

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 377**

51 Int. Cl.:

C01B 31/04 (2006.01)
H01M 8/1004 (2006.01)
H01M 4/92 (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01)
H01M 8/1011 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2008 PCT/US2008/008209**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.08.2009 WO09105076**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2008 E 08768859 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2255403**

54 Título: **Carbono grafitizado de alta área superficial y procedimientos para obtener el mismo**

30 Prioridad:
19.02.2008 US 33859

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.03.2017

73 Titular/es:
**CABOT CORPORATION (100.0%)
2 Seaport Lane Suite 1300
Boston MA 02210-2019, US**

72 Inventor/es:
**SUN, YIPENG;
SHEN, JIAN-PING;
RICE, GORDON;
ATANASSOVA, PAOLINA y
MOESER, GEOFFREY, D.**

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 606 377 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Carbono grafitizado de alta área superficial y procedimientos para obtener el mismo

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a carbono grafitizado. En particular, la invención se refiere a procedimientos para obtener carbono grafitizado de alta área superficial, que preferiblemente es adecuado para aplicaciones de catalizador.

Descripción de la información de antecedentes

- 10 Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos en los que la energía de una reacción química se convierte directamente en electricidad de corriente. Durante el funcionamiento de una pila de combustible, se alimenta un flujo continuo de combustible, por ejemplo, hidrógeno (o un combustible líquido tal como metanol), al ánodo mientras que, simultáneamente, se alimenta un flujo continuo de un oxidante, por ejemplo aire, al cátodo. El combustible se oxida en el ánodo produciendo una liberación de electrones a través de la ayuda de un catalizador. Estos electrones se conducen entonces a través de una carga externa al cátodo, donde el oxidante se reduce y los electrones se consumen, de nuevo a través de la ayuda de un catalizador. El flujo constante de electrones desde el ánodo hasta el cátodo constituye una corriente eléctrica que puede obtenerse para realizar trabajo útil.

- 15 Tradicionalmente, los catalizadores de pilas de combustible comprenden una fase activa dispuesta sobre partículas de soporte eléctricamente conductoras tales como negros de carbono. Además de la composición y la estructura de la fase activa empleada, la composición y la estructura de las partículas de soporte es de la mayor importancia. En general, las partículas de soporte deben tener un alta área superficial para maximizar la superficie sobre la que puede disponerse la fase activa y maximizar de ese modo el contacto reactante/catalizador.

- 20 Además, las partículas de soporte deben ser suficientemente duraderas en las condiciones de funcionamiento de la pila de combustible. Para la mayoría de las aplicaciones de las pilas de combustible, la fase de soporte debe ser suficientemente duradera en las condiciones de ciclación de carga y a altos potenciales. La durabilidad de los soportes de carbono usados comúnmente constituye un reto principal debido a la corrosión a los altos potenciales y temperaturas de la pila, y especialmente durante los ciclos de inicio/detención típicos para aplicaciones de transportación. Por tanto, existe la necesidad de partículas de soporte de alta área superficial altamente duraderas adecuadas para su uso como soportes de catalizador en aplicaciones de pilas de combustible, y en particular en aplicaciones de pilas de combustible para automóviles. W.J. Thomas, Carbón 1966, 3, 435 a 443 describe el efecto de la oxidación sobre la estructura de poros del negro de carbono grafitizado. El documento US-A-2002/0015888 se refiere a una batería secundaria de electrolitos no acuosa. El documento EP-A-0 890 549 da a conocer polvo de grafito adecuado para su uso como material de carbono para electrodos negativos. El documento US-A-2007/0003822 describe catalizadores duraderos de ciclos de voltaje. El documento US-A-2007/0037039 da a conocer composiciones útiles como catalizadores en electrodos de pilas de combustible. El documento EP-A-1 494 304 se refiere a electrocatalizadores para pilas de combustible.

Sumario de la invención

- La presente invención se refiere a procedimientos para obtener carbono grafitizado de alta área superficial, que preferiblemente es adecuado para su uso como partículas de soporte de catalizador. El carbono grafitizado de alta área superficial es particularmente adecuado para aplicaciones de catalizador en que una fase activa está dispuesta sobre el carbono grafitizado de alta área superficial. El catalizador puede emplearse, por ejemplo, en una capa de electrodo en una pila de combustible, por ejemplo, una pila de combustible de metanol directo o una pila de combustible de hidrógeno-aire. En un aspecto preferido, el catalizador es un catalizador de reducción de oxígeno usado en el cátodo de una pila de combustible de H₂-aire. La presente invención se refiere a un procedimiento para obtener carbono grafitizado de alta área superficial, que comprende las etapas de someter a grafitización y aumentar el área superficial, en cualquier orden, de un material de carbono de partida, opcionalmente negro de carbono, para formar carbono grafitizado de alta área superficial, en el que la etapa de aumentar el área superficial se produce mediante oxidación y en el que la diferencia en el área superficial entre el carbono de alta área superficial y el material de carbono de partida es de desde 100 hasta 1500 m²/g, en el que la etapa de grafitización comprende o bien someter a tratamiento térmico hasta una temperatura que oscila entre 800°C y 2700°C durante un periodo de tiempo de desde 0,01 hasta 10 horas, o bien poner en contacto con un catalizador a una temperatura menor de 1500°C, opcionalmente menor de 1200°C, durante un periodo de tiempo de desde 0,01 hasta 10 horas y en el que el aumento del área superficial se produce mediante oxidación, y en el que la oxidación comprende poner en contacto con uno o más de O₂, aire, O₃, un ácido que contiene oxígeno, agua o CO₂, opcionalmente en presencia de catalizador; y/o la oxidación comprende fluidizar con un medio de fluidización que comprende o bien vapor de agua o

bien oxígeno durante un periodo de tiempo de desde 0,5 hasta 30 horas, teniendo el medio de fluidización una temperatura de desde 300°C hasta 1500°C, en el que el carbono grafitizado de alta área superficial tiene una separación d menor de 0,3500 nm tal como se mide mediante XRD.

5 En una primera realización, la invención es para un procedimiento para obtener carbono grafitizado de alta área superficial, que comprende las etapas de someter a grafitización un material de carbono de partida para formar carbono grafitizado; y oxidar al menos una parte del carbono en el carbono grafitizado para formar carbono grafitizado de alta área superficial.

10 En una segunda realización, se invierten las etapas, y la invención es para un procedimiento para obtener carbono grafitizado de alta área superficial, que comprende las etapas de oxidar una parte de un material de carbono de partida para formar carbono de alta área superficial, preferiblemente que tiene mesoporosidad; y someter a grafitización el carbono de alta área superficial para formar carbono grafitizado de alta área superficial.

15 El material de carbono de partida comprende opcionalmente negro de carbono, carbono amorfo y/o carbono parcialmente grafitizado. En la primera realización, si el material de carbono de partida comprende carbono parcialmente grafitizado, el carbono grafitizado (después de la etapa de grafitización, pero antes de aumentar el área superficial, por ejemplo, a través de oxidación) así como el carbono grafitizado de alta área superficial preferiblemente está más grafitizado que el carbono parcialmente grafitizado. De manera similar, en la segunda realización, si el material de carbono de partida comprende carbono parcialmente grafitizado, el carbono grafitizado de alta área superficial (tanto después de la oxidación como de la grafitización) preferiblemente está más grafitizado que el carbono parcialmente grafitizado.

20 Opcionalmente, el material de carbono grafitizado y/o el carbono grafitizado de alta área superficial tienen una separación d (distancia promedio entre los planos de capas de carbono) menor de 0,3500 nm, tal como se mide mediante XRD. En otro aspecto, el carbono grafitizado y/o el carbono grafitizado de alta área superficial tienen una separación d de desde 0,3354 nm (carbono completamente grafitizado, grafito) hasta 0,3500 nm (carbono parcialmente grafitizado).

25 La etapa de grafitización comprende someter a tratamiento térmico el material de carbono de partida en la primera realización o el carbono de alta área superficial de la segunda realización hasta una temperatura, por ejemplo, una temperatura máxima, que oscila entre 800°C y aproximadamente 2700°C y preferiblemente manteniendo a la temperatura máxima, por ejemplo, durante desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 10 horas, durante al menos 1 minuto, o durante al menos 10 minutos. En otro aspecto, la etapa de grafitización comprende poner en contacto el material de carbono de partida en la primera realización o el carbono de alta área superficial de la segunda realización con un catalizador a una temperatura, por ejemplo, una temperatura máxima, menor de aproximadamente 2400°C y preferiblemente manteniendo a la temperatura máxima durante un periodo, por ejemplo, durante desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 10 horas, durante al menos 1 minuto, o durante al menos 10 minutos.

35 En la primera realización, la oxidación comprende opcionalmente poner en contacto la parte del carbono grafitizado con uno o más agentes que contienen oxígeno tales como O₂, aire, O₃, un ácido que contiene oxígeno tal como HNO₃, vapor de agua o CO₂, opcionalmente en presencia de catalizador, en condiciones eficaces para oxidar la parte del carbono grafitizado y del carbono grafitizado de alta área superficial. En otro aspecto, la oxidación comprende fluidizar el carbono grafitizado con un medio de fluidización que comprende vapor de agua durante un periodo de tiempo de desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 15 horas, teniendo el medio de fluidización opcionalmente una temperatura de desde 600°C hasta 1500°C.

40 De manera similar, en la segunda realización, la oxidación comprende opcionalmente poner en contacto la parte del material de carbono de partida con uno o más agentes que contienen oxígeno tales como O₂, aire, O₃, un ácido que contiene oxígeno tal como HNO₃, vapor de agua o CO₂, opcionalmente en presencia de catalizador, en condiciones eficaces para oxidar la parte del material de partida de carbono y formar el carbono de alta área superficial. En otro aspecto, la oxidación comprende fluidizar el material de carbono de partida con un medio de fluidización que comprende vapor de agua durante un periodo de tiempo de desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 15 horas, teniendo el medio de fluidización opcionalmente una temperatura de desde 600°C hasta 1500°C.

45 Opcionalmente, en la primera realización, la diferencia en el área superficial entre el carbono grafitizado de alta área superficial y el carbono grafitizado es mayor de 100 m²/g, por ejemplo, mayor de 300 m²/g. Por ejemplo, el área superficial del carbono grafitizado de alta área superficial opcionalmente es de desde 200 m²/g hasta 800 m²/g, por ejemplo, desde 200 m²/g hasta 400 m²/g, o desde 400 m²/g hasta 800 m²/g. De manera similar, en la segunda realización, la diferencia en el área superficial entre el carbono de alta área superficial y el material de partida de carbono opcionalmente es mayor de 300 m²/g, por ejemplo, mayor de 500 m²/g. Por ejemplo, el área superficial del carbono de alta área superficial opcionalmente es de desde 200 m²/g hasta 800 m²/g, por ejemplo, desde 200 m²/g hasta 400 m²/g, o desde 400 m²/g hasta 800 m²/g.

En otra realización, la invención es para carbono grafitizado de alta área superficial formado mediante cualquiera de los procedimientos descritos anteriormente. En otro aspecto, la invención es para una composición de catalizador que comprende el carbono grafitizado de alta área superficial formado según cualquiera de los procedimientos descritos anteriormente y una fase activa dispuesta sobre el mismo. En otra realización, la invención es para un electrodo que comprende la composición de catalizador.

En otra realización, la invención se refiere a un conjunto de membrana-electrodo (MEA) que comprende una capa de electrocatalizador que comprende partículas de catalizador, en el que las partículas de catalizador comprenden una fase activa de aleación dispuesta sobre partículas de soporte de carbono grafitizado de alta área superficial, y en el que el MEA pierde menos de 50 mV de rendimiento, por ejemplo, menos de 25 mV de rendimiento, a 1 A/cm² tras soportar al menos 100 horas, por ejemplo, al menos 200 horas, de protocolo de pruebas de corrosión, tal como se define en el presente documento, en el que las partículas de soporte de carbono grafitizado de alta área superficial tienen un área superficial de mayor de 400 m²/g y una separación d menor de 0,3500 nm tal como se mide mediante XRD. En un aspecto preferido, las partículas de soporte de carbono se han sometido a oxidación y grafitización. El MEA tiene opcionalmente una carga menor de 0,5 mg de Pt/cm², por ejemplo, menor de 0,4 mg de Pt/cm², menor de 0,2 mg de Pt/cm² o menor de 0,1 mg de Pt/cm².

La invención es para un procedimiento para obtener carbono grafitizado de alta área superficial, que comprende las etapas de someter a grafitización y aumentar el área superficial, en cualquier orden, de un material de carbono de partida, opcionalmente negro de carbono, para formar carbono grafitizado de alta área superficial. La etapa de aumentar el área superficial se produce mediante oxidación. Opcionalmente, el aumento del área superficial se produce mediante oxidación, y la grafitización se produce antes de la oxidación y forma un material de carbono grafitizado que tiene una separación d menor de 0,3500 nm tal como se mide mediante XRD, opcionalmente de desde 0,3354 nm hasta 0,3500 nm. El aumento del área superficial se produce opcionalmente mediante oxidación y se produce antes de la grafitización para formar carbono de alta área superficial. En esta realización, la diferencia en el área superficial entre el carbono de alta área superficial y el material de carbono de partida preferiblemente es de desde 200 m²/g hasta 1500 m²/g.

Breve descripción de los dibujos

La presente invención se entenderá mejor en vista de las siguientes figuras no limitativas, en las que:

la figura 1 ilustra la estructura de pila unitaria del grafito;

la figura 2 presenta perfiles de XRD para negro de carbono (negro de Ketjen (KB)) antes del tratamiento térmico y después del tratamiento térmico a 1200°C y 1800°C;

la figura 3 presenta un diagrama que presenta la intensidad del pico de XRD (002) en función de la temperatura de tratamiento térmico para tres negros de carbono diferentes;

la figura 4 presenta un diagrama que muestra que el área superficial BET disminuye y que el diámetro promedio de poro aumenta a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico;

la figura 5 presenta un análisis del tamaño de partícula basado en imágenes de TEM para negro de carbono KB antes del tratamiento térmico y negro de carbono KB después del tratamiento térmico;

la figura 6 presenta un diagrama de flujo de un sistema de ataque con vapor de agua según un aspecto de la presente invención;

la figura 7 ilustra cómo aumenta el área superficial del carbono a través de ataque con vapor de agua mediante la retirada de la parte amorfa de las partículas de negro de carbono;

las figuras 8A-8C presentan perfiles de XRD de negros de carbono sometidos a ataque con vapor de agua en función del tiempo de ataque;

la figura 9 ilustra un posible cambio no limitativo en la microestructura del carbono a medida que avanza el ataque con vapor de agua;

la figura 10 presenta la distribución del tamaño de poro para el negro de carbono (VXC 72) antes del ataque con vapor de agua;

la figura 11 presenta la distribución del tamaño de poro para el negro de carbono (VXC 72) después del ataque con vapor de agua a 950°C durante 245 minutos;

la figura 12 es un gráfico de la corriente de corrosión frente al tiempo a 1,2 V para diferentes soportes de carbono medida mediante un protocolo cronoamperométrico;

las figuras 13A-C muestran el rendimiento de catalizadores en MEA según el protocolo de pruebas de corrosión del carbono del ejemplo 9.

5 Descripción detallada de la invención

Introducción

La presente invención, en algunas realizaciones, se refiere a procedimientos para obtener carbono grafitizado de alta área superficial, preferiblemente adecuado para su uso como partículas de soporte de catalizador, más preferiblemente para partículas de soporte de catalizador de pilas de combustible. El carbono grafitizado de alta área superficial es particularmente adecuado para aplicaciones de catalizador en que una fase activa está dispuesta sobre el carbono grafitizado de alta área superficial. Además, el carbono grafitizado de alta área superficial de la presente invención tiene preferiblemente durabilidad y resistencia a la corrosión altas. El catalizador puede emplearse, por ejemplo, en una capa de electrodo en una pila de combustible, por ejemplo, una pila de combustible de metanol directo o una pila de combustible de hidrógeno-aire.

Tal como se indicó anteriormente, algunas realizaciones de la presente invención se refieren a procedimientos para formar carbono grafitizado de alta área superficial. En una realización, por ejemplo, la invención es para un procedimiento para obtener carbono grafitizado de alta área superficial, que comprende las etapas de someter a grafitización un material de carbono de partida para formar carbono grafitizado, y oxidar al menos una parte del carbono en el carbono grafitizado para formar carbono grafitizado de alta área superficial. En otra realización, se invierten las etapas, y la invención es para un procedimiento para obtener carbono grafitizado de alta área superficial, que comprende las etapas de oxidar al menos una parte de un material de carbono de partida para formar carbono de alta área superficial, y someter a grafitización el carbono de alta área superficial para formar carbono grafitizado de alta área superficial. En cualquier realización, el material de carbono de partida comprende opcionalmente negro de carbono, carbono amorfo y/o carbono parcialmente grafitizado. Opcionalmente, el material de carbono comprende negro de carbono granulado. Si el material de carbono de partida comprende carbono parcialmente grafitizado, entonces, en diversas realizaciones, el carbono grafitizado (en la realización descrita anteriormente cuando se produce la grafitización antes de la oxidación), así como el carbono grafitizado de alta área superficial (en cualquier realización) preferiblemente está más grafitizado que el carbono parcialmente grafitizado.

En otra realización, la invención se refiere a un conjunto de membrana-electrodo (MEA) que comprende una capa de electrocatalizador que comprende partículas de catalizador, en el que las partículas de catalizador comprenden una fase activa de aleación dispuesta sobre partículas de soporte de carbono, y en el que el MEA pierde menos de 50 mV de rendimiento, por ejemplo, menor de 25 mV de rendimiento, a 1 A/cm² tras soportar al menos 100 horas, por ejemplo, al menos 200 horas, de protocolo de pruebas de corrosión, en el que las partículas de soporte de carbono grafitizado de alta área superficial tienen un área superficial mayor de 400 m²/g y una separación d menor de 0,3500 nm tal como se mide mediante XRD. En un aspecto preferido, las partículas de soporte de carbono se han sometido a oxidación y grafitización. El MEA tiene opcionalmente una carga menor de 0,5 mg de Pt/cm², por ejemplo, menor de 0,4 mg de Pt/cm², menor de 0,2 mg de Pt/cm² o menor de 0,1 mg 15 Pt/cm². Para los fines de esta realización, "protocolo de pruebas de corrosión" significa el protocolo de pruebas de corrosión identificado en la sección de ejemplos, a continuación. Además, "mediante al menos X horas de protocolo de pruebas de corrosión" se quiere decir que el MEA se ha sometido al protocolo de pruebas de corrosión identificado a continuación, durante al menos X horas, en el que las X horas es la cantidad acumulativa de horas en las que el MEA se ha sometido a 1,2 voltios, tal como se describe en la etapa 2, protocolo de corrosión acelerado, identificado en la sección de ejemplos, a continuación. Es decir, para los fines de la presente memoria descriptiva, "X horas" no incluye el tiempo de someter a prueba según la etapa 1, comienzo de rendimiento de vida útil, identificado en la sección de ejemplos, a continuación.

