

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 636 614**

51 Int. Cl.:

C01B 32/00 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.10.2013 PCT/EP2013/071705**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.04.2014 WO14060508**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2013 E 13779797 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 2909134**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de materiales meso y macroporosos estructurados jerárquicamente**

30 Prioridad:

18.10.2012 EP 12382401

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

06.10.2017

73 Titular/es:

**FUNDACIÓN CENTRO DE INVESTIGACIÓN
COOPERATIVA DE ENERGÍAS ALTERNATIVAS,
CIC ENERGIGUNE FUNDAZIOA, PARQUE
TECNOLÓGICO DE ÁLAVA (100.0%)
Albert Einstein 48, Edificio CIC
01510 Miñano(Áraba/Álava), ES**

72 Inventor/es:

**KARTHIK, MANI;
FAIK, ABDESSAMAD y
DOPPIU, STEFANIA**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 636 614 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

Procedimiento para la preparación de materiales meso y macroporosos estructurados jerárquicamente

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de materiales meso-macroporosos estructurados jerárquicamente, en particular a una nueva espuma de carbono grafitizada que tiene una arquitectura macroporosa interconectada con paredes mesoporosas ordenadas, así como a su uso en muchos campos técnicos, tales como recolección, almacenamiento y conversión de energía, electrónica avanzada, detección, adsorción, purificación y catálisis.

10 Antecedentes

Los carbonos porosos de tipo jerárquico, aquellos cuya arquitectura de poros está compuesta por grandes macroporos con mesoporos adicionales dentro de las estructuras principales, han atraído mucha atención a nivel de investigación debido a sus posibles aplicaciones en muchos campos de investigación tales como catálisis, adsorbentes, recubrimiento, sensores, separación y filtración química, microelectrónica, electroóptica, supercondensadores, ingeniería ambiental, aislantes, ingeniería de biomateriales y otras aplicaciones relacionadas con la energía. A este respecto, ya se han realizado varios enfoques de investigación para la fabricación de materiales de carbono macroporosos con mesoporos (bimodales), así como materiales compuestos de carbono bimodales, que se resumen bien en varios artículos de revisión [Yunpu Zhai *et al.*, *Advanced Materials*, 2011, 23, 4828-4850; An-Hui Lu *et al.*, *Macromolecular Chemistry Physics*, 2012, 213, 1107-1131; Chengdu Liang *et al.*, *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47, 3696-3717; A. Stein, *Advanced Materials*, 2003, 15, 763-775; Z.Y. Yuan y B.L. Su, *J. Material Chemistry*, 2006, 16, 663-677]. Estos materiales de carbono bimodales tienen ventajas con respecto a los materiales de carbono unimodales (carbono mesoporoso o macroporoso) en cuanto a eficacia de difusión, elevada área superficial y buena conductividad.

Sin embargo, se ha observado a partir de la bibliografía que la mayoría de los artículos de investigación se han centrado principalmente en la preparación de materiales de carbono macroporosos con mesoporos con diferentes formas como polvos de carbono, partículas o polvo de aerogel, micro/macrosferas, fibras y polvo de grafito [W. Sui *et al.*, *Materials Letters*, 2011, 65, 2534-2536; Z. Wang *et al.*, *Carbon*, 2008, 46, 1702-1710; C-H. Huang *et al.*, *Carbon*, 2011, 49, 3055-3064; S. Lu e Y. Liu, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 111-112, 492-501; X. Lu *et al.*, *J. Chem. Biosensors and Bioelectronics*, 2009, 25, 244-247]. Las partículas pequeñas, así como las formas en polvo, de los materiales de carbono pueden limitar la aplicabilidad de estos materiales porque estos materiales pueden crear una elevada caída de presión.

Por tanto, la investigación de espumas de carbono se ha vuelto atractiva para muchos investigadores debido a sus características únicas tales como porosidad muy elevada con red porosa interconectada, baja densidad, baja caída de presión y alta conductividad térmica que las hacen útiles para diversas posibles aplicaciones [J. Song *et al.*, *New Carbon Materials*, 2012, 27 (1), 27-34; R. Narasimman y K. Prabhakaran, *Carbon*, 2012, 50, 1999-2009]. Su aplicación incluye gestión térmica, electrodos, soportes de catalizador, aislamiento de alta temperatura, materiales ablativos, etc.

Las espumas de carbono se clasifican principalmente en tres categorías tales como espumas de carbono vítreo reticulado (CVR), espumas de carbono no grafitico y espumas de carbono grafitico. El carbono vítreo reticulado (CVR), así como las espumas de carbono no grafitico, se preparan mediante espumación y calcinación de polímeros naturales o sintéticos [S. Lei *et al.*, *Carbon*, 2010, 48, 2644-2646; S. Zhang *et al.*, *New Carbon Materials*, 2010, 25, 9-14]. Por otro lado, las espumas de carbono grafitico se preparan generalmente mediante espumación de carbón, brea de alquitrán de hulla y brea de petróleo seguido por calcinación y grafitización a alta temperatura [M. Wang *et al.*, *Carbon*, 2008, 46, 84-91; Z. Min *et al.*, *New Carbon Materials*, 2007, 22, 75-79]. El carbono poroso grafitizado tiene una alta conductividad, una estructura cristalina bien alineada y una buena estabilidad térmica.

