la invención, éste se realiza mediante las siguientes etapas:

- 5 a) Inicialmente, se prepara una disolución acuosa de formaldehído de relación molar de al menos 100 H<sub>2</sub>O:2 HCHO a la que opcionalmente se añadirá gel de sílice para crear la mesoporosidad y evitar la aglomeración de las partículas de catalizador. Preferentemente se añade gel de sílice en proporción molar de al menos 100 H<sub>2</sub>O:0,6 SiO<sub>2</sub>. Posteriormente, se procede a la adición de nitratos de las sales metálicas que catalizarán la grafitización del material preparado, preferiblemente de níquel y cobalto. Éstas se añadirán en proporción molar de no menos de 100 H<sub>2</sub>O:0,2 Ni:0,2 Co. Por último, se añadirá el resorcinol en proporción molar 10 100 H<sub>2</sub>O:1 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>.
- 15 b) El curado térmico del compuesto obtenido en el paso (a) se lleva a cabo para que tenga lugar la solidificación del mismo. En primer lugar, se realiza en un sistema cerrado durante al menos 3 h. Las condiciones de dicho curado dependerán del precursor polimérico de carbono utilizado. De esta forma, la temperatura de curado puede variar entre la temperatura ambiente (de 10 a 35°C) y hasta aproximadamente 120°C, preferiblemente se utilizarán 85°C.
- 20 c) Durante el carbonizado del compuesto obtenido en el paso (b) se produce la grafitización catalítica del mismo a una temperatura que tiene que ser de al menos 900°C durante al menos 3 h en una atmósfera inerte, pudiéndose utilizar N<sub>2</sub>, Ar, He o combinaciones de los mismos.
- 25 d) El lavado del compuesto carbonizado del paso (c), descrito anteriormente, con 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 mesoporosidad del material tras ser eliminada la sílice mediante dicho lavado.
- 30 e) Uno de los pasos más relevantes para obtener el material de carbono de la invención es la eliminación de las sales metálicas después del lavado de la etapa (d). Este proceso se lleva a cabo mediante la utilización de un agente oxidante, en fase líquida durante al menos 0,5 h, que preferiblemente puede ser, pero sin limitarse a un halógeno, permanganato hipoclorito, clorato, ácido nítrico, peróxidos, ácido sulfúrico y/o mezclas de todos ellos. Preferiblemente el agente oxidante es ácido nítrico concentrado. Durante este lavado, además se consigue modificar la química superficial del material carbonoso, creando grupos oxigenados en su superficie. En la Tabla 1 se presenta la cantidad de éstos grupos en comparación con el Vulcan XC-72R (soporte comercial utilizado), obtenidos mediante la deconvolución de las curvas de CO y CO<sub>2</sub> desorbidos en experimentos de desorción a temperatura programada (TPD).
- 35

TABLA 1

40

Muestra	Área de pico CO <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )		Área de pico CO ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )		
	Carboxílico	Anhídrido Lactona	Anhídrido	Fenol	Quinona
Vulcan XC-72R	0	0	0	0	317
CNC	90	80	110	90	10

50

55 Las nanoespirales de carbono se pueden observar en la Figura 1. Estos materiales presentaban un área superficial y volumen de poro adecuados para su utilización como soporte de electrocatalizadores, y una distribución de tamaños de poro bimodal siempre dentro del rango de la mesoporosidad. Además, presentaban un alto grado de grafitización (determinado mediante difracción de rayos X (Figura 2) y espectroscopia Raman (Figura 3)), lo que se traduce en una elevada conductividad eléctrica.

60

#### Ejemplo 1

65 Este ejemplo ilustra la síntesis de catalizadores basados en platino y platino-rutenio soportados sobre nanoespirales de carbono sintetizadas a partir de la grafitización catalítica de una mezcla de resorcinol-formaldehído. Este catalizador se utilizó para evaluar su comportamiento electroquímico en la oxidación de CO y diversos alcoholes en medio ácido.

El catalizador fue preparado como se describe a continuación:

Se tomaron 8,5 ml de una disolución de formaldehído (98%) y se añadió agua destilada hasta obtener un volumen de 100 ml. A esta disolución se adicionaron 5,5 g de una mezcla de nitratos de níquel y cobalto (1:1 molar) que actuarán como catalizadores de grafitización. Posteriormente se añadieron 2 g de sílice para evitar la aglomeración de las partículas de catalizador y crear la mesoporosidad del material carbonoso. Finalmente, se añadieron 6 g de resorcinol. Una vez conseguida una disolución homogénea, se sometió a la mezcla a un tratamiento térmico a 85°C en un vial cerrado durante 3 h que posteriormente se abrió y se procedió al secado de la misma a 108°C durante 24 h.