Material de carbono de partida

Las propiedades fisicoquímicas del material de carbono de partida pueden variar ampliamente. En una realización opcional, el material de carbono de partida comprende negro de carbono. Opcionalmente, el material de carbono de partida comprende negro de carbono granulado, que tiene opcionalmente un tamaño de gránulo promedio mayor de 10 μ m, por ejemplo, mayor de 25 μ m, mayor de 50 μ m, mayor de 100 μ m, mayor de 200 μ m, mayor de 500 μ m, o mayor de 1 mm. El tamaño de gránulo promedio es preferiblemente menor de 5 mm. En lo que se refiere a los intervalos, el material de partida de negro de carbono, por ejemplo, material de partida de negro de carbono granulado, tiene opcionalmente un tamaño de gránulo promedio de desde 10 μ m hasta 5 mm, por ejemplo, desde 100 μ m hasta 5 mm, o desde 200 μ m hasta 2 mm. El material de partida de negro de carbono tiene opcionalmente una distribución de tamaño de gránulo con del 0% al 3% en peso mayor de 2 mm, del 15% al 80% en peso entre 1 y 2 mm, del 15% al 80% en peso entre 500 μ m y 1 mm, del 1% al 15% en peso entre 250 μ m y 500 μ m, del 0% al 10%

en peso entre 125 µm y 250 µm, y del 0% al 5% en peso menor de 125 µm. En este contexto, la distribución de tamaño de gránulo y el tamaño de gránulo promedio se determinan haciendo pasar los gránulos de negro de carbono a través de una serie vibratoria de tamices apilados con tamaño de malla decreciente y luego midiendo la masa recogida en cada tamiz según la norma ASTM D1511-00.

5 Si se emplea un reactor de lecho fluidizado en cualquiera de las etapas de procedimiento de la presente invención (por ejemplo, en la etapa de oxidación, tal como se describe a continuación), entonces el material de partida de negro de carbono preferiblemente es adecuado para fluidización. Por ejemplo, el material de partida de negro de carbono, en este aspecto, preferiblemente está sustancialmente libre de finos de negro de carbono, definidos en el presente documento como la fracción de partículas de negro de carbono que pasan a través de un tamiz de malla n.
10 ° 120, por ejemplo, que tiene un tamaño de gránulo menor de 25 µm, que tiende a presentar características de fluidización escasa. En diversas realizaciones opcionales, el material de partida de negro de carbono comprende menos del 15 por ciento en peso de finos de negro de carbono, por ejemplo, menos del 10 por ciento en peso, menos del 5 por ciento en peso o menos del 2 por ciento en peso de finos de negro de carbono.

15 El tamaño de partícula primaria promedio (D_p) tal como se determina mediante la norma ASTM D3849-04 (también denominado tamaño de partícula según ASTM), del material de partida de carbono, por ejemplo, material de partida de negro de carbono, opcionalmente es menor de aproximadamente 100 nm, por ejemplo, menor de 75 nm, menor de 50 nm, menor de 30 nm, menor de 20 nm, o menor de 10 nm. En lo que se refiere a los intervalos, el tamaño de partícula primaria promedio del material de partida de carbono opcionalmente es de desde 5 nm hasta 100 nm, por ejemplo, desde 10 hasta 50 nm, desde 10 nm hasta 40 nm, desde 10 nm hasta 30 nm o desde 10 nm hasta 20 nm.

20 Los agregados de negro de carbono se definen como estructuras de partículas primarias de negro de carbono que se fusionan en los puntos de contacto y no pueden separarse fácilmente por cizallamiento. El tamaño de agregado promedio (D_{agg}) del material de partida de carbono puede extraerse del análisis de la imagen de TEM usando la técnica de obtención de imágenes descrita en la norma ASTM D3849-04, y luego determinarse específicamente basándose en la siguiente ecuación:

25
$$D_{agg} = \sqrt{D_{m\acute{a}x} D_{m\acute{i}n}}$$

donde $D_{m\acute{a}x}$ es el diámetro máximo promedio en número aritmético de las partículas a partir del análisis de TEM, y $D_{m\acute{i}n}$ es el diámetro mínimo promedio en número aritmético de las partículas a partir del análisis de TEM. En algunas realizaciones a modo de ejemplo, el material de partida de carbono tiene un tamaño de agregado promedio que es menor de 500 nm, por ejemplo, menor de 400 nm, menor de 300 nm, menor de 200 nm, o menor de 100 nm. En lo
30 que se refiere a los intervalos, el tamaño de partícula de agregado promedio del material de partida de negro de carbono es opcionalmente de desde 30 nm hasta 500 nm, por ejemplo, desde 50 hasta 300 nm, o desde 100 nm hasta 300 nm.

35 La estructura del material de partida de carbono, por ejemplo, material de partida de negro de carbono, puede caracterizarse por la razón del tamaño de agregado promedio con respecto al tamaño de partícula primaria promedio (D_{agg}/D_p). La razón de D_{agg}/D_p para el material de partida de negro de carbono oscila opcionalmente entre 1 y 12, por ejemplo, entre 2 y 10 o entre 4 y 10, indicando un número superior una estructura mayor. En lo que se refiere a limitaciones de intervalo inferiores, la razón de D_{agg}/D_p para el material de partida de negro de carbono opcionalmente es mayor de 4, por ejemplo, mayor de 7 o mayor de 11.

40 Si cualquiera de las etapas del procedimiento se produce en un reactor de lecho fluidizado, la densidad aparente del material de partida de carbono puede tener un efecto significativo sobre las características de fluidización del material de partida de negro de carbono. En algunas realizaciones a modo de ejemplo, la densidad aparente del material de partida de carbono, por ejemplo, material de partida de negro de carbono o material de partida de negro de carbono granulado, opcionalmente es de desde 0,15 hasta 0,5 g/cm³, por ejemplo, desde 0,2 hasta 0,45 g/cm³, o desde 0,25 hasta 0,45 g/cm³.

45 Los tamaños de agregado y partícula primaria del carbono grafitizado de alta área superficial formado mediante los procedimientos de la presente invención pueden controlarse seleccionando un material de partida de negro de carbono con la morfología apropiada. Están disponibles negros de carbono de horno en una amplia variedad de tamaños de agregado y partícula primaria. Estos materiales de partida de negro de carbono pueden estar opcionalmente sin atacar o pueden haberse atacado en cierto grado *in situ* (es decir, dentro del reactor de negro de
50 carbono). Pueden emplearse otros negros de carbono tales como, por ejemplo, negros térmicos, negros de acetileno, negros de lámpara, negros de canal o negros de horno de gas como material de partida de negros de carbono.

En algunos ejemplos no limitativos específicos, el material de partida de negro de carbono comprende uno o más negros de carbono seleccionados del grupo que consiste en negro de Ketjem EC600, negro de Ketjen EC300,

Vulcan XC72 (con o sin aglutinante), Black Pearls 700, Black Pearls 800, Vulcan XC605, Regal 350, Regal 250, Black Pearls 570 y Vulcan XC68.

Grafitización

5 El grafito es una forma cristalina de carbono en la que los átomos de carbono poseen enlaces hibridados sp². Los átomos de carbono en el grafito se disponen en anillos hexagonales sustancialmente planos que se apilan en una secuencia tal como ABAB o ABCABC. Las capas apiladas adyacentes se disponen generalmente una sobre la otra tal como se muestra en la figura 1. La longitud del enlace carbono-carbono es de aproximadamente 1,42 Å (0,142 nm) en los anillos hexagonales y de aproximadamente 3,354 Å (0,3354 nm) en la dirección del eje c, que es perpendicular a los anillos. Las capas apiladas comprenden una matriz hexagonal de átomos de carbono mantenidos mediante enlaces covalentes estables, con fuerzas débiles de Van der Waals entre las capas. El análisis de difracción de rayos X (XRD) del grafito muestra picos de difracción mayor para los planos (002), (10), (004) y (110). El grado de grafitización de un material de carbono puede caracterizarse por su "separación d," que se define en el presente documento como la distancia promedio entre anillos hexagonales adyacentes en la dirección del eje c, tal como se determina mediante el pico de difracción de XRD (002). La separación d puede calcularse según la ley de Braggs con la siguiente fórmula:

$$d = \frac{\lambda}{2 \text{Sen} \theta}$$

Donde:

λ = Longitud de onda de la fuente de radiación (1,54 Å para el cobre)

θ = El ángulo de difracción en grados (pico 002)

20 d = Distancia de separación entre dos planos de capas de carbono

El carbono amorfo puede considerarse como secciones de capas de carbono hexagonales de diverso tamaño, con poco orden paralelo a las capas. Generalmente, para los fines de la presente memoria descriptiva, los materiales de carbono que tienen una separación d menor de aproximadamente 3,500 nm se consideran carbono grafitico. Tal como apreciará un experto en la técnica, los términos carbono amorfo y grafito son términos relativos, y existe una continuidad de diversas fases de carbono entre estas dos fases. Las fases de carbono para el negro de carbono, por ejemplo, normalmente están entre los extremos anteriores.

30 Tal como se indicó anteriormente, diversas realizaciones de la presente invención incluyen una etapa de grafitización de un material que contiene carbono. En algunos aspectos, el material que contiene carbono comprende el material de partida de carbono, por ejemplo, negro de carbono, carbono amorfo, carbono parcialmente grafitizado, carbono de alta área superficial o partículas compuestas. La etapa de grafitización aumenta ventajosamente el tamaño de poro promedio y la resistencia a la corrosión del material que contiene carbono. La composición formada después de la etapa de grafitización se oxida entonces opcionalmente para formar carbono grafitizado de alta área superficial.

35 En otra realización, el material que contiene carbono comprende partículas compuestas, y la etapa de grafitización forma partículas compuestas grafitizadas. Tal como se usa en el presente documento, el término "partículas compuestas" significa partículas que tienen al menos dos fases estructurales y/o de composición distintas. En un aspecto preferido, las partículas compuestas comprenden una fase de carbono y una fase de molde. En este aspecto, después de la etapa de grafitización, la fase de molde se retira preferiblemente de las partículas compuestas grafitizadas para formar partículas de carbono grafitizado de alta área superficial.

40 En otro aspecto, el material que contiene carbono comprende carbono de alta área superficial, por ejemplo, carbono de alta área superficial que ya se ha oxidado, por ejemplo, a través de un procedimiento de ataque con vapor de agua y/o carbono de alta área superficial que se ha formado retirando un molde de las partículas compuestas de carbono. En este aspecto, se forma carbono grafitizado de alta área superficial durante la etapa de grafitización (sin necesidad de una etapa de oxidación posterior o una etapa de retirada de molde). Naturalmente, si se desea, puede emplearse tratamiento adicional (por ejemplo, oxidación o retirada de molde) del carbono grafitizado de alta área superficial después de la etapa de grafitización, por ejemplo, para aumentar adicionalmente el área superficial del carbono grafitizado de alta área superficial.

50 Según las diversas realizaciones de la presente invención, el término "grafitización" (y variaciones del mismo) significa aumentar el contenido en grafito. Mediante aumentar el contenido en grafito quiere decirse que el porcentaje de grafito aumenta en relación a las fases de carbono amorfo y el valor de separación d tal como se mide

mediante XRD disminuye, independientemente de si el material de carbono formado en la grafitización se considera grafito (como conjunto). De manera similar, tal como se usa en el presente documento, el término “carbono grafitizado” significa carbono que se ha sometido a una etapa de grafitización, y que puede constituir o no grafito.

5 La etapa de grafitización comprende opcionalmente someter a tratamiento térmico el material que contiene carbono, por ejemplo, material de carbono de partida, a una temperatura de grafitización durante un periodo de tiempo suficiente para someter a grafitización el material que contiene carbono. Tal como se usa en el presente documento el término “temperatura de grafitización” significa una temperatura a la que se modifica la estructura del carbono en el material que contiene carbono para aumentar la cantidad de fase de carbono grafitizado en el material que contiene carbono, en relación con la cantidad de fases de carbono amorfo.

10 La temperatura de grafitización puede variar ampliamente dependiendo, por ejemplo, de la composición específica del material que contiene carbono. En una realización preferida, la temperatura de grafitización oscila entre 800°C y 3000°C, por ejemplo, entre 1000°C y 2700°C.

15 De manera similar, el periodo de tiempo a la temperatura final suficiente para someter a grafitización el material que contiene carbono puede variar. En diversas realizaciones a modo de ejemplo, el periodo de tiempo es de desde 1 minuto hasta 10 horas, por ejemplo, desde 0,5 hasta 10 horas, desde 1 hasta 8 horas, o desde 3 hasta 5 horas.

La etapa de grafitización puede producirse en cualquier aparato que pueda soportar las temperaturas necesarias para someter a grafitización el material que contiene carbono. Preferiblemente, la grafitización se produce en un horno.

20 En una realización, la etapa de grafitización se produce en presencia de un catalizador. Esta realización es ventajosa porque permite la grafitización a temperaturas inferiores. Por ejemplo, la etapa de grafitización comprende opcionalmente poner en contacto un material que contiene carbono, por ejemplo, un material de carbono de partida, con un catalizador a una temperatura menor de 1200°C, por ejemplo, menor de 1000°C o menor de 800°C, durante un periodo de tiempo de desde 0,5 hasta 10 horas, por ejemplo, desde 1 hasta 8 horas o desde 3 hasta 5 horas. El catalizador específico empleado puede variar ampliamente. Una lista no limitativa de catalizadores de grafitización a modo de ejemplo incluye óxidos de metal tales como, por ejemplo, NiO, CoO y CaO, nitratos de metal tales como, por ejemplo, Ni(NO₃)₂, Co(NO₃)₂ y Fe(NO₃)₃, e hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos tales como, por ejemplo, NaOH, KOH y Ca(OH)₂. Puede usarse cualquier dispositivo de calentamiento adecuado (por ejemplo, en que la temperatura puede controlarse cuidadosamente), tal como, por ejemplo, un horno de caja, calcinador rotatorio o lecho fluidizado.

30 La etapa de grafitización forma carbono grafitizado que tiene una separación d menor de 0,3500 nm, por ejemplo, menor de 0,3450 nm, o menor de 0,3420 nm, tal como se mide mediante XRD. En otro aspecto, la etapa de grafitización forma carbono grafitizado que tiene una separación d de desde 0,3354 nm hasta 0,3500 nm, por ejemplo, desde 0,3354 hasta 0,3450 nm, o desde 0,3354 hasta 0,3420 nm. En aquellas realizaciones en que la etapa de grafitización se produce después de la etapa de oxidación, la etapa de grafitización preferiblemente forma carbono grafitizado de alta área superficial que tiene una separación d que oscila entre 0,3354 nm y 0,3500 nm, por ejemplo, entre 0,3354 nm y 0,3450 nm o entre 0,3354 y 0,3420 nm.

40 Tal como se indicó anteriormente, someter el carbono a grafitización es deseable porque generalmente aumenta la resistencia a la corrosión. Pueden usarse varios métodos para determinar el grado de resistencia a la corrosión del carbono para una muestra de carbono dada. Por ejemplo, el nivel de resistencia a la corrosión del carbono para una muestra de carbono generalmente está inversamente correlacionada con su separación d . Generalmente, cuando menor es la separación d para una muestra de carbono dada, mayor es su resistencia a la corrosión.

45 La figura 2 presenta perfiles de XRD para negro de carbono (negro de Ketjen (KB)) que ha experimentado grafitización a temperaturas de 1200°C y 1800°C, respectivamente, para un tiempo de permanencia de aproximadamente 2 horas. El gráfico A muestra el negro de carbono antes del tratamiento térmico. La intensidad muy baja de los picos de difracción (002) y (10) y la ausencia de los picos de difracción (004) y (110) indican que el negro de carbono antes del tratamiento térmico es sustancialmente amorfo. Después del tratamiento térmico a 1200°C (gráfico B) y particularmente a 1800°C (gráfico C), el contenido cristalino del carbono aumentó tal como se pone de demuestr por la presencia de los picos de difracción (004) y (110) así como por el aumento significativo en la intensidad de los picos de difracción (002) y (10). Sin querer limitarse a la teoría, se cree que el tratamiento térmico desplaza y reorganiza los planos de capas y pequeñas cristalitas (amorfas) para formar estructuras tridimensionales más ordenadas. En lo que se refiere al cambio en la microestructura de las partículas de carbono esféricas después del tratamiento térmico, los perfiles de TEM sugieren que el carbono en regiones centrales o internas de las partículas esféricas, que normalmente se componen principalmente de cristalitas más pequeñas, más imperfectas y planos de capas individuales que las regiones de carbono en la superficie de las partículas de carbono, se orienta más paralelo a la superficie de las partículas.

55 La figura 3 compara el efecto del tratamiento térmico de dos negros de carbono diferentes (KB EC 600 y CSX 644)

sobre la intensidad del pico de XRD (002) a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico desde 1200°C hasta 2400°C durante un periodo de 2 horas para cada tratamiento respectivo. Para fines de comparación, la figura 3 también ilustra la intensidad del pico de XRD (002) para VXC 72 no tratado térmicamente. Tal como se muestra, a medida que aumenta la temperatura, la intensidad del pico (002) también aumenta para ambos negros de carbono lo que refleja un aumento en los planos de capas que están orientados en la dirección del eje c y por tanto un aumento en la grafitización.

Generalmente, a medida que aumenta el grado de grafitización en la etapa de grafitización, el área superficial del material de carbono tiende a disminuir. Este efecto se ilustra en la figura 4, que muestra que el área superficial BET disminuye a medida que aumenta la temperatura de grafitización. Esta disminución en el área superficial puede no ser de especial interés si, por ejemplo, el carbono grafitizado se trata posteriormente para aumentar su área superficial (tal como se describe en mayor detalle a continuación) sin reducir sustancialmente la resistencia a la corrosión. Sin embargo, si no se desea tratamiento adicional, las condiciones (por ejemplo, temperatura) empleadas en la etapa de grafitización deben seleccionarse cuidadosamente para proporcionar un equilibrio adecuado entre el área superficial y la resistencia a la corrosión. Por ejemplo, la temperatura de grafitización preferiblemente es menor de 2700°C, por ejemplo, menor de 2500°C o menor de 2100°C.

La figura 4 también ilustra que aunque el área superficial global disminuye con el aumento de la temperatura de grafitización, el diámetro promedio de poro de los poros más grandes (de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 nm) tiende a aumentar con el aumento de la temperatura de grafitización. Este aumento en el tamaño de poro debe tenerse en cuenta para proporcionar carbono grafitizado que tiene características de tamaño de poro deseadas para la aplicación pretendida. En cambio, los poros de tamaño más pequeño tales como microporos (< 2,0 nm) tienden a cerrarse con el aumento de la temperatura de grafitización.