Todos estos métodos para preparar CVR, espumas de carbono no grafitico y espumas de carbono grafitico usan diferentes materiales de partida (precursores) y diferentes condiciones sintéticas. Por ejemplo, la primera espuma de grafito macroporosa a base de brea fue desarrollada por Oak Ridge National Laboratory (ORNL) en 1997. Klett *et al.* [*Carbon*, 2000, 38, 953-973 y patente estadounidense n.º 6.033.506] hallaron que la conductividad térmica eficaz de la espuma de grafito era superior a 150 W/m.K, que era superior al valor de la espuma de aluminio (aproximadamente 2-26 W/m.K). Por otro lado, la densidad de la espuma de grafito era de 0,2-0,6 g/cm³, que era sólo 1/5 de la de la espuma de aluminio. Se cree que esta espuma de carbono macroporosa desarrollada por ORNL es menos cara y fácil de fabricar que las espumas tradicionales. Pero esta espuma de grafito sólo tiene una alta conductividad térmica en una determinada dirección y también tiene una caída de presión muy elevada debido a los poros de escala pequeña y la estructura compleja de la espuma [A.G. Straatman *et al.*, *J. Engineering for Gas Turbines and Power*, 2007, 129, 326-330].

El documento WO2007/076469 describe un método para preparar una espuma de carbono grafitico macroporosa con capacidad de grafitización mejorada introduciendo un aditivo promotor de la grafitización en la espuma de

carbóno. Sin embargo, se requieren altas temperaturas de grafitización, es decir, entre 2000 y 2600°C.

Además de eso, varios autores han explorado la síntesis de monolitos de carbóno y sílice macro/mesoporosos [S. Alvarez y A. B. Fuertes, *Materials Letters*, 2007, 61, 2378-2381; H. Maekawa *et al.*, *Advanced Materials*, 2003, 15, 591-596]. Xue *et al* lograron los primeros monolitos compuestos de carbóno mesoporoso ordenado-sílice con arquitectura macroporosa usando espuma de poliuretano (PU) a base de poliéter-poliol como molde de sacrificio [Chunfeng Xue *et al*, *Advanced Functional Materials*, 2008, 18, 3914-3921].

Basándose en el procedimiento anterior para obtener monolitos compuestos de carbóno mesoporoso ordenado-sílice con arquitectura macroporosa, Xue *et al.* también dan a conocer un procedimiento para la síntesis de espumas de carbóno porosas de tipo jerárquico con mesoestructura ordenada que comprende el uso de un molde monolítico macroporoso de espuma de poliuretano (PU) que se recubre con una disolución de etanol que contiene el precursor de carbóno (por ejemplo, resol) y un copolímero tribloque (por ejemplo, Pluronic F127). Tras el autoensamblaje del precursor de carbóno y el copolímero en la espuma de PU, se lleva a cabo la evaporación del disolvente según un procedimiento conocido como EISA (*evaporation induced self-assembly*, autoensamblaje inducido por evaporación) seguido de termopolimerización, calcinación y carbonización para producir la espuma de carbóno porosa de tipo jerárquico. Sin embargo, el método de EISA no es adecuado para la ampliación a escala debido a la necesidad de discos de sustratos de gran superficie y evaporación del disolvente de larga duración.

A pesar de los carbonos porosos de tipo jerárquico descritos en la técnica, todavía no se han notificado las espumas de carbóno macroporosas grafitizadas con mesoporos ordenados en las paredes.

Breve descripción de la invención

Los autores de la presente invención han desarrollado una nueva espuma de carbóno que tiene una naturaleza grafitica con una distribución de poros bimodal, con un área superficial específica más elevada, menor densidad y mayor porosidad, que proporciona una mayor conductividad eléctrica y térmica y una estabilidad mejorada, haciendo así que esta espuma sea muy útil para muchas aplicaciones en diferentes campos técnicos tales como recolección, almacenamiento y conversión de energía, electrónica avanzada, detección, adsorción, purificación, catálisis, etc.

Además de eso, a diferencia de las técnicas de espumación tradicionales que requieren el uso de agentes de expansión o estabilización oxidativa u otras técnicas basadas en el uso de un molde de sacrificio en el que se realiza un autoensamblaje inducido por evaporación (EISA) para formar el precursor de espuma con las desventajas mencionadas anteriormente, se ha desarrollado un procedimiento para preparar esta espuma de carbóno, que proporciona una espuma con propiedades térmicas mejoradas, lo que permite la implementación en una producción industrial a gran escala.