Una vez curado, el *composite* se muele, para conseguir que el proceso de grafitización se lleve a cabo de forma homogénea, y se introdujo en un reactor de cantal de 68 cm de longitud y 2,5 cm de diámetro, donde se carboniza a 900°C en atmósfera de nitrógeno (100 ml/min) durante 3 h. Posteriormente, se realizó un lavado con una mezcla 1 M de NaOH en agua-etanol (70:30 v/v) a 60°C durante 24 h, para eliminar la sílice. Después de este tratamiento el material se lavó con agua destilada hasta obtener un pH del filtrado igual a 7. A continuación se secó en una estufa a 108°C durante una noche. Con el fin de eliminar las partículas metálicas utilizadas como catalizadores de la grafitización, el soporte se introdujo en 100 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado (65% wt.) con agitación continua. Transcurridas 2 h, el soporte se filtró y lavó con abundante agua destilada hasta obtener un filtrado con pH igual a 7. A continuación se secó en una estufa a 108°C durante una noche.

Una vez preparado el soporte, se procedió a depositar las nanopartículas metálicas (platino y platino-rutenio) por el método de reducción con borohidruro de sodio. Para preparar 100 mg de catalizador, se disolvieron 20 mg de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O para el caso del catalizador de platino y 5,88 mg de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O + 14,12 mg de RuCl<sub>3</sub> para el caso de los catalizadores de platino-rutenio en 35 ml de agua ultrapura. Dicha disolución se añadió gota a gota sobre una disolución de 80 mg de soporte carbonoso en 80 ml de agua ultrapura; manteniendo siempre ésta mezcla en un baño de ultrasonidos por debajo de temperatura ambiente. Al acabar de añadir todos los metales se dejó 20 min la disolución en ultrasonidos para posteriormente ajustar el pH de la disolución a 5 con NaOH concentrado (en agua milli-q). Se mantuvo 30 min más en ultrasonidos, y se dejó toda la noche en agitación magnética. A continuación, se colocó la suspensión del soporte y los metales en ultrasonidos en un baño con hielo. Se preparó una disolución de NaBH<sub>4</sub> en agua milli-Q en proporción 1 mg de NaBH<sub>4</sub>/1 mg de metal/1 ml de agua, y se añadió gota a gota a la suspensión a razón de 1 ml cada 3 min. Al terminar se dejó 1 h en ultrasonidos, y después toda la noche en agitación magnética. Finalmente, se filtró y se lavó con abundante agua y se secó en una estufa durante una noche a 60-70°C.

Se prepararon catalizadores con un 20 % en peso de carga metálica y una relación molar platino:rutenio de 1:1, para poder compararlos con el catalizador comercial (E-TEK), que contiene el mismo porcentaje y relación de metales. En la Tabla 2 se presenta la carga metálica así como la relación molar Pt:Ru obtenida en los catalizadores sintetizados, en comparación con la de los catalizadores comerciales de E-TEK.

TABLA 2

Catalizador	Carga metálica (wt.%)	Relación atómica Pt:Ru
Pt/CNC	20	-
Pt/C, E-TEK	16	-
Pt-Ru/CNC	15.50	66:34
Pt-Ru/C, E-TEK	20	50:50

Los difractogramas XRD de los catalizadores de Pt y Pt-Ru (Figura 4) mostraron la estructura cristalina de las nanopartículas metálicas, ya que se observó la presencia de los cinco picos característicos de la estructura centrada en las caras (fcc) de los cristallitos de Pt. En el caso de los catalizadores de Pt-Ru no se observaron picos característicos del Ru, indicando que los dos metales estaban aleados. Sin embargo, se observa un ligero desplazamiento de los picos hacia ángulos más altos debido al efecto del Ru.

Antes de realizar la medida en la pila, se hicieron estudios preliminares de voltametría cíclica de los catalizadores preparados con el fin de demostrar su mejor comportamiento que los catalizadores comerciales, tanto en la oxidación de CO como en la oxidación de alcoholes.

5 En la Figura 5 se presentan el primer y segundo ciclo de la oxidación de una monocapa de CO formada a 0,20 V normalizados por el área electroactiva. Para el catalizador comercial Pt/E-TEK se observa el comportamiento común descrito en la bibliografía, obteniéndose el pico de oxidación de CO a 0,86 V.