Adicionalmente, a medida que aumenta el grado de grafitización y disminuye el área superficial en la etapa de grafitización, el tamaño de partícula primaria promedio de las partículas de carbono sometidas a la etapa de grafitización sorprendentemente sigue siendo sustancialmente igual. Como ilustración, en una realización no limitativa, el tamaño de partícula primaria basado en la obtención de imágenes de TEM (mostrado en la figura 5) fue de 12,6 nm para negro de carbono KB EC 600 antes del tratamiento térmico y 13,9 nm para negro de carbono KB EC 600 después del tratamiento térmico a 2100°C durante dos horas, con desviación estándar de 5,8 nm.

Aumento del área superficial del carbono

Los procedimientos de la presente invención incluyen etapas para aumentar el área superficial de materiales que contienen carbono, preferiblemente en combinación con una etapa de grafitización, tal como se describió anteriormente. En estos aspectos, el material que contiene carbono puede comprender, por ejemplo, carbono grafitizado (es decir, que ya se ha sometido a una etapa de grafitización), un material de partida de carbono (que no se ha sometido todavía a una etapa de grafitización), o partículas compuestas (que pueden haberse sometido o no a grafitización). Por tanto, la etapa de aumentar el área superficial puede producirse antes o después de la etapa de grafitización. Opcionalmente, el material que contiene carbono comprende negro de carbono granulado.

Opcionalmente, la diferencia en el área superficial entre el material que contiene carbono después de la etapa de aumentar el área superficial y el material que contiene carbono antes de la etapa de aumentar el área superficial es mayor de 100 m²/g, por ejemplo, mayor de 200 m²/g, mayor de 300 m²/g o mayor de 400 m²/g. Por ejemplo, el área superficial del carbono grafitizado de alta área superficial opcionalmente es de desde 200 m²/g hasta 1000 m²/g, por ejemplo, desde 200 m²/g hasta 600 m²/g o desde 200 m²/g hasta 400 m²/g.

La etapa de aumentar el área superficial del material que contiene carbono puede comprender, por ejemplo, una etapa de oxidar el material que contiene carbono.

A. Oxidación

En una realización, la etapa de aumentar el área superficial comprende una etapa de oxidar el material que contiene carbono, por ejemplo, partículas compuestas o carbono grafitizado o no grafitizado. La oxidación comprende preferiblemente poner en contacto una parte del material que contiene carbono, por ejemplo, carbono grafitizado o no grafitizado, con uno o más agentes oxidantes, por ejemplo, O₂, O₃, un ácido que contiene oxígeno, agua (por ejemplo, vapor de agua), o CO₂, opcionalmente en presencia de catalizador, en condiciones eficaces para oxidar el material que contiene carbono y preferiblemente formar carbono de alta área superficial. En una realización preferida, la oxidación comprende un procedimiento de ataque con vapor de agua tal como se describe en la figura 6. Tal como se usa en el presente documento, el término "ataque con vapor de agua" significa oxidar un material que contiene carbono con un medio oxidante, en el que el medio de oxidación comprende vapor de agua. En otra realización preferida, el material de carbono es un carbono parcialmente grafitizado y el medio oxidante comprende oxígeno.

En una realización preferida, la oxidación se produce en un sistema de reacción de lecho fluidizado. En este aspecto, el material que contiene carbono comprende opcionalmente negro de carbono granulado (que puede estar grafitizado o no). Se ha encontrado que el negro de carbono granulado presenta características de fluidización deseables para los procedimientos de la presente invención. Puede emplearse cualquiera de una variedad de técnicas de granulación de negro de carbono convencionales para granular un material de negro de carbono no granulado y formar un material de partida de negro de carbono granulado. Por ejemplo, pueden formarse gránulos a través de granulación en húmedo, en la que se alimenta polvo de negro de carbono fino a una mezcladora de clavijas con agua y entonces se mezcla bajo alta cizalladura. También pueden añadirse aglutinantes de molécula pequeña o poliméricos al agua para mejorar la dureza o durabilidad del gránulo. Otro método de granulación es la granulación en seco, en la que se alimenta polvo de negro de carbono fino a un gran tambor rotatorio donde se mezcla con gránulos recirculados (o simiente), y la acción rotatoria del tambor hace que el polvo fino se mezcle y se incorpore con los gránulos.

Opcionalmente, el material que contiene carbono, por ejemplo, partículas compuestas o carbono grafitizado o no grafitizado, tiene una primera área superficial de nitrógeno BET (también denominado N_2SA). En diversas realizaciones opcionales, la primera área superficial de nitrógeno BET es menor de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, por ejemplo, menor de $500 \text{ m}^2/\text{g}$, menor de $300 \text{ m}^2/\text{g}$, o menor de $100 \text{ m}^2/\text{g}$. El carbono de alta área superficial (opcionalmente carbono grafitizado de alta área superficial) formado en la etapa de oxidación, opcionalmente en un sistema de reacción de reactor de lecho fluidizado, tiene preferiblemente una segunda área superficial de nitrógeno BET que es mayor que la primera área superficial de nitrógeno BET.

El grado de mesoporosidad frente a microporosidad del negro de carbono altamente atacado puede caracterizarse mediante la razón del área superficial de nitrógeno BET con respecto al área superficial de grosor estadística (STSA). El área superficial de nitrógeno BET generalmente refleja el área superficial total del negro de carbono, es decir, incluyendo el área superficial externa y el área superficial atribuible a mesoporos y microporos, mientras que el área superficial STSA generalmente refleja sólo el área superficial externa y el área superficial del negro de carbono que es atribuible a mesoporos (es decir, excluyendo el área superficial atribuible a microporos). Tal como se usa en el presente documento, el término "área superficial STSA" significa el área superficial tal como se determina según la norma ASTM D6556-04. Generalmente, cuanto más similares son las áreas superficiales de nitrógeno BET y STSA (es decir, cuando la razón de las dos se aproxima a 1), menos microporoso es el negro de carbono. En algunas realizaciones a modo de ejemplo, el material de partida de negro de carbono tiene una razón de área superficial de nitrógeno BET/STSA que es mayor de 0,9, por ejemplo, mayor de 1,1, mayor de 1,3, o mayor de 1,5. Durante el procedimiento de oxidación de la presente invención, la microporosidad (y por tanto la razón de área superficial de nitrógeno BET/STSA) puede aumentar inicialmente, pero en última instancia disminuirá a medida que se oxida la estructura microporosa y las partículas de negro de carbono se "ahuecan," tal como se describe a continuación con referencia a la figura 7. Durante la etapa de oxidación, se aproxima idealmente la razón de área superficial de nitrógeno BET/STSA

1. Agente de fluidización

Si se emplea oxidación para aumentar el área superficial del material que contiene carbono, el procedimiento comprende preferiblemente una etapa de fluidizar el material que contiene carbono (por ejemplo, material de carbono de partida o carbono grafitizado) en un lecho fluidizado con un agente de fluidización que comprende un oxidante y opcionalmente un diluyente tal como nitrógeno.

La composición del oxidante puede variar ampliamente dependiendo, por ejemplo, de la composición del material de partida de negro de carbono que se emplee y de las condiciones de reacción deseadas. En algunas realizaciones no limitativas, el oxidante comprende uno o más agentes que contienen oxígeno tales como O_2 , aire, O_3 , agua (por ejemplo, vapor de agua), o CO_2 . En algunas realizaciones particularmente preferidas, el oxidante comprende, consiste en, o consiste esencialmente en vapor de agua. Preferiblemente, el agente de fluidización comprende al menos el 50% en peso de vapor de agua, al menos el 75% en peso de vapor de agua, al menos el 90% en peso de vapor de agua o el 100% de vapor de agua.

Opcionalmente, el agente de fluidización comprende además un diluyente, es decir, un material que se incluye en el agente de fluidización principalmente por un motivo distinto de oxidar el material de partida de negro de carbono. Por ejemplo, el diluyente puede comprender un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno o argón. Por tanto, el agente de fluidización comprende además opcionalmente un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno o argón. Durante la puesta en marcha, el agente de fluidización puede comprender el diluyente y poco o nada de oxidante. Mediante el empleo de un agente de fluidización que contiene diluyente pero poco o nada de oxidante, el material que contiene carbono puede fluidizarse con el diluyente mientras que se ajusta el perfil de temperatura del reactor de lecho fluidizado (es decir, a medida que el lecho se calienta) para hacer que la reacción sea termodinámicamente favorable. Una vez que se logra el perfil de temperatura deseado, el contenido en oxidante del agente de fluidización puede aumentarse para proporcionar la razón deseada de oxidante:diluyente y la reacción avanza. Puede emplearse un procedimiento similar para el apagado del reactor.

De manera deseable, la velocidad de oxidación del procedimiento de la presente invención puede controlarse cuidadosamente controlando la razón de oxidante con respecto a diluyente (por ejemplo, nitrógeno) en el agente de fluidización durante la etapa de puesta en contacto del material que contiene carbono con el oxidante en el lecho fluidizado en condiciones eficaces para formar el carbono de alta área superficial (opcionalmente grafitizado). Como resultado, la segunda área superficial de nitrógeno BET del carbono de alta área superficial (opcionalmente grafitizado) formado según los procedimientos de la presente invención puede controlarse cuidadosamente controlando la razón de oxidante con respecto a diluyente (por ejemplo, nitrógeno) en el agente de fluidización.

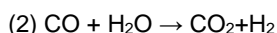
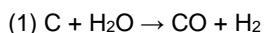
Condiciones de oxidación

Ahora se ha descubierto que el negro de carbono puede oxidarse eficazmente para aumentar su área superficial en un reactor de lecho fluidizado. Los reactores de lecho fluidizado proporcionan el beneficio, en comparación con otros tipos de reactor, de mejorar la puesta en contacto del oxidante con el material que contiene carbono, por ejemplo, material de carbono de partida o carbono grafitizado, lo que conduce a tiempos de reacción más rápidos y ataque más homogéneo del material de partida de negro de carbono en la formación del producto de negro de carbono. En una realización preferida, tal como se indicó anteriormente, la oxidación comprende un procedimiento de ataque con vapor de agua. En otra realización preferida, particularmente en la que el material de carbono es un carbono parcialmente grafitizado, el medio oxidante comprende oxígeno.

Un reactor de lecho fluidizado comprende normalmente una zona de introducción o cámara de admisión (“*plenum*”) de agente de fluidización, y una zona de reacción (zona de oxidación) o lecho dispuesto antes de la zona de introducción de agente de fluidización. Durante el funcionamiento, el material que contiene carbono se fluidifica en la zona de oxidación (por ejemplo, la zona de ataque) para formar un lecho fluidizado. Las dos zonas están separadas preferiblemente por una rejilla, tamiz, placa o estructura de separación similar de base, que comprende una pluralidad de aberturas para permitir que el agente de fluidización fluya desde la zona de introducción de agente de fluidización hacia la zona de oxidación o ataque (lecho fluidizado) a la vez que se elimina sustancialmente el flujo del material que contiene carbono de la zona de ataque hacia la zona de introducción de agente de fluidificación.

Sin restringirse a la teoría, se cree que el procedimiento de la invención aumenta el área superficial eliminando, por ejemplo, sitios activos tales como defectos, carbono amorfo, planos de capas individuales, etc., del material de partida de negro de carbono. Este procedimiento se ilustra en la figura 7, que muestra la eliminación de carbono amorfo para formar, carbono de alta área superficial, altamente oxidado, opcionalmente con un alto nivel de grafitización. En la figura 7, se representa que una partícula primaria (material que contiene carbono) tiene un modo de cristalita concéntrico, que está representado por una “cubierta” que comprende cristalitas más perfectas, más grandes, que tienen planos de capas que están orientados generalmente paralelos a la superficie de la partícula. La región central o “núcleo” de la partícula comprende principalmente cristalitas pequeñas, imperfectas, planos de capas individuales y posiblemente carbono desorganizado que no se incorpora en los planos de capas. Además, hay algunos centros activos (de energía superior) sobre la superficie del carbono tales como defectos, grupos funcionales, etc. Durante el procedimiento de la invención, las moléculas de oxidante (por ejemplo, moléculas de agua) en primer lugar atacan los sitios activos sobre la superficie del carbono y eliminan los átomos de carbono de la superficie y forman CO o CO₂ e hidrógeno en fase gaseosa (véanse las ecuaciones 1-2, a continuación), dando como resultado la exposición de más átomos de carbono. Puesto que los átomos de carbono en el núcleo de las partículas tienden a tener mayor energía que las que están sobre la superficie, las velocidades de oxidación (por ejemplo, ataque) tienden a ser más rápidas en el núcleo de las partículas que sobre la superficie.

Más específicamente, para el ataque con vapor de agua, sin restringirse a la teoría, el material que contiene carbono (por ejemplo, material de carbono de partida o carbono grafitizado) se convierte en carbono de alta área superficial (que opcionalmente se ha grafitizado previamente) en un mecanismo de reacción que es similar al reformado con vapor de agua. Los productos de ataque con vapor de agua comprenden CO e hidrógeno y/o CO₂ e hidrógeno. El contenido relativo de CO y CO₂ depende de la razón de vapor de agua con respecto a carbono y de la temperatura. Por ejemplo, razones superiores de vapor de agua con respecto a carbono favorecen la producción de CO₂ e hidrógeno. Las reacciones de ataque con vapor de agua relevantes son las siguientes:



Si se emplea ataque con vapor de agua como etapa de oxidación, el ataque con vapor de agua comprende preferiblemente fluidizar el material que contiene carbono (por ejemplo, material de carbono de partida o carbono grafitizado) en un reactor de lecho fluidizado con un agente de fluidización que comprende vapor de agua. Tal como se indicó anteriormente, el agente de fluidización puede comprender uno o más componentes adicionales, por ejemplo, un gas inerte tal como nitrógeno o argón. Mediante el control de la razón de vapor de agua con respecto a diluyente que se alimenta al reactor de lecho fluidizado, puede controlarse cuidadosamente el grado de ataque con vapor de agua del material de partida de negro de carbono de manera deseable. El grado de ataque con vapor de agua del negro de carbono también puede controlarse mediante la razón de velocidad de flujo de vapor de agua con

respecto a carbono, favoreciendo las razones superiores de velocidad de flujo de vapor de agua con respecto a carbono un mayor ataque.

Las condiciones específicas empleadas en el reactor de lecho fluidizado variarán dependiendo de factores tales como las propiedades físicas del material de partida de negro de carbono y, en particular, de la capacidad de fluidización del material que contiene carbono. Los factores adicionales que afectan a las condiciones deseadas para el reactor de lecho fluidizado incluyen el diseño de la placa de fluidización así como el diseño del reactor de lecho fluidizado empleados.

Otro parámetro importante en el control de la velocidad y el grado de oxidación en el reactor de lecho fluidizado es la temperatura del lecho fluidizado. Generalmente, cuanto mayor es la temperatura del lecho, más rápida será la velocidad de oxidación. El procedimiento de ataque con vapor de agua tiene lugar preferiblemente a una temperatura mayor de aproximadamente 700°C debido a la naturaleza altamente endotérmica de las reacciones ($\Delta H_{300K}=31,4$ kcal/mol). En algunas realizaciones no limitativas, la temperatura del lecho es mayor de 700°C, por ejemplo, mayor de 900°C o mayor de 1000°C. En lo que se refiere a los intervalos, la temperatura del lecho es opcionalmente de desde 700°C hasta 1400°C, por ejemplo, desde 700°C hasta 1300°C, por ejemplo, desde 900°C hasta 1100°C o desde 1000°C hasta 1100°C. Tal como se usa en el presente documento, el término "temperatura del lecho" significa la temperatura promedio del lecho durante la etapa de puesta en contacto del material de partida de negro de carbono con el oxidante, por ejemplo, vapor de agua, en el lecho fluidizado en condiciones eficaces para formar el producto de negro de carbono.

La velocidad superficial a la que se introduce el agente de fluidización en el lecho fluidizado es otro factor importante en el control del grado de puesta en contacto entre el oxidante y el material que contiene carbono (por ejemplo, material de carbono de partida o carbono grafitizado). De manera ideal, la velocidad superficial es suficientemente alta como para hacer que el material que contiene carbono contenido en el lecho fluidizado se comporte de manera fluidizada, pero no tan alta como para arrastrar el material que contiene carbono y llevarse de ese modo el carbono del reactor de lecho fluidizado. En algunas realizaciones no limitativas, el agente de fluidización tiene una velocidad superficial en el lecho fluidizado de desde 0,03 hasta 0,15 m/s, por ejemplo, desde 0,05 hasta 0,13 m/s o desde 0,05 hasta 0,10 m/s.

El grado de oxidación del material que contiene carbono que se desea para formar el carbono de alta área superficial (opcionalmente grafitizado) generalmente es proporcional a la razón en masa de oxidante acumulativo al final del tiempo de reacción con respecto al material de partida de negro de carbono. En algunas realizaciones no limitativas a modo de ejemplo, la razón en masa de oxidante acumulativo al final del tiempo de reacción con respecto al material de partida de negro de carbono es de desde 0,5 hasta 3, por ejemplo, desde 0,5 hasta 2,5, desde 0,5 hasta 2 o desde 1 hasta 2. Un parámetro similar es la razón de flujo de vapor de agua con respecto a material que contiene carbono en el lecho fluidizado, que preferiblemente es de desde 0,05 hasta 0,50 kg de vapor de agua/kg material que contiene carbono/hora, por ejemplo, desde 0,1 hasta 0,4 kg vapor de agua/kg material de partida de negro de carbono/hora, o desde 0,2 hasta 0,3 kg vapor de agua/kg material que contiene carbono/hora.

El tiempo de reacción empleado en la formación del carbono de alta área superficial (opcionalmente grafitizado) a partir del material que contiene carbono variará dependiendo, por ejemplo, de la diferencia deseada en el área superficial y la porosidad entre el material que contiene carbono y el carbono de alta área superficial, la temperatura del reactor de lecho fluidizado, la velocidad superficial del agente de fluidización, el contenido en oxidante del agente de fluidización, la carga de masa del material de partida de negro de carbono, y otros parámetros que se encuentran completamente dentro del conocimiento de los expertos en la técnica de los procedimientos de reacción en lecho fluidizado. En algunas realizaciones no limitativas, las condiciones comprenden un tiempo de reacción de desde 0,5 hasta 24 horas, por ejemplo, de 0,5 a 15 horas, desde 2 hasta 12 horas o desde 3 hasta 9 horas.