Además, mediante el procedimiento de la invención puede obtenerse una espuma de carbóno con un alto grado de grafitización a temperaturas en torno a 1000°C o menores en comparación con los procedimientos de grafitización tradicionales en los que se requieren temperaturas de grafitización que oscilan entre 2000 y 2600°C.

De hecho, los datos comparativos proporcionados en la presente solicitud han mostrado que el procedimiento de la invención proporciona una espuma de carbóno grafitizada con propiedades mejoradas en comparación con una espuma de carbóno grafitizada obtenida a partir de un procedimiento que incluye un método de EISA (tal como el mencionado por Xue *et al.* en *Nano Research*, 2009, 2, 242-253) y un método de grafitización como el descrito en el documento WO2007/076469.

La versatilidad y reproducibilidad del procedimiento de la invención permite su aplicación para la fabricación de diferentes tipos de materiales bimodales, distintos a los materiales de carbóno, tales como materiales de óxidos de metal inorgánicos, de polímero orgánico y/o cerámicos.

Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a una espuma de carbóno grafitizada de tipo jerárquico, que comprende una estructura macroporosa interconectada con una estructura de pared mesoporosa ordenada, caracterizada además porque la espuma de carbóno tiene un área superficial mayor de 400 m²/g.

Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento (a partir de ahora en adelante procedimiento 1 de la invención) para preparar una espuma de carbóno grafitizada de tipo jerárquico tal como se definió anteriormente, en el que dicho procedimiento comprende:

- a) formar una disolución que comprende una resina fenólica y un compuesto de poli(óxido de alquileo);
- b) impregnar una espuma polimérica con la disolución obtenida en la etapa a);
- 50 c) realizar un autoensamblaje de la resina fenólica y el compuesto de poli(óxido de alquileo) en la espuma polimérica mediante un tratamiento hidrotérmico;
- d) someter el producto obtenido en la etapa c) a un proceso de calentamiento para reticular térmicamente la resina fenólica;

e) someter el producto obtenido en la etapa d) a un proceso de carbonización para eliminar el compuesto de poli(óxido de alquileo) y la espuma polimérica, y para formar una espuma de carbono carbonizada;

f) someter la espuma de carbono carbonizada obtenida en la etapa e) a una grafitización catalítica.

5 Un aspecto adicional de la invención se refiere a una espuma de carbono grafitizada de tipo jerárquico obtenible mediante un procedimiento tal como se definió anteriormente.

Un aspecto adicional de la invención se refiere al uso de una espuma de carbono grafitizada de tipo jerárquico tal como se definió anteriormente para la preparación de filtros de adsorción/separación, convertidores catalíticos, intercambiadores de calor, disipadores de calor y dispositivos de almacenamiento de energía térmica y eléctrica.

10 Finalmente, la presente invención también describe un procedimiento (a partir de ahora en adelante procedimiento 2) para la preparación de un material estructurado macro y mesoporoso, comprendiendo dicho procedimiento:

a) formar una disolución que comprende un precursor del material estructurado macro y mesoporoso y un compuesto de poli(óxido de alquileo);

b) impregnar una espuma polimérica con la disolución obtenida en la etapa a);

15 c) someter la espuma polimérica impregnada a un tratamiento hidrotérmico para autoensamblar el precursor del material estructurado macro y mesoporoso con el compuesto de poli(óxido de alquileo) en la espuma polimérica.

Breve descripción de las figuras

Figura 1. Imágenes de MEB de espuma de carbono macro y mesoporosa carbonizada.

Figura 2. Imágenes de MET de espuma de carbono macro y mesoporosa carbonizada.

20 Figura 3. Imágenes de MET de espuma de carbono macro y mesoporosa grafitizada.

Figura 4. Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de la espuma de carbono macro y mesoporosa grafitizada.

Figura 5. Distribuciones de tamaños de poro de espuma de carbono macro y mesoporosa grafitizada.

Figura 6. Patrón de SAXS de espuma de carbono macro y mesoporosa grafitizada.

25 Figura 7. Patrón de XRD de espumas de carbono grafitizadas: (a) espuma de carbono macro/mesoporosa grafitizada obtenida según el ejemplo 1 de la invención; (b) espuma de carbono macro/mesoporosa grafitizada obtenida según el ejemplo comparativo 2; (c) espuma de carbono macroporosa grafitizada obtenida según el ejemplo comparativo 2.

30 Figura 8. Imágenes de MET de espumas de carbono: (a) espuma de carbono macro/mesoporosa grafitizada obtenida según el ejemplo comparativo 2; (b) espuma de carbono macroporosa grafitizada obtenida según el ejemplo comparativo 2.