10 Sin embargo, para el catalizador de Pt soportado sobre las nanoespirales de carbono (Pt/CNC), se observan dos picos de oxidación de CO a 0,70 y 0,76 V. Es decir, el uso de nanoespirales de carbono como soporte da lugar a un desplazamiento del pico de oxidación de CO hacia potenciales más negativos, con respecto al Vulcan XC-72 usado en el catalizador comercial, sugiriendo que el CO puede oxidarse más fácilmente sobre este material. La aparición del pico a 0,70 V está relacionada con la presencia de grupos oxigenados superficiales en las CNC, creados durante el tratamiento con HNO<sub>3</sub>. Por tanto, de acuerdo con estos resultados, puede decirse que el catalizador soportado sobre 15 las nanoespirales de carbono es más tolerante al CO que el catalizador comercial Pt/E-TEK.

Respecto a los catalizadores bimetálicos de Pt-Ru, se observa en ambos casos un desplazamiento del potencial de pico de oxidación de CO hacia valores más negativos, respecto a los catalizadores de Pt/C. En el caso del catalizador comercial Pt-Ru/E-TEK, este pico se obtiene a 0,58 V, lo que coincide con lo descrito en la bibliografía. Al utilizar el catalizador Pt-Ru/CNC, el potencial de pico de oxidación de la monocapa de CO se obtiene alrededor de 0,49 V. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la relación atómica Pt:Ru en el catalizador soportado sobre las nanoespirales de carbono es 2:1, mientras que en el catalizador comercial es de 1:1. Por tanto, cabe esperar que un catalizador con relación 1:1 soportado sobre este material desplace hacia potenciales aún más negativos el pico de oxidación del CO.

25 Se registraron curvas cronoamperométricas al potencial aproximado de trabajo de una DAFC (0,60 V), de forma que se pudiera establecer el valor de las corrientes estacionarias para poder comparar los diferentes materiales y predecir su comportamiento en una DAFC. Se hicieron medidas tanto en metanol (Figura 6.a) como en etanol (Figura 6.b); las curvas obtenidas se muestran en la Figura 6.

30 En el caso de la oxidación de metanol, el catalizador de platino soportado sobre las nanoespirales presenta una densidad de corriente mayor que el catalizador Pt/E-TEK, demostrando de esta manera su mayor eficiencia en la oxidación de metanol. Para los catalizadores de Pt-Ru, el catalizador comercial presenta una mayor densidad de corriente, sin embargo, hay que tener en cuenta que el catalizador soportado sobre las nanoespirales de carbono tiene un menor contenido de rutenio, por lo que se espera que un catalizador de las mismas proporciones soportado sobre 35 las nanoespirales presente un mejor comportamiento que el comercial.

Para el caso de la oxidación de etanol, la densidad de corriente más elevada se obtiene para el catalizador Pt/CNC, siendo lo esperado obtener estos valores para un catalizador de Pt-Ru. Luego aunque en el ejemplo que nos ocupa 40 se obtenga mayor densidad de corriente para el catalizador Pt-Ru/E-TEK, un catalizador con el mismo contenido de metal y las mismas proporciones Pt-Ru soportado sobre las nanoespirales, presentará un mejor comportamiento en la oxidación de etanol.

## 45 Ejemplo 2

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

50 La MEA se preparó como se describe a continuación:

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

55 Se preparó una suspensión de 6,35 mg de catalizador y 21,2 mg de una disolución de Nafion al 10% en peso 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 tela de carbón 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/cm<sup>2</sup>, para poder compararlo con el electrodo de difusión de gas comercial (E-TEK Inc.) basado en Pt/Vulcan XC-72 (Pt, 20%, 0,5 mg/cm<sup>2</sup>).

60 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 una tela de carbón "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/Vulcan XC-72 (Pt, 65 20%, 0,5 mg/cm<sup>2</sup>). El catalizador presenta un área superficial específica de 60 m<sup>2</sup>/g y un tamaño de partícula de Pt de 4,7 nm.

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/cm<sup>2</sup> durante 90 s. 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 3% a 80°C durante 1 h para eliminar las impurezas orgánicas y a continuación con una disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M a 80°C durante 1 h. El H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se eliminó mediante repetidos lavados con agua destilada hirviendo.

### Ejemplo 3

La MEA preparada con el catalizador propuesto en la presente invención se probó en una celda de combustible de baja temperatura alimentada con hidrógeno y oxígeno en el ánodo y cátodo, respectivamente, de 1 cm<sup>2</sup> de área geométrica, trabajando a temperatura ambiente y presión atmosférica. La reacción que tiene lugar en la celda es la siguiente:  $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O + \text{calor} + \text{electricidad}$ .

La celda estaba equipada con cuatro borboteadores que contenían agua destilada a través de los cuales se hacían 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.