El grado de oxidación del material que contiene carbono (por ejemplo, material de carbono de partida o carbono grafitizado) que se desea así como el tiempo de reacción dependerá, entre otras cosas, de la diferencia deseada entre la segunda área superficial de nitrógeno BET del carbono de alta área superficial y la primera área superficial de nitrógeno BET del material que contiene carbono, por ejemplo, el material de partida de negro de carbono o el carbono grafitizado. En algunas realizaciones no limitativas a modo de ejemplo, las condiciones, por ejemplo, uno o más del tiempo de reacción, la temperatura del lecho, el contenido en oxidante del agente de fluidización, etc., se controlan de manera que la segunda área superficial de nitrógeno BET sea mayor de la primera área superficial de nitrógeno BET en un factor de al menos 1,2, al menos 1,5, al menos 2,0, al menos 4,0, o al menos 8,0. En lo que se refiere a los intervalos, las condiciones se controlan opcionalmente de manera que la segunda área superficial de nitrógeno BET sea mayor de la primera área superficial de nitrógeno BET en un factor de desde 1,5 hasta 8,0, por ejemplo, desde 3,0 hasta 8,0 o desde 5,0 hasta 8,0. Opcionalmente, la diferencia entre la segunda área superficial de nitrógeno BET y la primera área superficial de nitrógeno BET es mayor de 100 m²/g, por ejemplo, mayor de 200 m²/g, mayor de 300 m²/g, mayor de 400 m²/g, mayor de 500 m²/g, mayor de 800 m²/g, mayor de 1000 m²/g o incluso mayor de 1200 m²/g.

La etapa de oxidación (por ejemplo, ataque con vapor de agua) se realiza opcionalmente a presión elevada. La

presión parcial del oxidante (por ejemplo, vapor de agua) empleado en el procedimiento de oxidación, por ejemplo, dentro del reactor de lecho fluidizado, puede variar a lo largo de un amplio intervalo. Normalmente, la presión parcial empleada en el procedimiento está en el intervalo de desde 0,1 hasta 1, por ejemplo, desde 0,2 hasta 0,8 o desde 0,3 hasta 0,7 atmósferas.

5 Opcionalmente, la oxidación se realiza en presencia de un catalizador. Si se emplea, el catalizador comprende opcionalmente, por ejemplo, un óxido de metal (tal como, por ejemplo, NiO, CuO, Fe₂O₃), un nitrato de metal (tal como, por ejemplo, Ni(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂), o un hidróxido de metal (tal como, por ejemplo, Fe(OH)₃, NaOH, KOH y Ca(OH)₂), o una sal de metal alcalinotérreo (o bien con un anión orgánico o bien con un anión inorgánico) tal como acetato de calcio, formiato de calcio, cloruro de calcio, acetato de bario, formiato de bario o cloruro de bario. Si se
10 emplea un catalizador, la razón en peso de catalizador con respecto a carbono opcionalmente es de desde 0,0001 hasta 0,5, por ejemplo, desde 0,001 hasta 0,1 o desde 0,005 hasta 0,05.

Durante el procedimiento de oxidación, por ejemplo, ataque con vapor de agua, pueden obtenerse muestras del material de carbono contenido en el lecho fluidizado y analizarse para determinar si se ha logrado el aumento deseado en el área superficial. En una realización preferida, un dispositivo de separación tal como un ciclón que está
15 en comunicación de fluido con el lecho fluidizado (por ejemplo, a través de un conducto) muestrea periódicamente el negro de carbono contenido en el mismo. El nivel de ataque de una muestra dada puede estimarse midiendo manualmente el índice de absorción de aceite (es decir absorción de DBP o ftalato de dibutilo) en lo que se refiere a cc/100 g de negro de carbono de manera similar a la descrita en la norma ASTM D2414-06a pero usando opcionalmente un método de mezclado manual (es decir, a mano) en lugar de una máquina. Por ejemplo, puede ser
20 deseable un índice de absorción de aceite manual objetivo de aproximadamente 400 y aproximadamente 750 cc/100 g (este índice objetivo corresponde a una área superficial BET para negro de carbono Vulcan XC72 de aproximadamente 800 a aproximadamente 1500 m²/g). Una vez que se ha logrado el aumento deseado en el área superficial, el carbono de alta área superficial resultante (opcionalmente grafitizado) se retira del dispositivo de ataque con vapor de agua, normalmente deteniendo el flujo del agente de fluidización, permitiendo que el lecho se
25 enfríe bajo flujo de nitrógeno puro u otro gas inerte, y retirando entonces el carbono de alta área superficial, por ejemplo, a través de la zona de introducción de agente de fluidificación y a través de una salida de producto que está en comunicación con la zona de introducción de agente de fluidificación.

La figura 6 proporciona un diagrama de flujo de un sistema 600 de reactor de lecho fluidizado a modo de ejemplo según una realización de la presente invención. El sistema 600 de ataque con vapor de agua comprende un reactor
30 608 de lecho fluidizado, que comprende un zona de introducción de agente de fluidificación o cámara 610 de admisión y una zona 611 de oxidación o ataque, zonas que están separadas entre sí por un tamiz o rejilla 625 de base. Durante el funcionamiento normal, la zona 611 de ataque incluye un lecho 612 fluidizado, que comprende el material que contiene carbono y opcionalmente catalizador. La zona 611 de ataque preferiblemente se calienta por uno o más calentadores para proporcionar el perfil de temperatura deseado.

35 Tal como se muestra, si el agente de fluidización comprende vapor de agua y/o un agente de fluidización sustancialmente inerte (por ejemplo, N₂), el vapor de agua se proporciona preferiblemente mediante un generador 601 de vapor de agua (facilitado por la bomba 602), y el agente de fluidización sustancialmente inerte se proporciona por la fuente 603 de agente de fluidización sustancialmente inerte. El agente de fluidización sustancialmente inerte y el vapor de agua (controlados mediante válvulas para proporcionar la razón deseada) se dirigen a través de los
40 conductos 604 y 605, respectivamente, y se combinan antes de su introducción en el precalentador 606 de gas, que preferiblemente aumenta la temperatura del agente de fluidización antes de su introducción en el reactor 608 de lecho fluidizado con el fin de facilitar el procedimiento de ataque con vapor de agua.

Tras el precalentamiento en el precalentador 606 de gas, el agente de fluidización se dirige a través del conducto
45 607 a la zona de introducción de agente de fluidificación o cámara 610 de admisión. La presión positiva del agente de fluidización que está introduciéndose en la zona de introducción de agente de fluidificación o cámara 610 de admisión hace que el agente de fluidización pase a través de aberturas en el tamiz o rejilla 625 y entre en la zona 611 de oxidación o ataque. A medida que el agente de fluidización entra en la zona 611 de oxidación o ataque, fluidiza el negro de carbono y opcional el catalizador en el lecho 612 fluidizado. Adicionalmente, a medida que el agente de fluidización entra en la zona 611 de oxidación o ataque, se retiran el oxidante en exceso (por ejemplo, vapor de agua), subproductos gaseosos y cierta cantidad de finos atrapados de la parte superior del reactor 608 de lecho a través del conducto 615 y se dirige al sistema 616 de separación, que puede comprender uno o más
50 dispositivos de separación, por ejemplo, ciclones, cámaras de filtros, filtros, etc., con el fin de separar los finos de los subproductos gaseosos.

Tal como se muestra, un dispositivo 614 de toma de muestras está en comunicación de fluido con el lecho 612
55 fluidizado a través del conducto 613 y periódicamente toma muestras del material de carbono contenido en el mismo para determinar si se ha logrado el grado de oxidación deseado. Una vez logrado el aumento deseado en el área superficial, se retira el carbono de alta área superficial resultante del reactor de lecho deteniendo el flujo del agente de fluidización, permitiendo que el lecho se enfríe bajo el flujo de nitrógeno puro u otro gas inerte, y retirando entonces el producto de negro de carbono a través de la zona 610 de introducción de agente de fluidificación y a

través de la salida 624 de producto que está en comunicación con la zona 610 de introducción de agente de fluidificación. Las figuras 8A-8C presentan patrones de XRD de carbono atacado con vapor de agua como función del tiempo de ataque. Tal como se muestra, independientemente del tipo de carbono, el pico de difracción (002) generalmente fue sensible al ataque con vapor de agua. Esta sensibilidad se refleja por la disminución significativa en la intensidad del pico (002) a medida que aumenta el ataque con vapor de agua. En cambio, la intensidad del pico de difracción (10) resultó mínimamente afectada por el procedimiento de ataque con vapor de agua. El pico en (002) refleja el orden tridimensional del carbono, mientras que el pico en (10) está más relacionado con los planos de capas. Sin restringirse a la teoría, estos resultados sugieren que el orden de la orientación de la estructura reticular de largo alcance se destruye durante el ataque o que los planos de capas llegan a estar más desorientados a medida que avanza el ataque, tal como se ilustra en la figura 9.

Las figuras 10 y 11 presentan distribuciones de tamaño de poro para negro de carbono (VXC 72) antes (figura 10) y después (figura 11) del ataque con vapor de agua a 1000°C durante 245 minutos. Tal como se muestra en la figura 10, el tamaño de poro promedio del negro de carbono original (no atacado con vapor de agua) era del orden de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 nm. Puesto que las partículas primarias eran del orden de 30 nm, estos poros son principalmente interporos formados entre los agregados. Durante el ataque con vapor de agua, se crearon micro y mesoporos por la retirada de los átomos de carbono de las partículas. Tal como se muestra en la figura 11, la mayoría de los poros creados por el ataque con vapor de agua tenían un tamaño de poros promedio del orden de aproximadamente 3 a aproximadamente 5 nm, aunque también se formó una fracción de poros mayor de 50 nm. Este resultado se había confirmado con porosimetría de Hg.

Aunque el procedimiento de oxidación descrito anteriormente se ha descrito con referencia al vapor de agua como el agente de oxidación, puede emplearse el mismo procedimiento o similar con otros agentes oxidantes, tales como, por ejemplo, O₂, aire, NO_x, o CO₂, o mezclas de los mismos tales como CO₂/H₂O, aire/H₂O, etc. Por motivos de brevedad, la descripción anterior del procedimiento opcional de ataque con vapor de agua se incorpora en el presente documento como referencia cuando se hace referencia a cada uno de estos agentes de oxidación respectivos en lugar de al vapor de agua. Naturalmente, pueden emplearse otros agentes oxidantes para aumentar el área superficial del material que contiene carbono y los métodos pueden ser diferentes del lecho fluidizado tal como el uso de hornos convencionales tales como hornos de caja y de túnel, calcinadores rotatorios, etc.

Formación de catalizador

Tal como se indicó anteriormente, en algunas realizaciones, la invención se refiere a partículas de catalizador que comprenden carbono grafitizado de alta área superficial y una fase activa dispuesta sobre el mismo, así como a procedimientos para formar tales partículas de catalizador.

Se conocen muchos procedimientos para formar partículas de catalizador que comprenden una fase de soporte de negro de carbono y una fase activada dispuesta sobre la misma. En una realización preferida, las partículas de catalizador se forman en un reactor de conversión por pulverización. En esta realización, se forma una mezcla líquida que comprende partículas de soporte de carbono, es decir, el carbono grafitizado de alta área superficial descrito anteriormente, un precursor de fase activa y un vehículo líquido. Se pulveriza la mezcla líquida a temperaturas elevadas en condiciones eficaces para vaporizar el vehículo líquido y convertir el precursor de fase activa en fase activa dispuesta sobre las partículas de soporte de carbono. Tales procedimientos se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente estadounidense n.º 2007/0160899 A1, publicada el 12 de julio de 2007. Véase también la solicitud de patente estadounidense n.º 11/756.997, presentada el 1 de junio 2007.

En una realización particularmente preferida, la invención es para un procedimiento para formar partículas de catalizador, comprendiendo el procedimiento las etapas de: (a) proporcionar un medio precursor que comprende un primer precursor de metal, un vehículo líquido y un precursor de sustrato que comprende carbono grafitizado de alta área superficial; (b) convertir por pulverización, por ejemplo, secado por pulverización, el medio precursor para vaporizar al menos una parte del vehículo líquido y formar partículas intermedias; y (c) calentar las partículas intermedias hasta una temperatura eficaz (por ejemplo, de desde 250 hasta 750°C) para formar partículas de catalizador que comprenden una fase activa (preferiblemente que comprenden nanopartículas de fase activa, por ejemplo, partículas que tienen un tamaño de partícula promedio menor de 150 nm, menor de 50 nm, menor de 25 nm, menor de 10 nm, menor de 8 nm, menor de 5 nm o menor de 3 nm) dispuestas sobre el carbono grafitizado de alta área superficial. El medio precursor comprende opcionalmente uno o más precursores de metal adicionales si, por ejemplo, se desea formar una fase activa de aleación sobre el carbono grafitizado de alta área superficial.

En otra realización, la invención es para un procedimiento para formar partículas de catalizador, en el que el procedimiento comprende las etapas de: (a) proporcionar un medio precursor que comprende un primer precursor de metal, un vehículo líquido y un precursor de sustrato que comprende carbono grafitizado de alta área superficial; (b) nebulizar el medio precursor para formar un aerosol fluido que comprende gotitas de la mezcla líquida; y (c) calentar el aerosol fluido hasta una temperatura de desde aproximadamente 250 hasta aproximadamente 750°C en condiciones eficaces para vaporizar al menos parcialmente el vehículo líquido y formar las partículas de catalizador, en el que las partículas de catalizador comprenden una fase activa (que comprende preferiblemente nanopartículas)

dispuestas sobre el carbono grafitizado de alta área superficial. El medio precursor comprende opcionalmente uno o más precursores de metal adicionales si, por ejemplo, se desea formar una fase activa de aleación sobre el carbono grafitizado de alta área superficial.

5 Además de los procedimientos de conversión por pulverización, en otra realización, las partículas de catalizador se forman a través de técnicas de precipitación en húmedo, bien conocidas por los expertos en la técnica.

La fase activa puede variar ampliamente. En una realización preferida, la fase activa comprende platino o cualquier otro de los metales nobles, ya que estos materiales son los más activos y los que mejor pueden soportar el entorno corrosivo de las pilas de combustible. En otra realización, la fase activa comprende una o más aleaciones, por ejemplo, aleaciones de metales nobles. Algunas aleaciones catalíticas a modo de ejemplo se dan a conocer, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 4.186.110 (Pt-Ti, Pt-Al, Pt-Al-Si, Pt-Sr-Ti, Pt-Ce), en la patente estadounidense n.º 4.316.944 (Pt-Cr) y en la patente estadounidense n.º 4.202.934 (Pt-V).

En otra realización, la fase activa comprende un catalizador de aleación ternaria. La patente estadounidense n.º 4.447.506, por ejemplo, da a conocer un catalizador de aleación ternaria que contiene un metal noble que tiene una actividad catalítica para la reducción electroquímica de oxígeno mayor de dos veces y media la del metal noble que no está en aleación de soporte solo. De manera similar, las patentes estadounidenses 4.677.092 y 4.711.829 dan a conocer catalizadores de aleación ternaria para la reducción electroquímica del oxígeno, teniendo los catalizadores una estructura ordenada para mejorar la estabilidad y la actividad específica de los catalizadores. La patente estadounidense n.º 4.794.054 da a conocer la aleación ternaria de Pt-Fe-Co con una estructura reticular cúbica centrada en las caras y la patente estadounidense n.º 4.970.128 da a conocer la aleación ternaria ordenada de Pt-Fe-Cu. La patente estadounidense n.º 5.068.161 da a conocer varios sistemas de catalizador de Pt-Ni y Pt-Mn además de los sistemas de catalizador de aleación ternaria de Pt-Co-Cr. La patente estadounidense n.º 5.189.005 da a conocer un catalizador de aleación de platino que comprende un soporte electroconductor y partículas de Pt-Ni-Co que tienen una estructura ordenada soportada sobre ellas.

25 Puesto que la fase activa puede variar ampliamente, el precursor de fase activa que se emplea también puede variar ampliamente. La tabla 1 muestra algunos ejemplos no limitativos de algunos compuestos que pueden usarse como precursores de fase activa y que normalmente se someterían a reacción para formar el metal u óxido de metal correspondiente antes de o durante la formación de las partículas de catalizador, por ejemplo en un procedimiento de conversión por pulverización. En la tabla 1 también se enumeran los materiales objetivo para los que cada precursor de metal enumerado proporciona un componente.

30 TABLA 1

PRECURSORES DE FASE ACTIVA A MODO DE EJEMPLO	
MATERIAL OBJETIVO	EJEMPLOS DE PRECURSORES DE FASE ACTIVA
Platino	Hidróxido de tetraaminoplatino (Pt(NH ₃) ₄ (OH) ₂), ácido cloroplatínico (H ₂ PtCl ₆ ·xH ₂ O); nitrato de tetraaminoplatino (II) (Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂); ácido hidroxoplatínico (H ₂ Pt(OH) ₆); nitratos de platino; platino-amina; tetracloruro de platino (PtCl ₄); hexahidroxoplatino de sodio (Na ₂ Pt(OH) ₆); hexahidroxoplatino de potasio (K ₂ Pt(OH) ₆) y Na ₂ PtCl ₄
Paladio	Nitrato de tetraaminopaladio (Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂); cloruro de paladio (II) (PdCl ₂); nitrato de paladio (II) (Pd(NO ₃) ₂); H ₂ PdCl ₄ ; Na ₂ PdCl ₄ ; Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ ; Pd(NH ₃) ₂ (OH) ₂ y carboxilatos de paladio
Rutenio	β-dicetonatos de rutenio; nitrosil-nitrato de rutenio (Ru(NO)(NO ₃) ₃); perrutenato de potasio (K ₃ RuO ₄); perrutenato de sodio (Na ₃ RuO ₄); (NH ₄) ₃ Ru ₂ O ₇ ; NH ₄ Ru ₂ O ₇ ; Ru ₃ (CO) ₁₂ y cloruro de rutenio (RuCl ₃)
Oro	Cloruro de oro (AuCl ₃) y tetracloroaurato de amonio ((NH ₄)AuCl ₄); tetracloroaurato de hidrógeno trihidratado
Cobre	Carboxilatos de cobre; acetato de cobre (Cu(OOCH ₃) ₂); cloruro de cobre (CuCl ₂); nitrato de cobre (Cu(NO ₃) ₂) y perclorato de cobre (Cu(ClO ₄) ₂)
Rodio	Cloruro de rodio hidratado (RhCl ₃ ·xH ₂ O); hexaclororrodio de amonio hidratado ((NH ₄) ₃ RhCl ₆ ·xH ₂ O) y nitrato de rodio (Rh(NO ₃) ₃)
Titanio	Cloruro de titanio (III) (TiCl ₃); cloruro de titanio (IV) (TiCl ₄) y tetraclorodiaminotitanio (TiCl ₄ (NH ₃) ₂)
Vanadio	Cloruro de vanadio (III) (VCl ₃); cloruro de vanadio (IV) (VCl ₄); fluoruro de vanadio (VF ₄) y óxido de amonivanadio (NH ₄ VO ₃)
Manganeso	Acetato de manganeso (II) hidratado (Mn(OOCH ₃) ₂ ·xH ₂ O); acetato de manganeso (III) hidratado (Mn(OOCH ₃) ₂ ·xH ₂ O); cloruro de manganeso hidratado (MnCl ₂ ·xH ₂ O); nitrato de manganeso (Mn(NO ₃) ₂) y permanganato de potasio (KMnO ₄)
Hierro	Acetato de hierro (Fe(OOCH ₃) ₂); cloruro de hierro hidratado (FeCl ₂ ·xH ₂ O); cloruro de hierro hidratado (FeCl ₃ ·xH ₂ O); nitrato de hierro hidratado (Fe(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O); perclorato de hierro (II) hidratado (Fe(ClO ₄) ₂ ·xH ₂ O) y perclorato de hierro (III) hidratado (Fe(ClO ₄) ₃ ·xH ₂ O)
Cobalto	Acetato de cobalto hidratado (Co(OOCH ₃) ₂ ·xH ₂ O); cloruro de cobalto hidratado (CoCl ₂ ·xH ₂ O) y nitrato de cobalto hidratado (Co(NO ₃) ₂ ·xH ₂ O)

PRECURSORES DE FASE ACTIVA A MODO DE EJEMPLO	
MATERIAL OBJETIVO	EJEMPLOS DE PRECURSORES DE FASE ACTIVA
Tungsteno	Oxicloruro de tungsteno (WOCl_4) y óxido de amonio-tungsteno ($(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$)
Cinc	Acetato de cinc ($\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$); cloruro de cinc (ZnCl_2); formiato de cinc ($\text{Zn}(\text{OOCH})_2$) y nitrato de cinc hidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)
Circonio	Cloruro de circonio (ZrCl_4); hidruro de circonio (ZrH_2) y dinitrato-óxido de circonio ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)
Niobio	Cloruro de niobio (NbCl_5) e hidruro de niobio (NbH)
Molibdeno	Cloruro de molibdeno; hexacarbonilo de molibdeno ($\text{Mo}(\text{CO})_6$); paramolibdato de amonio ($(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot x\text{H}_2\text{O}$); molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$) y dímero de acetato de molibdeno ($\text{Mo}[(\text{OCOCH}_3)_2]_2$)
Estaño	$\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Osmio	OsCl_3
Níquel	Nitrato de Ni ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$); sulfato de Ni (NiSO_4); complejos de níquel-amina ($[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{n+}$ ($n=2,3$)); acetilacetato de Ni ($[\text{Ni}(\text{acac})_2]_3$ o $\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$); hexafluoroacetilacetato de Ni ($[\text{Ni}(\text{CF}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O})\text{CF}_3)_2]$); formiato de Ni ($\text{Ni}(\text{O}_2\text{CH})_2$); acetato de Ni ($\text{Ni}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$)
Iridio	Cloruro de iridio (IV); hexacloroiridato de hidrógeno (IV) hidratado; hexacloroiridato de amonio (III) monohidratado
Cromo	Nitrato de cromo ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$); cloruro de cromo (CrCl_3)
Renio	Óxido de renio (VII); cloruro de renio (III)
Óxido de cromo	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; carboxilatos de cromo; y oxalato de cromo
Óxido de manganeso	KMnO_4 ; nitrato de manganeso; acetato de manganeso; carboxilatos de manganeso; alcóxidos de manganeso; y MnO_2
Óxido de tungsteno	Na_2WO_4 y W_2O_3
Óxido de molibdeno	K_2MoO_4 y MoO_2
Óxido de cobalto	Complejos de cobalto-amina; carboxilatos de cobalto y óxidos de cobalto
Óxido de níquel	Complejos de níquel-amina; carboxilatos de níquel y óxidos de níquel
Óxido de cobre	Complejos de cobre-amina; carboxilatos de cobre y óxidos de cobre
Óxido de hierro	Nitrato de hierro

Debido a su bajo coste, algunos precursores preferidos de la tabla 1 incluyen nitratos, acetatos y cloruros.

Formación de electrodos

- Adicionalmente, en algunas realizaciones, la invención se refiere a electrodos, particularmente a electrodos para pilas de combustible tales como pilas de combustible de metanol directo (DMFC) o pilas de combustible de hidrógeno-aire, que comprenden las partículas de catalizador descritas anteriormente, así como a procedimientos para formar tales electrodos. En una realización preferida, las partículas de catalizador descritas anteriormente se formulan en una tinta, que se deposita sobre paño de carbono o papel de carbono o directamente sobre una membrana (por ejemplo, una membrana de electrolito de polímero (PEM), tal como una membrana de Nafion) para formar un electrodo. La etapa de deposición puede llevarse a cabo mediante deposición por pulverización.
- Alternativamente, la deposición de unas partículas de catalizador según la presente invención puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante pluma/jeringa, deposición de gotitas, chorro de tinta por goteo a demanda o continuo, deposición de gotitas, pulverización, impresión flexográfica, impresión litográfica, impresión por huecograbado, otra impresión calcográfica, transferencia de calcomanía y otras. Véase, por ejemplo, la publicación de patente estadounidense n.º 2004/0038808, presentada el 1 de abril de 2003, que da a conocer procedimientos para imprimir tintas que contienen catalizador sobre PEM usando procedimientos de impresión de escritura directa tales como impresión por chorro de tinta.

Los procedimientos para formar electrodos y conjuntos de membrana-electrodo en procedimientos de deposición por pulverización a partir de tintas que comprenden partículas de catalizador se dan a conocer completamente en las solicitudes de patente estadounidense en tramitación junto con la presente n.ºs 11/534.561 presentadas el 22 de septiembre de 2006 y 11/679.758 presentada el 27 de febrero de 2007.

Ejemplos

La presente invención se entenderá mejor en vista de los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1. Preparación de carbono de alta área superficial con Vulcan VXC72® mediante ataque.

Se cargaron 21,8 kg de gránulos de negro de carbono VXC72® (Cabot Corp.) en un reactor de lecho fluidizado (véase la figura 6 para un diagrama de flujo de un sistema de ataque con vapor de agua), y se purgó el lecho con nitrógeno a través de un precalentador de gas mientras que el lecho estaba calentándose. Tras alcanzar la temperatura del lecho el punto de referencia de aproximadamente 950°C, se introdujo vapor de agua en el reactor a partir de un generador de vapor de agua y comenzó el procedimiento de ataque con vapor de agua. En este ejemplo, se empleó vapor de agua puro, aunque en otras realizaciones, una línea de nitrógeno puede permanecer parcialmente abierta durante el procedimiento, dependiendo las condiciones de ataque con vapor de agua deseadas. La velocidad de flujo del vapor de agua era de 6,9 kg/h, y la razón de vapor de agua con respecto a carbono (kg de vapor de agua por hora con respecto a carbono total (kg)) era de 0,32 kg/h/kg, lo que proporcionó características de fluidización deseables para los gránulos de negro de carbono. Tras 245 minutos, se detuvo el procedimiento de ataque con vapor de agua y se caracterizó el carbono atacado resultante. El área superficial de nitrógeno BET del VXC72 atacado anterior era de 885,3 m²/g en comparación con 179 m²/g del negro de carbono VXC72 original (tabla 2) reflejando un aumento de 5 veces tras el ataque.

Una comparación de la distribución del tamaño de poro del negro de carbono VXC72 original (figura 10) y las partículas atacadas del ejemplo 1 (figura 11) revela que el procedimiento de ataque con vapor de agua aumentó significativamente el tamaño de poro en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 5 nm.

20 Ejemplos 2A y 2B. Preparación de negros de carbono de alta área superficial con BP700 (ej. 2A) y BP800 (ej. 2B) mediante ataque con vapor de agua.

En procedimientos similares a los descritos en el ejemplo 1, se emplearon negros de carbono que tenían diferentes propiedades, BP700® y BP800®, en el procedimiento de ataque con vapor de agua. En la tabla 2 se enumeran las condiciones de ataque con vapor de agua. En la tabla 2 se enumeran el área superficial BET, el volumen de poro y el tamaño de poro promedio de los carbonos atacados resultantes, junto con las propiedades de los negros de carbono originales. Las áreas superficiales BET de las muestras atacadas con vapor de agua tenían un aumento de aproximadamente 8 veces en el área superficial en relación con sus negros de carbono originales.

TABLA 2

CONDICIONES DEL ATAQUE CON VAPOR DE AGUA VXC-72, BP700 & BP800							
Polvo	Velocidad de vapor de agua a 950°C (kg/h)	Carga de carbono (kg)	Velocidad de vapor de agua/carbono (Kg/h/Kg)	Tiempo de ataque con vapor de agua (min)	Área superficial mediante BET (m ² /g)	Volumen de poro (cc/g)	Diá. de poro (nm)
VXC-72 (original) (5% de PEG)					179,4	0,414	8,46
Ejemplo 1 SE-VXC-72	6,9	21,8	0,32	245	885,3	1,23	5,47
BP700 (original)					244,1	1,04	15,4
Ejemplo 2A SE-BP700	3,8	12	0,32	270	1642,5	3,8	8,13
BP800 (Original)					236,0	0,73	12,2
Ejemplo 2B SE-BP800	3,8	16,8	0,23	360	1627,3	2,84	6,75

Ejemplo 3. Tratamiento térmico de negros de carbono

Se trató un negro de carbono comercial, negro de Ketjen EC600 (KB)®, a temperaturas elevadas de desde 1200 hasta 2700°C con tiempos de rampa de 5-6 horas y permanencia durante 2 h a la temperatura deseada bajo atmósfera de gas inerte (N₂). Las condiciones de tratamiento se enumeran en la tabla 3. Los ejemplos 3A-3F se corresponden con muestras tratadas térmicamente a 1200°C, 1500°C, 1800°C, 2100°C, 2400°C y 2700°C, respectivamente. La separación d calculada a partir de XRD para los ejemplos 3A-3F fue de 0,3593 nm, 0,3422 nm, 0,3495 nm, 0,3458 nm, 0,3449 nm y 0,3429 nm, respectivamente, en comparación con la separación d no medible

de su polvo de KB EC600 original (amorfo "puro"), lo que revela que el nivel de grafitización aumentó generalmente de manera significativa después del tratamiento térmico. Generalmente, con una temperatura de tratamiento creciente, el grado de grafitización también aumentó.

TABLA 3

CONDICIONES DE TRATAMIENTO KB EC600®					
Polvo	Temperatura de tratamiento térmico (°C)	Separación d (nm)	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen de poro total (cc/g)	Diámetro de poro (nm)
Negro de Ketjen EC600 (original)	N/A	~	1451,6	2,89	6,74
Ejemplo 3A (comparativo)	1200*	0,3593	1008,9	2,38	8,41
Ejemplo 3B	1500	0,3422	626,1	2,08	11,86
Ejemplo 3C	1800	0,3495	412,3	1,81	14,43
Ejemplo 3D	2100	0,3458	323,1	1,64	16,9
Ejemplo 3E	2400	0,3449	220,0	1,4	21,2
Ejemplo 3F	2700	0,3429	220,0	1,5	26,7

*Se usaron dos tiempos de permanencia, 2 h y 6 h, respectivamente.

5 Ejemplo 4. Tratamiento térmico de negro de carbono atacado con vapor de agua SE-VXC72.

Se sometió VXC72 atacado con vapor de agua (SE-VXC72) del ejemplo 1 a un tratamiento térmico a diferentes temperaturas, tal como se describe en el ejemplo 3. La separación d de SE-VXC72 tratado térmicamente a 1200°C, 1500°C, 1800°C, 2100°C y 2400°C fue de 0,3565 nm, 0,3487 nm, 0,3484 nm, 0,3470 nm y 0,3449 nm, respectivamente, en comparación con el valor de separación d de 0,3572 nm de SE-VXC72. Los valores de separación d inferiores para el SE-VXC-72 tratado térmicamente indica el nivel aumentado de grafitización. La muestra de SE-VXC72 que se trató térmicamente a 1800°C tenía un área superficial BET de 280 m²/g, un volumen de poro de 1,32 cc/g y un tamaño de poro promedio de 18,8 nm.

15 Ejemplo 5. Calcinación de negro de Ketjen (KB) grafitizado en aire.

Se calcinó una determinada cantidad KB tratado térmicamente de los ejemplos 3A-3F en aire según el siguiente protocolo:

- calentar desde temperatura ambiente hasta 100°C en aire a 2°C/min;
- mantener a 100°C durante 30 min en aire;
- calentar desde 100°C hasta temperatura máxima, T , en aire con rampa de 2°C/min; y
- mantener a T durante 4 horas, entonces permitir que las partículas se enfríen hasta temperatura ambiente.

20 Cuando la temperatura T estaba en un intervalo de 370°C a 570°C, se sometieron las muestras calcinadas de este procedimiento a la caracterización de las propiedades fisicoquímicas, tal como se describe en detalle en los ejemplos 5A, 5B y 5C.

Ejemplo 5A.

25 Se calcinaron 75 g de KB EC600 tratado térmicamente a 2400°C del ejemplo 3E en aire a 470°C según el protocolo descrito en el ejemplo 5. En la tabla 4 se enumeran las propiedades de la muestra tras la calcinación, junto con la muestra original. La separación d de la muestra antes y después de la calcinación permanece relativamente sin cambios, lo que sugiere que el nivel de grafitización tras calcinación permanecía sin cambios. Sin embargo, el área superficial mediante BET de la muestra calcinada era mucho mayor que el de la muestra original, es decir, 386 m²/g frente a 234 m²/g, lo que refleja un aumento de más del 65% en el área superficial.

30 Ejemplo 5B.

Se calcinaron 75 g de KB EC600 tratado térmicamente a 2700°C del ejemplo 3F en aire a 470°C según el protocolo descrito en el ejemplo 5. En la tabla 4 se enumeran las propiedades de la muestra tras la calcinación, junto con la muestra original. El cambio en la separación d de la muestra antes (0,3429 nm) y después de la calcinación (0,3470 nm) es relativamente pequeño, lo que sugiere que el nivel de grafitización tras la calcinación sigue siendo

sustancialmente igual. Sin embargo, el área superficial BET de la muestra calcinada era mucho mayor que el de la muestra original, es decir; 324 m²/g frente a 200 m²/g, lo que refleja un aumento de más del 50% en el área superficial.

Ejemplo 5C.

- 5 Se calcinaron 75 g de KB EC600 tratado térmicamente a 2700°C del ejemplo 3F en aire a 520°C según el protocolo descrito en el ejemplo 5. En la tabla 4 se enumeran las propiedades tras la calcinación, junto con la muestra original. La separación d de la muestra antes (0,3429 nm) y después de la calcinación (0,3438 nm) era relativamente pequeña, lo que sugiere que el nivel de grafitización tras la calcinación sigue siendo sustancialmente igual. Sin embargo, el área superficial BET de la muestra calcinada era mucho mayor que el de la muestra original, es decir, 454 m²/g frente a 200 m²/g, lo que refleja un aumento de más del 100% en el área superficial.

El análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) mostró un aumento significativo del contenido en oxígeno en la superficie de carbono tras la calcinación en aire.

TABLA 4

CALCINACIÓN DE KB TRATADO TÉRMICAMENTE EN AIRE					
Tipo de carbono	BET (m ² /g)	Volumen de poro (cc/g)	Tamaño de poro (nm)	% de contenido en O (XPS)	Separación $d(002)$ mediante XRD
Ejemplo 3E	234	1,43	24,4	0,03	0,3449
Ejemplo 5A	386	1,76	18,2	0,65	0,3449
Ejemplo 3F	220	1,5	26,7	0	0,3429
Ejemplo 5B	324	1,54	18,9	0,78	0,3470
Ejemplo 5C	454	2,23	19,6	1,33	0,3438

Ejemplo 6A. Producción de electrocatalizador de Pt al 60% en peso sobre carbono grafitizado.

- 15 Se añadieron 28,72 g de celulosa Metocel E3 de Dow Chemicals y 1,64 g de desespumante Surfynol DP110D de Air Products a 169,64 g de negro de Ketjen EC600 tratado térmicamente a 2100°C, tal como se obtuvo en el ejemplo 3D, en un recipiente de un litro, y se añadió agua DI para constituir una disolución aproximadamente al 10% en peso. Entonces se sometió la disolución a mezclado de alta cizalladura a 8000 rpm durante una hora. Se procesó la mezcla resultante para dispersar el carbono usando un agente de dispersión y se añadió suficiente agua DI para constituir carga de carbono al 7,78% en peso en la dispersión.

Se añadieron 146,92 g de base de carbono de la dispersión de carbono anterior en un recipiente de mezclado. Se añadieron 180,45 g de hidróxido de tetraaminoplatino a un recipiente separado. Se añadieron 672,63 g de agua DI a un tercer recipiente.

- 25 En las condiciones de alta cizalladura, se añadió la cantidad anterior de hidróxido de tetraaminoplatino a la dispersión de carbono. Tras el mezclado de alta cizalladura durante 10 minutos, se convirtió entonces la disolución resultante en un reactor de conversión por pulverización en condiciones controladas en una temperatura de entrada de 540°C y una temperatura de salida de 300°C. El catalizador resultante se designó CATALIZADOR 1. Se estimó que el tamaño de cristalita promedio de las partículas de Pt mediante XRD era de aproximadamente 4-5 nm.

- 30 **Ejemplo 6B. Producción de polvos de electrocatalizador de aleación de Pt₅₀Co₅₀ al 60% en peso sobre carbono grafitizado de alta área superficial.**

- 35 Se añadieron 7,3 g de celulosa Metocel E3 de Dow Chemicals en 41,95 g de negro de Ketjen tratado térmicamente calcinado, tal como se describe en el ejemplo 5C, en un recipiente de un litro, y se añadió agua DI para constituir una disolución aproximadamente al 10% en peso. Entonces se sometió la disolución obtenida a mezclado de alta cizalladura a 8000 rpm durante una hora. Se procesó la mezcla resultante para dispersar el carbono usando un agente de dispersión y se añadió suficiente agua DI para constituir carga de carbono al 7,36% en peso en la dispersión.

- 40 Para obtener 50 g de rendimiento teórico de catalizador de aleación de Pt₅₀Co₅₀ al 60% en peso, se mezclaron 575,79 g de disolución al 4% en peso de sal de nitrato de tetraaminoplatino (TAPN, el 5% en peso en Pt) con 174,21 g del 4% en peso de sal de nitrato de cobalto (Co(NO₃)₂·6H₂O, el 20,3% en peso en Co). En las condiciones de alta cizalladura, se añadieron gradualmente 500 g de disolución al 4% en peso de carbono diluida de la dispersión de carbono anterior en la disolución al 4% en peso de metal. Tras el mezclado por cizalladura durante 10 minutos, se alimentó entonces la disolución obtenida en el reactor de conversión por pulverización y se convirtió la disolución en el catalizador soportado en las condiciones controladas tales como temperatura de entrada a 540°C,

y temperatura de salida a 300°C.