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.

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.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de nanoespirales de carbono que comprende las etapas:
- 5 a. adición de al menos una sal metálica a una disolución acuosa que comprende un precursor de carbono,
  - b. curado térmico del compuesto obtenido en la etapa (a) hasta 120°C,
  - 10 c. carbonización del compuesto obtenido en la etapa (b) a una temperatura mayor o igual de 900°C,
  - d. lavado del compuesto obtenido en la etapa (c), y
  - e. eliminación de las sales metálicas del material obtenido en la etapa (d) con agente oxidante.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, que además comprende un tratamiento del compuesto obtenido en la etapa (e) que comprende las etapas sucesivas de: secado, lavado con agua y secado.
- 20 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde el precursor de carbono de la etapa (a) se selecciona de entre una resina furánica o mezcla de resorcinol y formaldehído.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, donde el precursor de carbono es una mezcla de resorcinol y formaldehído.
- 25 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la sal metálica se selecciona de entre: nitratos, oxalatos, hidróxidos, cloruros, sulfatos o cualquiera de sus combinaciones.
6. Procedimientos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el metal de la sal metálica es un metal de transición.
- 30 7. Procedimiento según la reivindicación 6, donde el metal de la sal metálica se selecciona de entre níquel, cobalto o cualquiera de sus combinaciones.
- 35 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el curado térmico de la etapa (b) se realiza a temperaturas de entre 75 y 95°C.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la carbonización de la etapa (c) se realiza durante al menos 3 horas.
- 40 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el lavado de la etapa (d) se realiza con una sustancia que se selecciona de entre HF, NaOH, EtOH o cualquiera de sus combinaciones.
- 45 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde el agente oxidante de la etapa (e) se selecciona de la lista que comprende: halógeno, permanganato, hipoclorito, clorato, ácido nítrico, peróxidos, ácido sulfúrico, o cualquiera de sus combinaciones.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, donde el agente oxidante es ácido nítrico.
- 50 13. Nanoespirales de carbono obtenibles por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Uso de las nanoespirales de carbono según la reivindicación 13, para la fabricación de un electrocatalizador.
- 55 15. Procedimiento para la obtención de un electrocatalizador que comprende la deposición de un metal sobre las nanoespirales de carbono según la reivindicación 13, donde la deposición se realiza por un método que se selecciona de entre impregnación, coloidal o microemulsión.
- 60 16. Procedimiento según la reivindicación 15, que además comprende la reducción del metal depositado sobre las nanoespirales de carbono.
17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 ó 16, donde el metal se selecciona de entre Ru, Re, Os, Mo, Sn, Cr, Ni, Rh, Ir, W, Co, Pd o cualquiera de sus combinaciones.
- 65 18. Procedimiento según la reivindicación 17, donde el metal se selecciona de entre es Pt, Ru, Sn, V, Cr o cualquiera de sus combinaciones.
19. Electrocatalizador obtenible por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18.

20. Uso del electrocatalizador según la reivindicación 19, para la fabricación de una MEA.

21. MEA que comprende un electrocatalizador según la reivindicación 19.

5 22. Uso de la MEA según la reivindicación 21, para la fabricación de una celda de combustible.

23. Uso de la MEA según la reivindicación 22, donde la celda combustible se selecciona de entre hidrógeno o alcohol.

10 24. Uso de la MEA según la reivindicación 23, donde el alcohol se selecciona de entre etanol, metanol, etilenglicol o cualquiera de sus combinaciones.

25. Celda de combustible que comprende la MEA según la reivindicación 21.

15 26. Celda de combustible según la reivindicación 25, donde la celda está alimentada por un combustible que se selecciona de entre hidrógeno o alcohol.

27. Celda de combustible según la reivindicación 26, donde el alcohol se selecciona de entre etanol, metanol, etilenglicol o cualquiera de sus combinaciones.

20 28. Uso de la celda de combustible según la reivindicación 27, para la obtención de energía.