Los polvos de aleación formados directamente del reactor de conversión por pulverización se sometieron a procesamiento posterior según el siguiente protocolo:

- (a) purgar N₂ a temperatura ambiente (30°C) durante 30 minutos;
 - 5 (b) aumentar en rampa hasta 50°C en N₂ a 5°C/minuto y mantener durante 20 minutos;
 - (c) aumentar en rampa hasta 150°C en N₂ a 5°C/minuto desde 50°C y mantener durante 20 minutos en N₂;
 - (d) aumentar en rampa hasta 300°C en N₂ a 5°C/minuto desde 150°C
 - (e) cambiar a mezcla de 5% en vol. de H₂ y el 95% en vol. de N₂, y mantener a 300°C durante 2 horas; y
 - (f) cambiar a N₂, enfriar hasta temperatura ambiente a 10°C/minuto antes de la recogida.
- 10 Entonces se sometieron los polvos de aleación de PtCo a un procedimiento de lixiviación con disolución ácida según el siguiente protocolo.
- (a) mezclar polvos de aleación de PtCo con disolución de H₂SO₄ 0,5 M;
 - (b) someter a reflujo la suspensión a 85°C durante 24 horas;
 - (c) filtrar y lavar la suspensión sometida a reflujo con agua DI; y
 - 15 (d) secar el polvo lavado a 90°C durante al menos 3 horas.

El polvo del ejemplo 6B que se obtuvo a través de conversión por pulverización, seguido por procesamiento posterior, lixiviación procedimiento de secado se designó CATALIZADOR 2. El tamaño de cristalita promedio de las partículas de aleación de Pt para el CATALIZADOR 2 fue de aproximadamente 3–5 nm.

20 **Ejemplo 6C. Producción de polvos de electrocatalizador de aleación de Pt₅₀Co₅₀ al 60% sobre carbono atacado con vapor de agua de alta área superficial.**

Se produjeron polvos de electrocatalizador de aleación de Pt₅₀Co₅₀ al 60% en peso sobre carbono obtenido a través de tratamiento térmico de soporte de carbono VXC 72 atacado con vapor de agua (SE-VXC 72), tal como se describe en el ejemplo 4, mediante el mismo método tal como se describe en el ejemplo 6B.

25 El polvo en el ejemplo 6C tras lixiviación y secado se designó CATALIZADOR 3. El tamaño de cristalita promedio de las partículas de aleación de Pt para el CATALIZADOR 3 fue de aproximadamente 3–5 nm.

Ejemplo 6D. (Comparativo). Producción de Pt al 60% en peso sobre soporte de carbono de negro de Ketjen (KB) EC600 comercial.

30 Para obtener 100 g de rendimiento teórico de Pt/Kb al 60% en peso, se preparó una disolución de Pt al 4% en peso mezclando 543 g de sal de hidróxido de tetraamminoplatino con 957 g de agua DI, en las condiciones de alta cizalladura. Se añadieron gradualmente 1000 g de disolución al 4% en peso de carbono en disolución al 4% en peso de metal. Tras el mezclado por cizalladura durante 10 minutos, se alimentó entonces la disolución obtenida en el reactor de conversión por pulverización y se convirtió la disolución en el catalizador soportado en las condiciones controladas tales como temperatura de entrada a 540°C, y temperatura de salida a 300°C. El catalizador obtenido se designó CATALIZADOR 4. Se estimó que el tamaño de cristalita promedio de las partículas de Pt era de

35 aproximadamente 3,5 nm.

Ejemplo 7. Producción y laminación de MEA

Se formaron cuatro MEA a partir del CATALIZADOR 1, 2, 3 y 4, respectivamente, según el procedimiento siguiente. Se mezclaron 300 mg del material electrocatalizador CATALIZADOR 1, 2, 3 ó 4 con 3 g de agua desionizada y 2,55 g de disolución al 5% en peso de Nafion. Entonces se colocó la disolución en un baño ultrasónico a 250 W y se sonicó durante 10 minutos. La tinta resultante se usó para imprimir el cátodo de una membrana recubierta con catalizador (CCM) sobre una superficie de una capa de Nafion 212 que tiene un área activa de 50 cm² de manera

40 que se cargó en el cátodo la cantidad deseada de catalizador de Pt o aleación de Pt. Se usó una carga de cátodo de

0,4 mg de Pt/cm² para las pruebas de durabilidad frente a la corrosión para catalizadores de Pt/C al 60% en peso o de PtCo/C al 60% en peso. El ánodo de la CCM se produjo imprimiendo una tinta que contenía Pt/C al 10% en peso sobre la superficie opuesta del Nafion a una carga convencional de 0,05 mg de Pt/cm² para todos los MEA. Se aplicaron capas de difusión de gas idénticas al ánodo y al cátodo para obtener un conjunto de membrana-electrodo (MEA), seguido por prensa en caliente con una presión de 8250 libras de fuerza a 150°C durante 5 minutos.

Ejemplo 8. Evaluación electroquímica de la corrosión del carbono

En la evaluación electroquímica de la resistencia a la corrosión de soportes de carbono, se empleó un protocolo cronoamperométrico usando un sistema de tres electrodos en electrolito líquido (ácido H₂SO₄ 2 M). El electrodo de trabajo fue un electrodo de difusión de gas de respiración de aire con las capas catalítica y de difusión de gas prensadas sobre una malla de Pt. Se usó hilo de Pt como contraelectrodo y mercurio/sulfato de mercurio como electrodo de referencia.

Se formó inicialmente una capa de difusión de gas prensando 500 mg de negro de carbono hidrofobizado (teflonizado) con hasta el 35% en peso de teflón sobre una malla de platino. Sobre esta capa de difusión de gas, se mezclaron la capa catalítica que comprende una mezcla del 65% en peso del negro de carbono en investigación y el 35% en peso de negro de carbono teflonizado del mismo tipo y se prensaron para formar el electrodo de trabajo. Las cargas para estos experimentos se mantuvieron a 67,6 g_{carbono}/m². Se usó ácido sulfúrico 2 M como el medio de electrolito y se mantuvo el sistema de semipila a temperatura ambiente. Se realizaron mediciones cronoamperométricas a diversos potenciales, por ejemplo, 0,8 V, 1,0 V, 1,2 V, 1,4 V y 1,5 V frente al electrodo de hidrógeno normal (NHE).

Los resultados de las pruebas de corrosión a 1,2 V para carbonos en las condiciones anteriores se muestran en la figura 12, que representa gráficamente la corriente de corrosión (mA) en función del tiempo. Generalmente, cuanto mayor es la corriente de corrosión para el carbono en el mismo tiempo, mayor es su velocidad de corrosión u oxidación electroquímica. El negro de Ketjen (KB EC 600) comercial tuvo la velocidad de corrosión más alta entre los carbonos investigados, particularmente en el estado inicial, por ejemplo, entre 0 y 200 s. En cambio, el negro de carbono que se trató térmicamente a 2700°C (ejemplo 3F) tuvo la corriente de corrosión de carbono más baja. Estos resultados concuerdan con el valor de separación d tal como se mide mediante XRD que indica que los mayores niveles de grafitización conducen a corrientes de corrosión inferiores. Además, a partir de la figura 12 puede observarse que el carbono grafitizado de alta área superficial (ejemplo 4, ejemplo 5A-5C) tiene corrientes de corrosión mucho más bajas y mejor resistencia a la corrosión que los negros de carbono comerciales tales como negro de Ketjen EC 600 y Vulcan XC72.

La tabla 5 enumera las mediciones cronoamperométricas para diferentes carbonos a diversos potenciales frente al electrodo de hidrógeno normal (NHE). Puede observarse a partir de los datos que la corrosión del carbono y las corrientes de corrosión se vuelven más intensas a los voltajes más altos. Sin embargo, para el intervalo de voltajes (de 0,8 a 1,5 V) los soportes de carbono de diversas realizaciones de la presente invención (por ejemplo, los ejemplos 4, 5A, 5B, 5C) muestran corrientes de corrosión significativamente inferiores que en los ejemplos comparativos. La resistencia superior a la corrosión de los soportes de carbono de la presente invención se amplifica adicionalmente por la siguiente consideración. Las corrientes de corrosión en esta evaluación están normalizadas por la misma masa de carbono y no están normalizadas por el área superficial del soporte de carbono y normalmente carbonos con área superficial mayor tendrían corrientes de corrosión mayores. El resultado ventajoso inesperado para los soportes de carbono de la presente invención es que en comparación con Vulcan XC72 (área superficial BET de 250 m²/g), los carbonos altamente grafitizados (ejemplo 4 con área superficial BET de 280 m²/g, ejemplo 5A con área superficial BET de 386 m²/g, ejemplo 5B con área superficial mediante BET de 324 m²/g y ejemplo 5C con área superficial BET de 454 m²/g) tienen corrientes de corrosión inferiores medidas al mismo voltaje. Esto demuestra claramente que el carbono resistente a la corrosión de alta área superficial puede producirse mediante el presente método dado a conocer.

La tabla 5, a continuación, enumera las mediciones cronoamperométricas para diferentes carbonos a diversos potenciales frente al electrodo de hidrógeno normal (NHE).

TABLA 5

MEDICIONES CRONOAMPEROMÉTRICAS FRENTE A NHE					
	Corriente (mA) a diferentes voltajes en 200 s				
Muestras	0,8 V	1,0 V	1,2 V	1,4 V	1,5 V
VXC72	1,56	4,10	8,91	53,30	112,20
Negro de Ketjen	4,22	13,50	36,40	102,90	153,00
Ejemplo 3E	2,27	7,37	12,46	42,60	100,40
Ejemplo 4	0,14	0,58	3,63	17,60	61,70

MEDICIONES CRONOAMPEROMÉTRICAS FRENTE A NHE					
	Corriente (mA) a diferentes voltajes en 200 s				
Ejemplo 3F	0,21	0,51	2,68	12,59	46,40
Ejemplo 5A	0,46	1,46	4,74	21,70	--
Ejemplo 5B	0,27	0,78	3,37	18,50	55,70
Ejemplo 5C	0,29	0,92	4,96	28,60	69,90

Ejemplo 9. Rendimiento de MEA.

La evaluación del rendimiento de MEA se completó en una pila de 50 cm². Se acondicionó el MEA durante aproximadamente 12 horas en las siguientes condiciones. Se fijó la temperatura de la pila a 80°C. La velocidad de flujo del ánodo fue de 520 SCCM de hidrógeno, sin contrapresión, y HR del 100% (el punto de rocío del burbujeador del ánodo fue de 80°C). Para evitar la condensación de agua en la canalización de gas, se precalentó la canalización hasta 85°C. La velocidad de flujo del cátodo fue de 2060 SCCM de aire, sin contrapresión, y HR del 100% (el punto de rocío del burbujeador del cátodo fue de 80°C). Para evitar la condensación de agua en la canalización de gas, se precalentó la canalización hasta 85°C. Para acondicionar el MEA, se cicló el voltaje en la pila entre 0,8 V, donde se mantuvo durante 200 segundos, y 0,5 V donde se mantuvo durante 600 segundos. El ciclado del voltaje se continuó durante 12 horas.

Una vez completo el acondicionamiento, se evaluó el MEA según el siguiente protocolo de pruebas de corrosión.

Protocolo de pruebas de corrosión

Etapa 1, Comienzo del rendimiento de vida útil: Se fijó la temperatura de la pila a 80°C. Se controló estequiométricamente la velocidad de flujo del ánodo a una estequiometría de 3 para el hidrógeno, con contrapresión de 10 libras por pulgada cuadrado (0,68 atm) y HR del 50% (el punto de rocío del burbujeador del ánodo fue de 64°C). Para evitar la condensación de agua en la canalización de gas, se precalentó la canalización hasta 69°C. Se controló estequiométricamente la velocidad de flujo del cátodo a una estequiometría de 3 para el aire, contrapresión de 10 libras por pulgada cuadrado (0,68 atm) y HR del 50% (el punto de rocío del burbujeador del cátodo fue de 64°C). Para evitar la condensación de agua en la canalización de gas, se precalentó la canalización hasta 69°C. Se recogieron los datos galvanostáticamente partiendo de una corriente total de 50 A (1 A/cm²). Se mantuvo la pila a 50 A durante 10 minutos midiéndose el voltaje y promediándose a lo largo de este periodo de tiempo. Se registró el voltaje promedio a lo largo de los 10 minutos. Entonces se recogió el voltaje promedio de la misma forma a corrientes totales de 40, 30, 25, 20, 15, 10, 5 y 0 A.

Etapa 2, Corrosión acelerada: Tras medirse el comienzo del rendimiento de vida útil (etapa 1), se conectó la pila de prueba a una fuente de alimentación externa, que se fijó a 1,2 volts y se dejó durante 15 horas en las siguientes condiciones. Durante la etapa 2 (corrosión acelerada), se fijó la temperatura de la pila a 80°C. La velocidad de flujo del ánodo fue de 520 SCCM de hidrógeno, sin contrapresión y HR del 100% (el punto de rocío del burbujeador del ánodo fue de 80°C). Para evitar la condensación de agua en la canalización de gas, se precalentó la canalización hasta 85°C. La velocidad de flujo del cátodo fue de 2060 SCCM de nitrógeno, sin contrapresión y HR del 100% (el punto de rocío del burbujeador del cátodo fue de 80°C). Para evitar la condensación de agua en la canalización de gas, se precalentó la canalización hasta 85°C.

Una vez completada la etapa 2 (15 h de corrosión acelerada), se repitió la etapa 1 y se registró una curva de polarización. Se repitieron iterativamente las etapas 1 y 2 hasta que el MEA se había expuesto a un total de 45 a 210 horas de corrosión acelerada.

Se comparó la resistencia a la corrosión del carbono de los electrocatalizadores basándose en la diferencia de voltaje entre las curvas de polarización registradas en las etapas 1 a 1 A/cm² tras un determinado periodo de tiempo de corrosión acelerada, etapa 2 de 45 a 210 horas. La mejor resistencia a la corrosión del carbono se refleja por una pérdida más pequeña de voltaje entre el comienzo del rendimiento de vida útil a 1 A/cm² y tras de 45 a 210 h de corrosión acelerada. La figura 13A, la figura 13B y la figura 13C muestran el cambio en el rendimiento del CATALIZADOR 4 (ejemplo comparativo), el CATALIZADOR 1 y el CATALIZADOR 3, respectivamente, tras la corrosión acelerada para diversos tiempos entre 15 y 210 h.

Para el Pt al 60% en peso soportado sobre el negro de carbono comercial (ejemplo comparativo, CATALIZADOR 4, figura 13A), puede observarse tras sólo 30 horas que ya no puede medirse el voltaje a 1 A/cm² debido a la corrosión intensa del soporte de carbono convencional, lo que conduce a pérdida catastrófica de rendimiento tal como se ilustra en la figura 13A. La figura 13B muestra el rendimiento de Pt al 60% en peso soportado sobre KB tratado térmicamente (CATALIZADOR 1). Durante el periodo de prueba de 100 horas, sólo se midieron pequeños cambios de 0,35-0,45 V a 1 A/cm², revelando una mejora significativa de la estabilidad del carbono hacia la corrosión en comparación con el catalizador soportado sobre el soporte de negro de carbono comercial (figura 13A). Sorprendentemente, no sólo el rendimiento a 1 A/cm² no mostró disminución significativa, sino que fue

5 aproximadamente 50 mV superior tras 90 h de la prueba de corrosión. Sin querer restringirse a la teoría, el rendimiento aumentado puede atribuirse a cambios en la composición de superficie del soporte de carbono grafitizado como resultado del procedimiento de corrosión. Estos resultados confirman que el MEA que comprende un catalizador basado en los soportes de carbono de la presente invención pueden suministrar durabilidad superior cuando se someten a las condiciones de funcionamiento en las que se facilita la corrosión del carbono.

10 En la figura 13C se muestran las pruebas de rendimiento del CATALIZADOR 3 basado en carbono grafitizado de alta área superficial obtenido a través de oxidación de carbono tratado térmicamente en aire (ejemplo 5C) según el protocolo de pruebas de corrosión del carbono. Los resultados de las pruebas revelan que incluso tras 135 horas, el voltaje a 1 A/cm² todavía se mantenía por encima de 0,45 V, lo que es un rendimiento significativamente mayor que al comienzo de la vida útil (0 h). Para el CATALIZADOR 3, incluso tras 180 h de prueba de corrosión acelerada, se observó una pérdida menor de 50 mV a 1 A/cm², lo que indica una durabilidad excepcionalmente alta.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para obtener carbono grafitizado de alta área superficial, que comprende las etapas de someter a grafitización y aumentar el área superficial, en cualquier orden, de un material de carbono de partida, opcionalmente negro de carbono, para formar carbono grafitizado de alta área superficial, en el que la etapa de aumentar el área superficial se produce mediante oxidación y en el que la diferencia en el área superficial entre el carbono de alta área superficial y el material de carbono de partida es de desde 100 hasta 1500 m²/g,
- 5
- en el que la etapa de grafitización comprende o bien someter a tratamiento térmico hasta una temperatura que oscila entre 800°C y 2700°C durante un periodo de tiempo de desde 0,01 hasta 10 horas, o bien poner en contacto con un catalizador a una temperatura menor de 1500°C, opcionalmente menor de 1200°C, durante un periodo de tiempo de desde 0,01 hasta 10 horas y
- 10
- en el que el aumento del área superficial se produce mediante oxidación, y en el que la oxidación comprende poner en contacto con uno o más de O₂, aire, O₃, un ácido que contiene oxígeno, agua o CO₂, opcionalmente en presencia de catalizador; y/o la oxidación comprende fluidizar con un medio de fluidización que comprende o bien vapor de agua o bien oxígeno durante un periodo de tiempo de desde 0,5 hasta 30 horas, teniendo el medio de fluidización una temperatura de desde 300°C hasta 1500°C,
- 15
- en el que el carbono grafitizado de alta área superficial tiene una separación d menor de 0,3500 nm tal como se mide mediante XRD.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el aumento del área superficial se produce mediante oxidación después de la grafitización, y en el que la grafitización forma un material de carbono grafitizado que tiene una separación d menor de 0,3500 nm tal como se mide mediante XRD, opcionalmente de desde 0,3354 nm hasta 0,3500 nm, preferiblemente la diferencia en el área superficial entre el carbono grafitizado de alta área superficial y el carbono grafitizado es mayor de 100 m²/g, (opcionalmente mayor de 200 m²/g).
- 20
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el aumento del área superficial se produce mediante oxidación antes de la grafitización y forma carbono de alta área superficial, y en el que la diferencia en el área superficial entre el carbono de alta área superficial y el material de carbono de partida es de desde 200 m²/g hasta 1500 m²/g.
- 25
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de carbono de partida comprende negro de carbono.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el área superficial del carbono grafitizado de alta área superficial es de desde 200 m²/g hasta 1000 m²/g, opcionalmente desde 200 m²/g hasta 500 m²/g.
- 30
6. MEA que comprende una capa de electrocatalizador que comprende partículas de catalizador, en el que las partículas de catalizador comprenden una fase activa de aleación dispuesta sobre partículas de soporte de carbono grafitizado de alta área superficial y en el que el MEA pierde menos de 50 mV de rendimiento a 1 A/cm² tras soportar al menos 100 horas, opcionalmente al menos 200 horas, de protocolo de pruebas de corrosión, en el que las partículas de soporte de carbono grafitizado de alta área superficial tienen un área superficial mayor de 400 m²/g, y una separación d menor de 0,3500 nm tal como se mide mediante XRD.
- 35
7. MEA según la reivindicación 6, donde las partículas de soporte de carbono se han sometido a oxidación y grafitización.
8. MEA según las reivindicaciones 6 ó 7, en el que el MEA pierde menos de 25 mV de rendimiento a 1 A/cm² tras soportar al menos 100 horas, opcionalmente al menos 200 horas, de protocolo de pruebas de corrosión.
- 40
9. MEA según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que el MEA tiene una carga menor de 0,5 mg de Pt/cm², opcionalmente menor de 0,4 mg de Pt/cm², menor de 0,2 Pt/cm² o menor de 0,1 mg de Pt/cm.