25

30

35

40

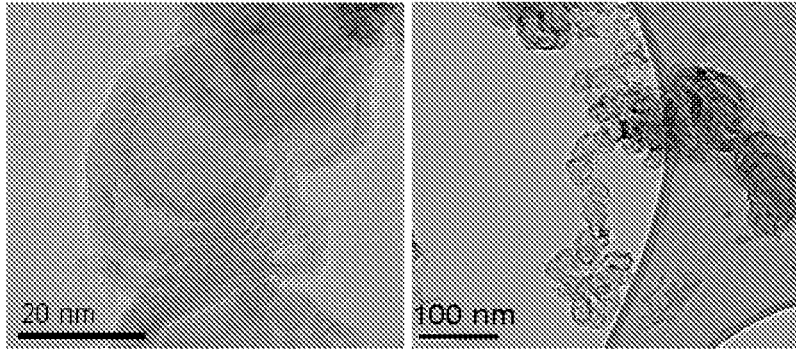
45

50

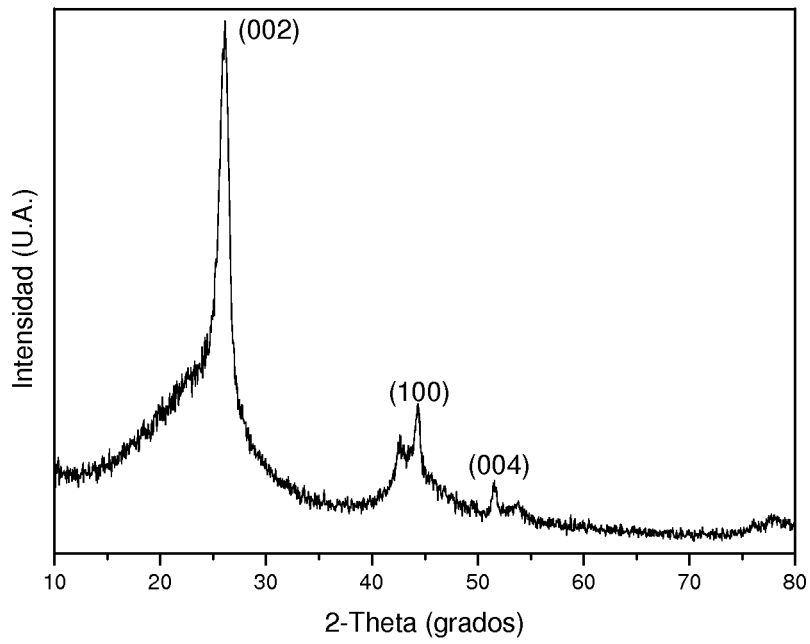
55

60

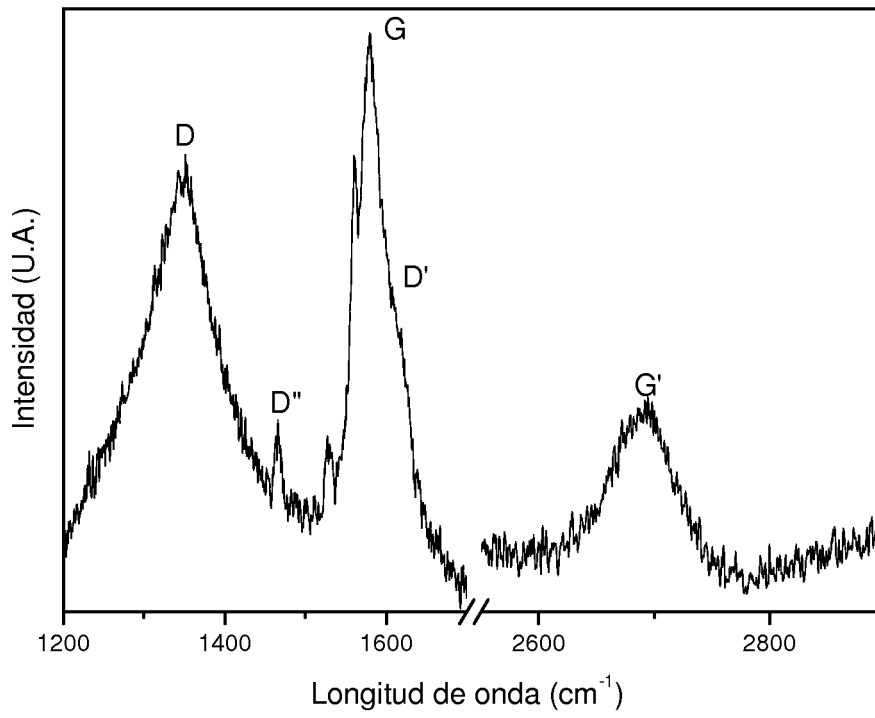
65



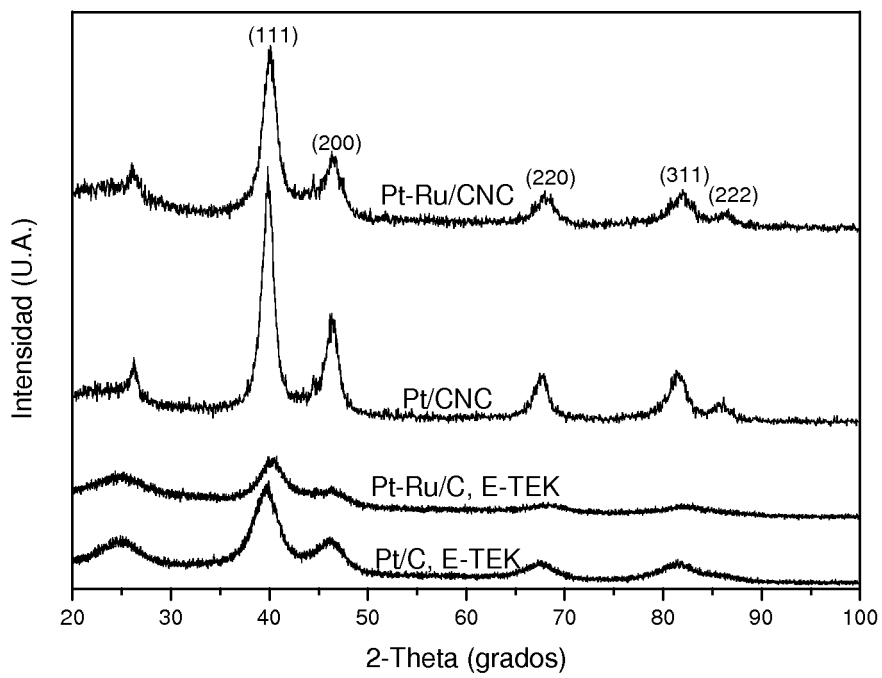
**FIG. 1**



**FIG. 2**