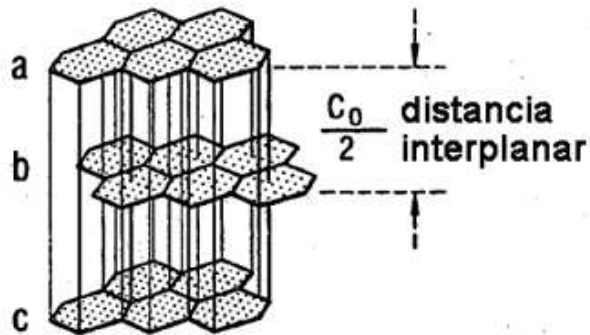


FIG. 1

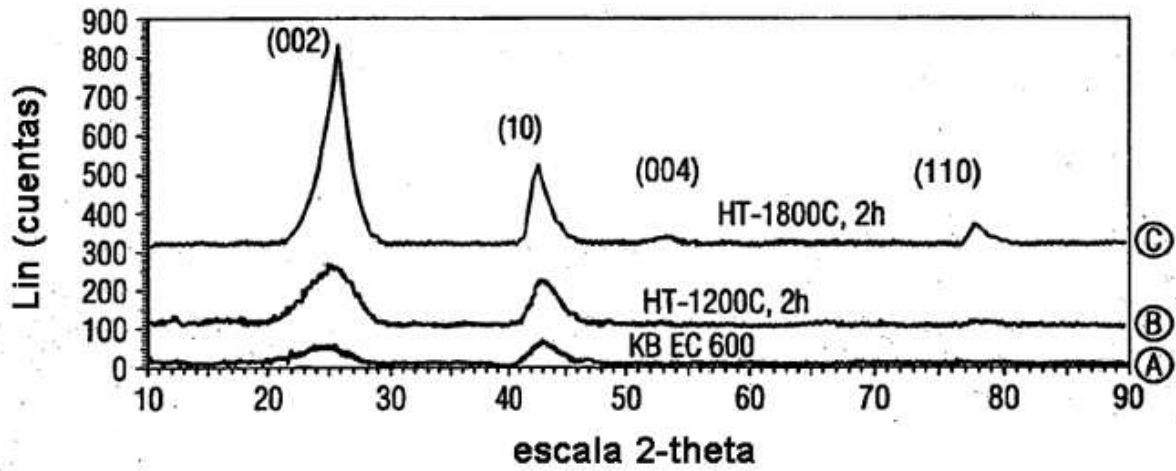


FIG. 2

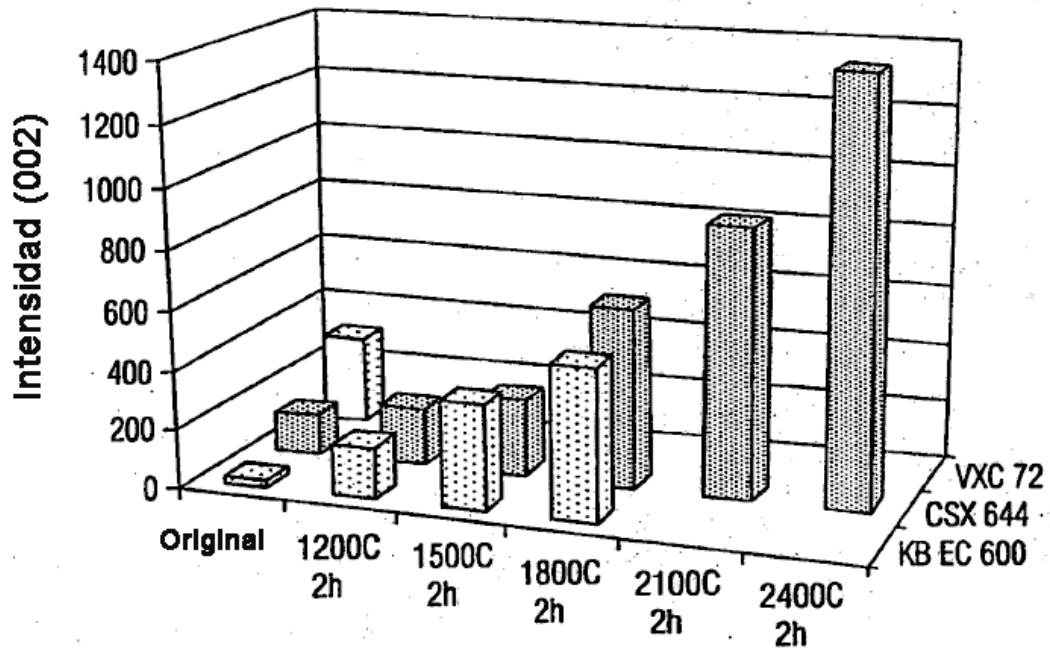


FIG. 3

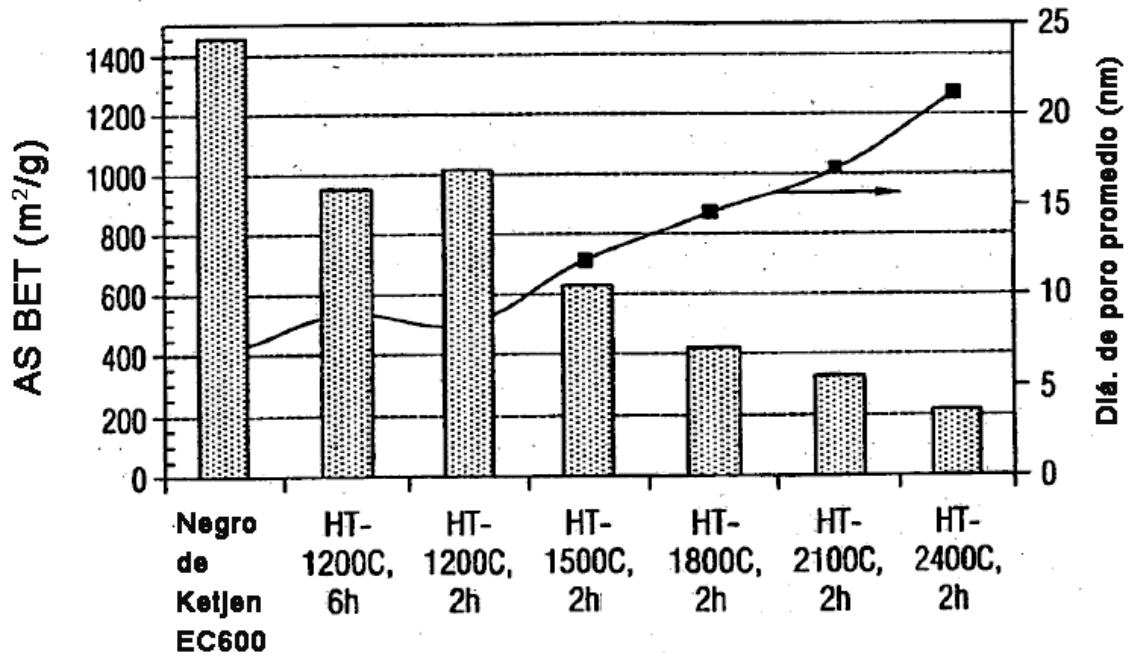


FIG. 4

Histograma de tamaño de partícula mediante ASTM de Ketjen EC600 SE2469
Fracción de número aritmético