**FIG. 3**



**FIG. 4**

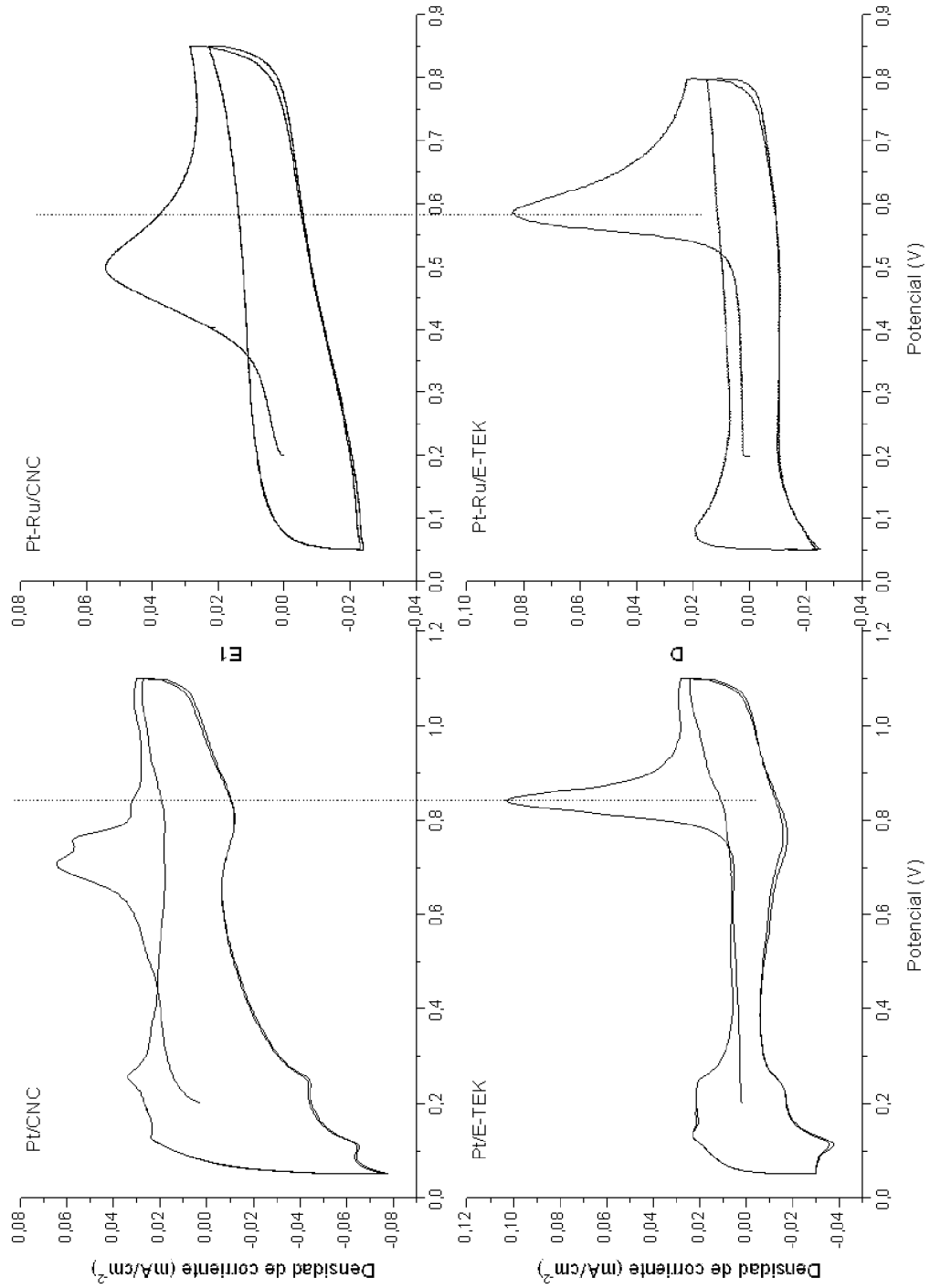
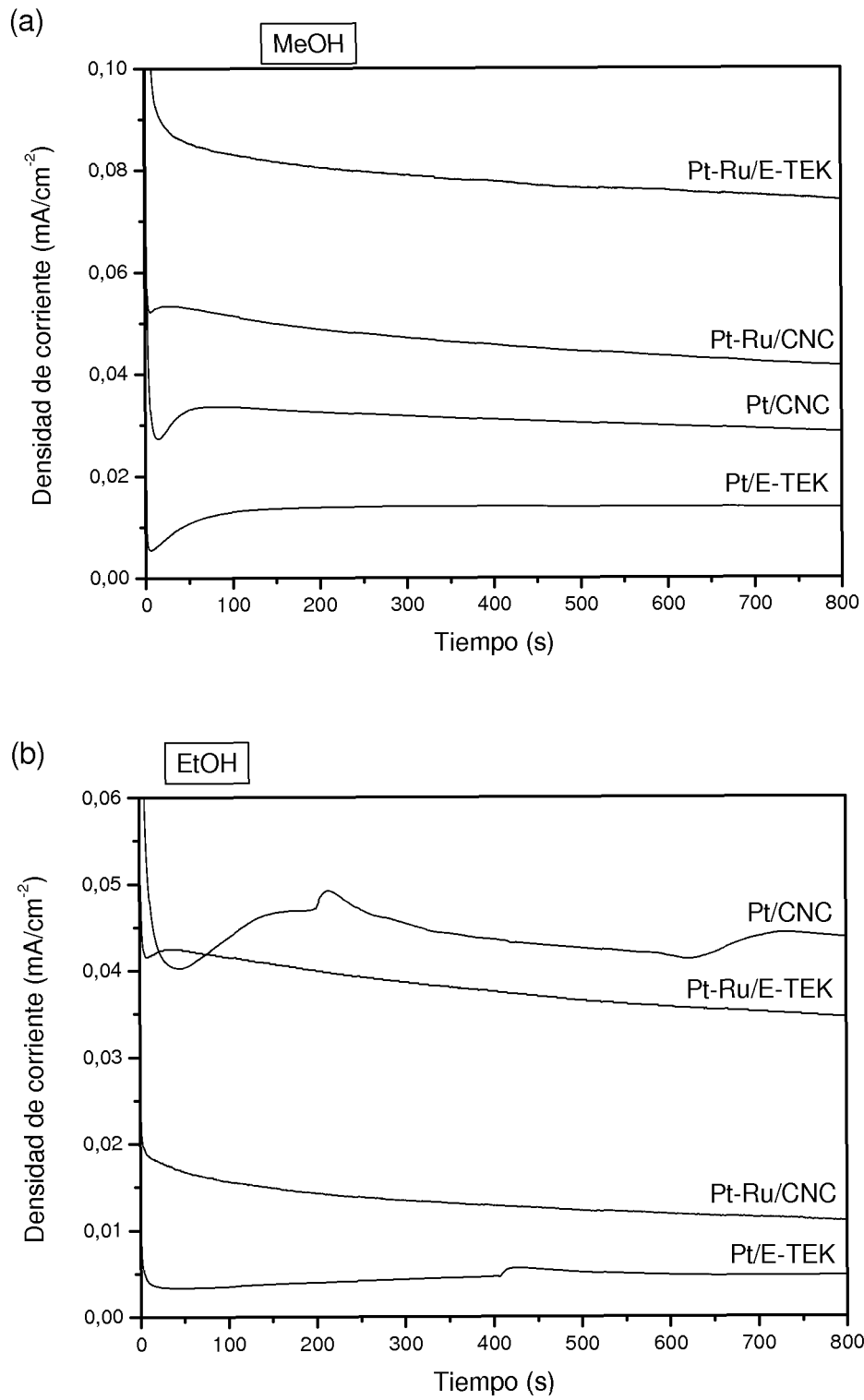