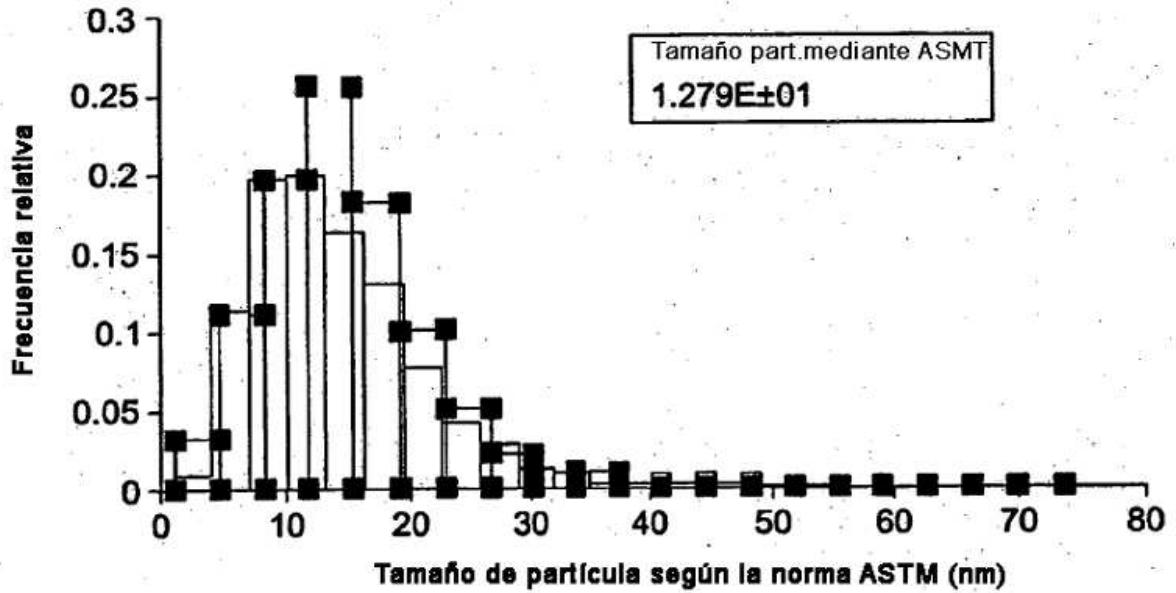


FIG. 5

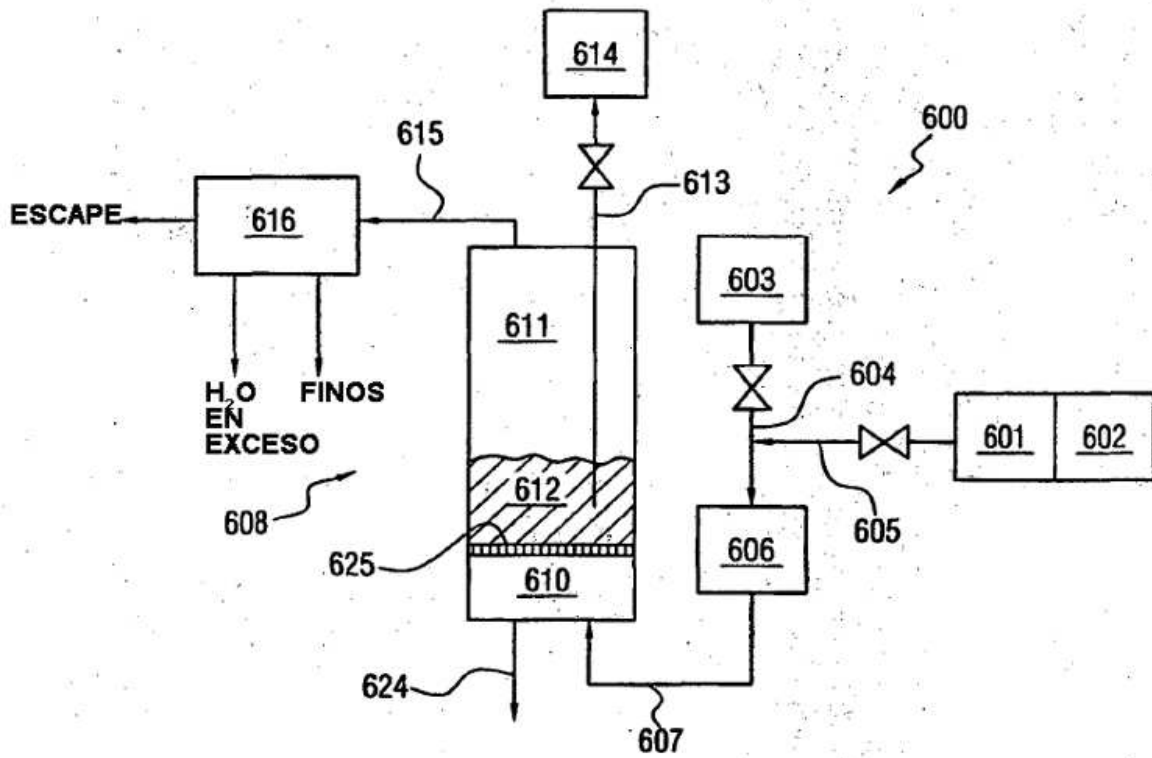


FIG. 6

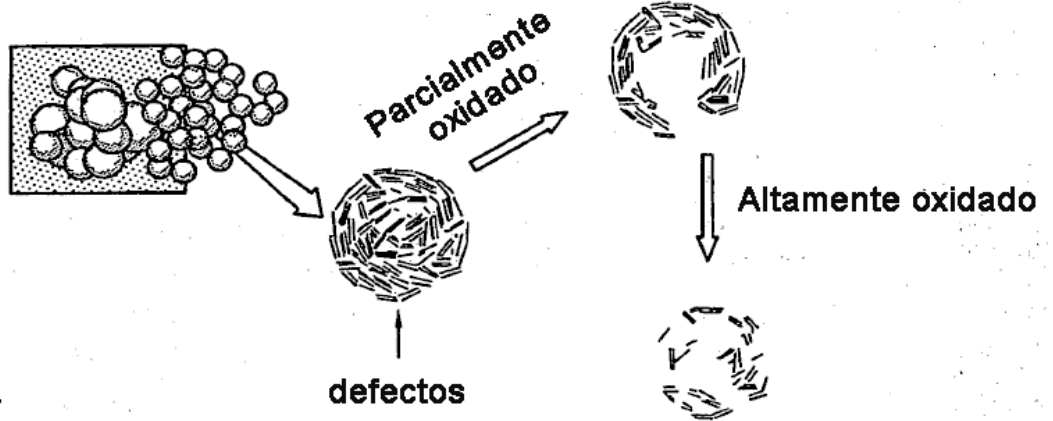


FIG. 7

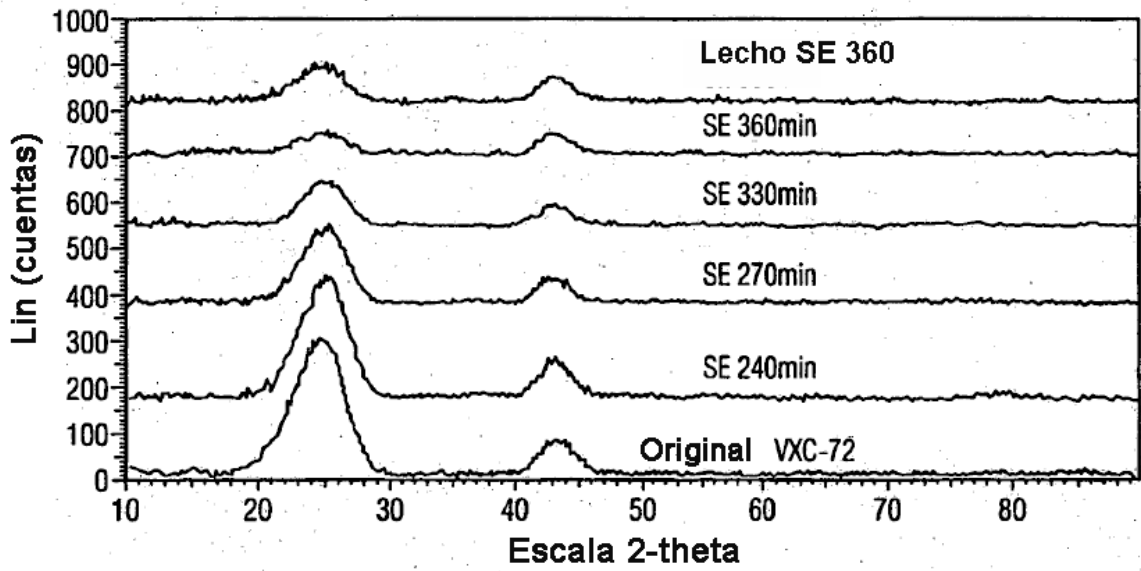


FIG. 8A

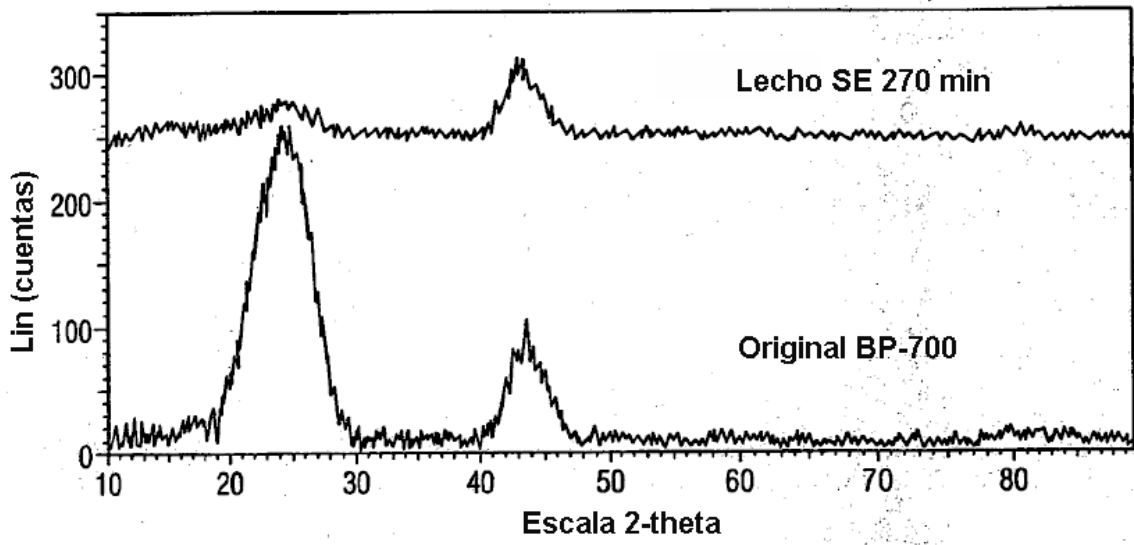


FIG. 8B

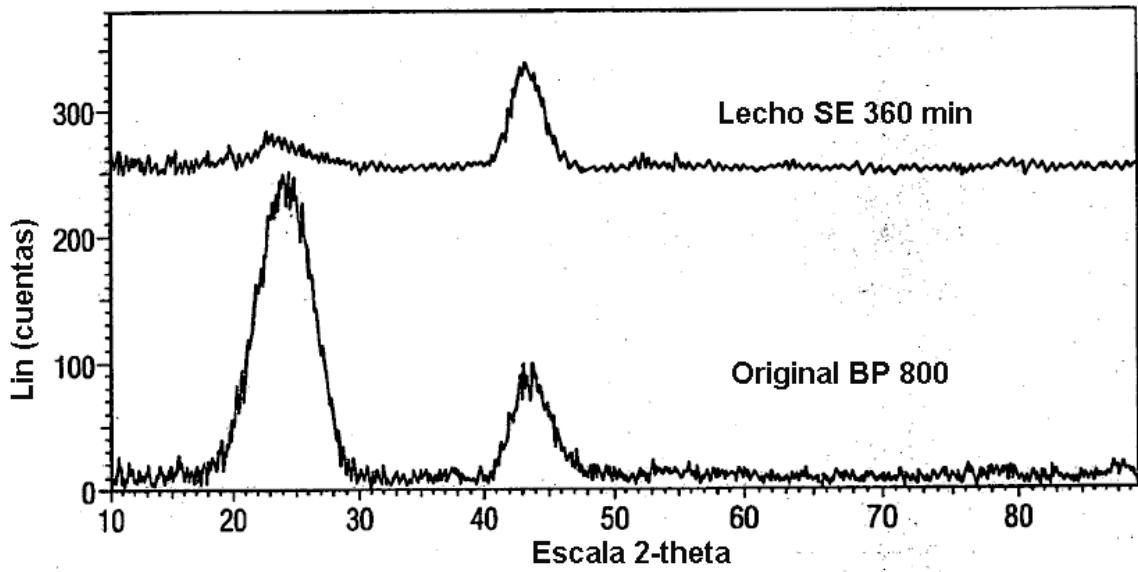


FIG. 8C

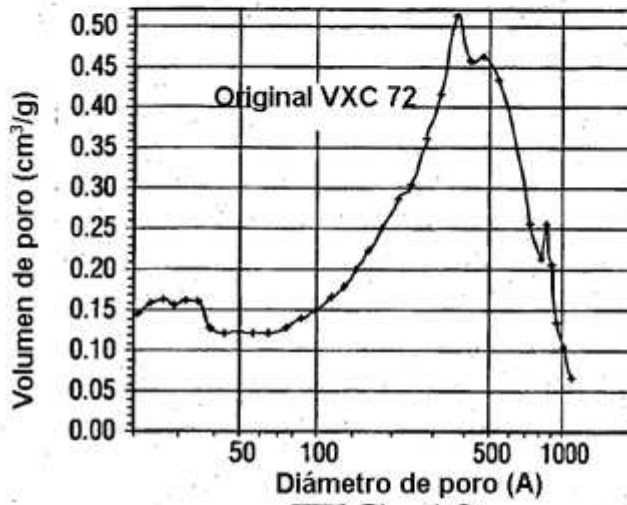
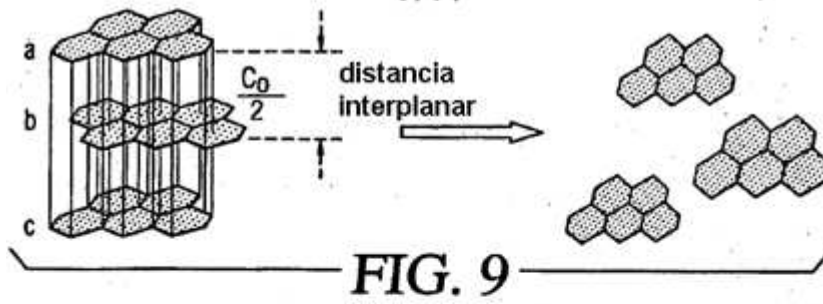


FIG. 10

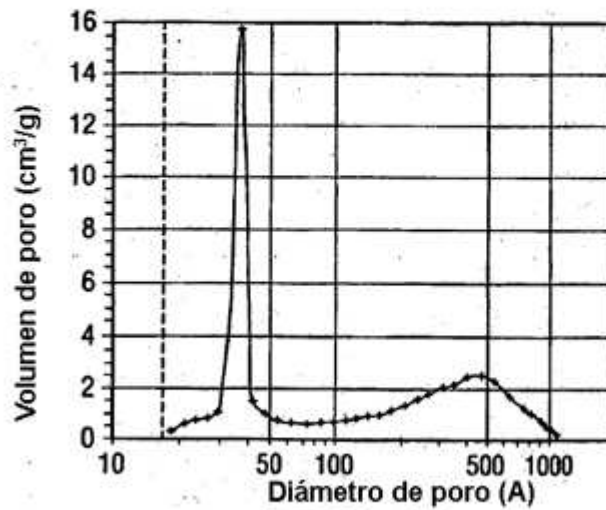


FIG. 11

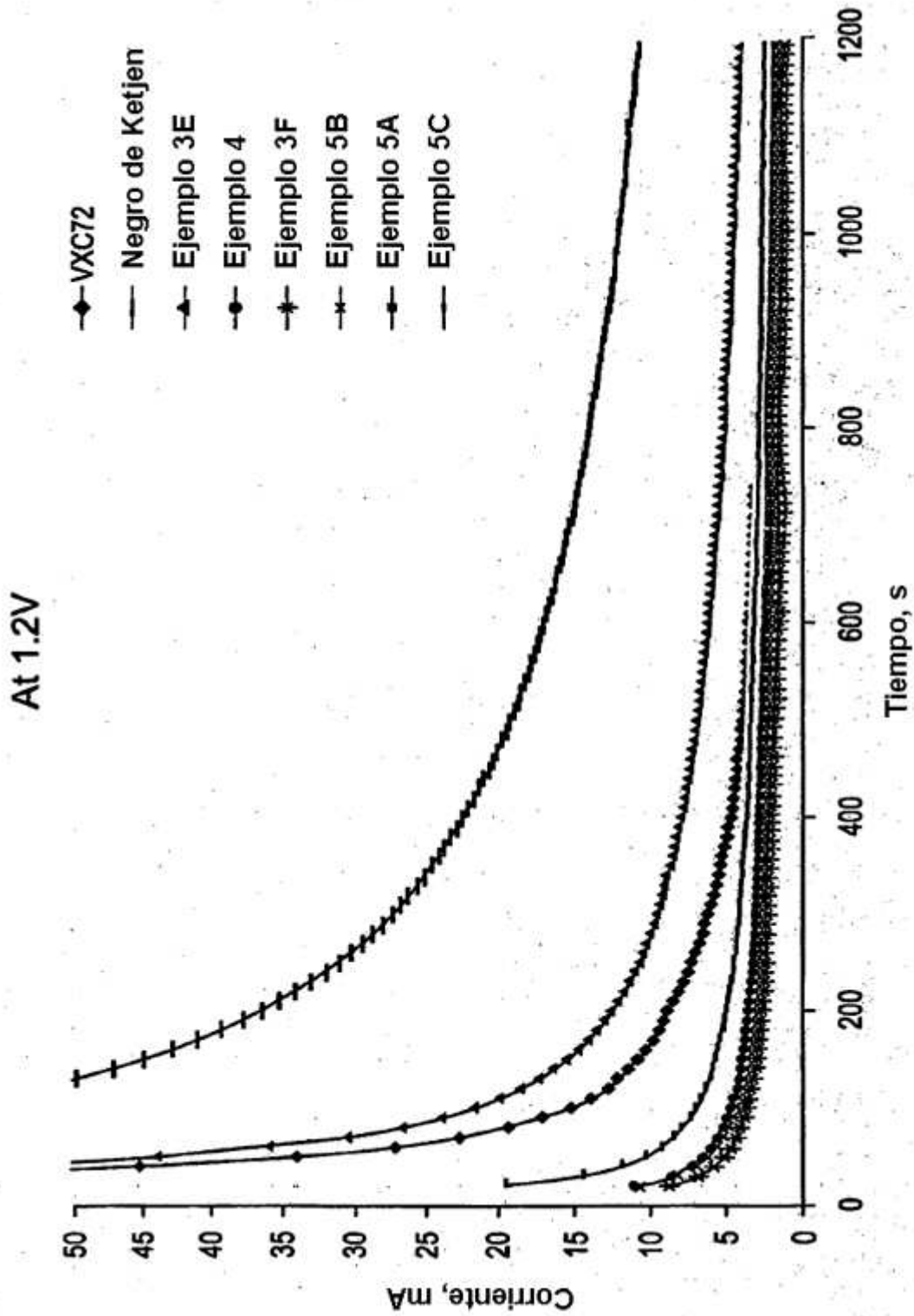


FIG. 12

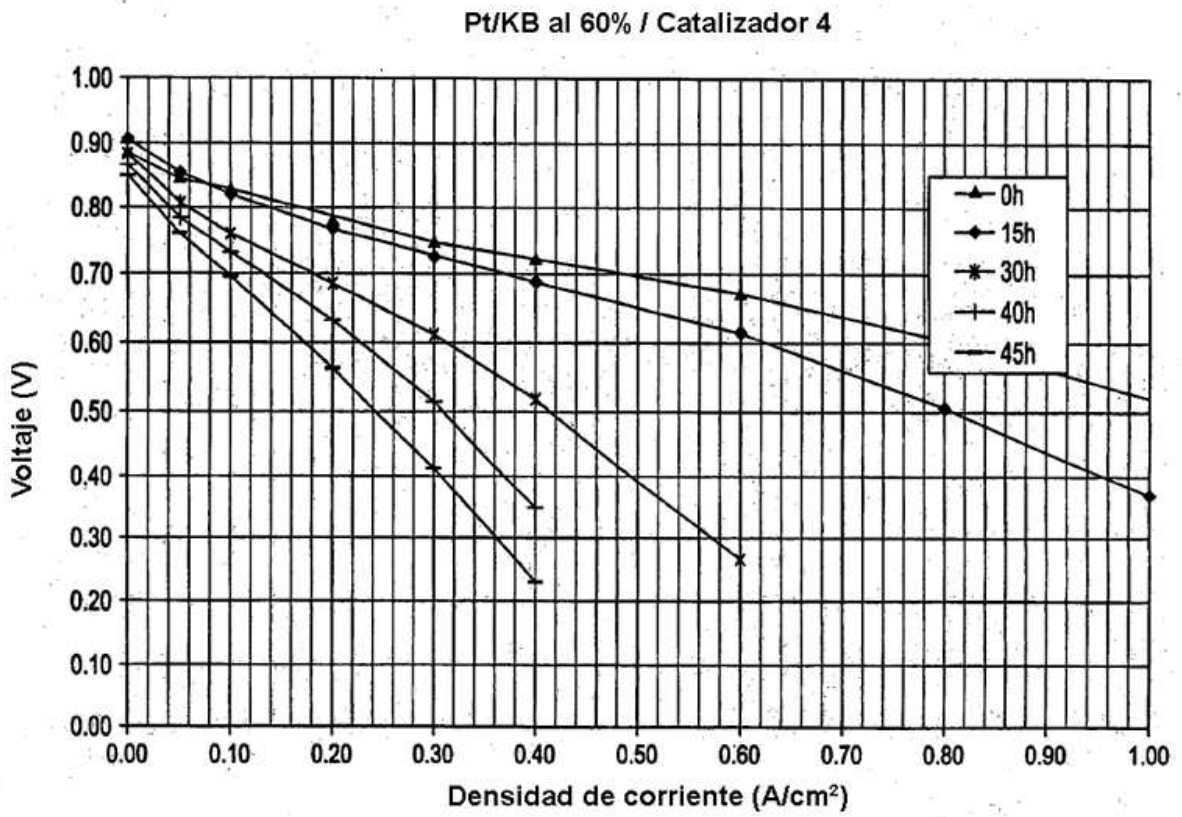


FIG. 13A

Pt/KB al 60% / Catalizador 1

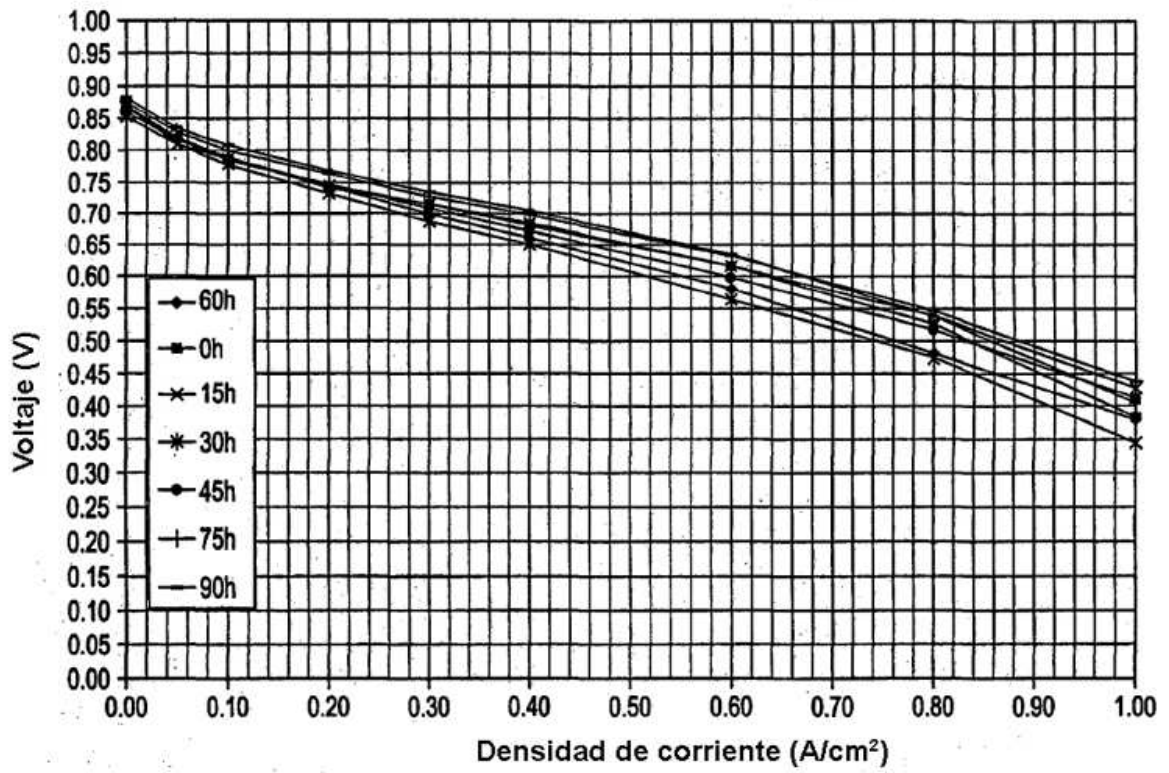


FIG. 13B

PtCo al 60% / Catalizador 3

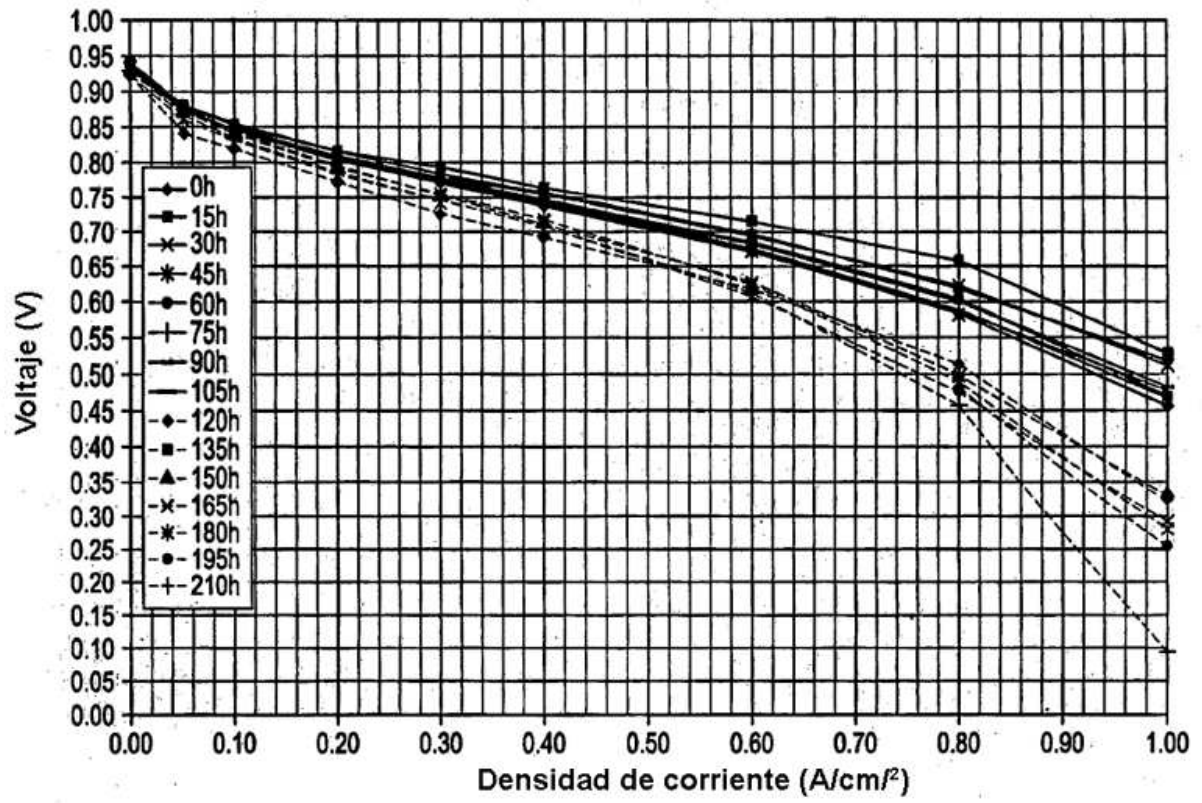


FIG. 13C