FIG. 5



**FIG. 6**



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201030671

②② Fecha de presentación de la solicitud: 03.05.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	HYEON, T. et al. "High-Performance Direct Methanol Fuel Cell Electrodes using Solid-Phase-Synthesized Carbon Nanocoils" ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION 22.09.2003 Volumen 42, N 36 paginas 4351-4356, todo el documento.	1-28
X	JI BONG JOO et al. "Simple synthesis of graphitic porous carbon by hydrothermal method for use as a catalyst support un methanol electro-oxidation" Catalysis Communications 12.02.2008 [online] Vol. 10 páginas 267-271; apartado 2.	1,5,6,10,11-28
X	US 20070265162 A1 (ZHANG et al.) 15.09.2007, ejemplo 1; reivindicaciones 1,7,8-10,15,16.	1-9,11-13
A	MARTA SEVILLA, ANTONIO B. FUERTES. "Easy synthesis of graphitic carbon nanocoils from saccharides" Materials Chemistry and Physics 2009 Vol. 113 paginas 208-241; resumen.	1-13

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  
09.06.2011

Examinador  
V. Balmaseda Valencia

Página  
1/4

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**B01J21/18** (2006.01)

**B01J37/00** (2006.01)

**C01B31/00** (2006.01)

**B82Y30/00** (2011.01)

**B01J23/42** (2006.01)

**B01J27/20** (2006.01)

**H01M4/92** (2006.01)

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

B01J, C01B, B82Y, 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, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 09.06.2011

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-28	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-28	<b>NO</b>

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	HYEON, T. et al. ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION 22.09.2003 Volumen 42, N 36 paginas 4351-4356.	
D02	JI BONG JOO et al. Catalysis Communications 12.02.2008 [online] Vol. 10 paginas 267-271.	
D03	US 20070265162 A1 (ZHANG et al.)	15.09.2007

**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 presente invención es un procedimiento de obtención de nanoespirales de carbono, las nanoespirales de carbono resultantes, el uso de las mismas para la fabricación de un electrocatalizador, un procedimiento de fabricación de dicho electrocatalizador, el electrocatalizador resultante y su uso en celdas de combustible.

El Documento D01 describe un procedimiento de obtención de nanoespirales de carbono para su empleo en la fabricación de electrocatalizadores de celdas de combustible de metanol. Dicho procedimiento comprende la mezcla de una sal de un metal de transición (Co, Ni) con un precursor de carbono (resorcinol-formaldehído) y sílice para evitar la aglomeración de las partículas. A continuación, el curado térmico a una temperatura de 85°C durante 3h, la carbonización del compuesto obtenido a 900°C, el lavado del mismo y la eliminación de las sales metálicas con un agente oxidante (una mezcla de HF y HNO<sub>3</sub>). Finalmente, sobre las nanoespirales resultantes se depositan nanopartículas metálicas de platino por el método de reducción con borohidruro sódico para su uso en celdas de combustible de metanol (todo el documento).

En el documento D02 se estudia la síntesis de carbono poroso grafitico para su uso como soporte en catalizadores de la electro-oxidación del metanol. Dicha síntesis, comprende la mezcla de partículas de sílice, un precursor de carbono (sucrosa) y una sal metálica (nitrato de plata) en agua desionizada, su curado a 190°C durante 10h y su carbonización a 900°C. Finalmente, la eliminación de la sílice y del metal mediante lavado y oxidación con una mezcla de HF y HNO<sub>3</sub>. Sobre el carbono grafitico resultante se deposita platino por reducción con formaldehído. De este modo, se obtiene un electrocatalizador cuya actividad se estudia en la electro-oxidación del metanol (apartado 2).

El documento D03, relativo a la obtención de nanoestructuras de carbono mediante el empleo de nanopartículas catalíticas que comprende, la adición de una disolución de hierro a una mezcla resorcinol y formaldehído, el curado a una temperatura de 80°C-90°C durante 3.5 horas y la carbonización a una temperatura superior a 900°C (1150°C). El composite resultante se pone a reflujo con HNO<sub>3</sub> durante 6-8 horas y, a continuación, se trata con una mezcla de (H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>//KMnO<sub>4</sub>) y, finalmente, se lava con agua y se seca.

Así por tanto, las características técnicas de las reivindicaciones 1-28 derivan, directamente y sin equívoco, de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.