Descripción detallada de la invención

Espuma de carbono grafitizada de tipo jerárquico

35 La espuma de carbono grafitizada de tipo jerárquico de la invención tiene una distribución de poros bimodal, entendiéndose como tal una combinación de dos tamaños de poro promedio, siendo la fracción principal los macroporos y siendo la fracción minoritaria los mesoporos. En particular, la espuma de carbono tiene una estructura macroporosa interconectada con una estructura de pared mesoporosa ordenada.

40 Por el término “estructura macroporosa interconectada” se entiende una estructura formada por macroporos que tienen un tamaño promedio de al menos 50 nm, que están interconectados de manera que forman una estructura de células abiertas.

Por el término “estructura de pared mesoporosa ordenada” se entiende una disposición geométrica de repetición regular, en la que los mesoporos están distribuidos de manera regular dentro de las paredes internas y externas de los macroporos y en la que los mesoporos tienen un tamaño que varía entre 2 y 50 nm.

45 La espuma de carbono grafitizada de tipo jerárquico de la invención se caracteriza además porque el área superficial de la misma es mayor de 400 m²/g, más preferiblemente mayor de 440 m²/g.

En una realización particular, la espuma de carbono tiene una porosidad total de desde aproximadamente el 65% hasta aproximadamente el 95%, más preferiblemente de desde aproximadamente el 70% hasta aproximadamente el

95%.

5 En una realización preferida, al menos aproximadamente el 90% del volumen de poros total, más preferiblemente al menos aproximadamente el 95% del volumen de poros total corresponde a la fracción macroporosa, mientras que al menos el 1% del volumen de poros total, más preferiblemente desde aproximadamente el 2% hasta aproximadamente el 10% del volumen de poros total corresponde a la fracción mesoporosa.

En otra realización preferida, la fracción macroporosa de la distribución bimodal en la espuma de carbono tiene un tamaño promedio de al menos 50 nm, más preferiblemente de desde 50 μm hasta 1 mm, incluso más preferiblemente de desde 50 μm hasta 700 μm .

10 En otra realización preferida, la fracción mesoporosa de la distribución bimodal en la espuma de carbono tiene un tamaño promedio de desde 2 hasta 50 nm, más preferiblemente de desde 2 nm hasta 10 nm, incluso más preferiblemente entre 3,5 y 4 nm. Preferiblemente, el volumen mesoporoso es igual o mayor de 0,20 cm^3/g , más preferiblemente entre 0,20 y 1,00 cm^3/g , incluso más preferiblemente entre 0,30 y 1,00 cm^3/g .

Todas estas características proporcionan una espuma de carbono grafitizada con mayor conductividad eléctrica y térmica, siendo térmicamente estable incluso a temperaturas mayores de 500°C.

15 En una realización particular, la espuma de carbono de la invención tiene una distribución relativamente uniforme de macroporos y mesoporos con el fin de proporcionar una resistencia a la compresión adecuada. Además de eso, los poros, tanto los macroporos como los mesoporos, son relativamente isotrópicos, mediante lo cual quiere decirse que los poros son relativamente esféricos, lo que significa que los poros tienen, en promedio, una razón de aspecto de desde aproximadamente 1,0 (que representa una geometría esférica perfecta) hasta aproximadamente 1,5. La razón de aspecto se determina dividiendo la dimensión más larga de cualquier poro entre su dimensión más corta.

Procedimiento 1

Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para preparar una espuma de carbono grafitizada de tipo jerárquico tal como se definió anteriormente, en el que dicho procedimiento comprende:

- a) formar una disolución que comprende una resina fenólica y un compuesto de poli(óxido de alquileo);
- 25 b) impregnar una espuma polimérica con la disolución obtenida en la etapa a);
- c) realizar un autoensamblaje de la resina fenólica y el compuesto de poli(óxido de alquileo) en la espuma polimérica mediante un tratamiento hidrotérmico;
- d) someter el producto obtenido en la etapa c) a un proceso de calentamiento para reticular térmicamente la resina fenólica;
- 30 e) someter el producto obtenido en la etapa d) a un proceso de carbonización para eliminar el compuesto de poli(óxido de alquileo) y la espuma polimérica, y para formar una espuma de carbono carbonizada;
- f) someter la espuma de carbono carbonizada obtenida en la etapa e) a una grafitización catalítica.

La primera etapa del procedimiento 1 de la invención incluye la formación de una disolución que comprende una resina fenólica o un prepolímero fenólico y un compuesto de poli(óxido de alquileo).

35 Por el término "resina fenólica o prepolímero fenólico" se entiende el producto que resulta de la reacción de fenol, o un fenol sustituido, con un aldehído, en presencia de un catalizador ácido o básico. Esta resina fenólica es el precursor de carbono de la espuma de carbono grafitizada resultante obtenida tras realizar el procedimiento 1 de la invención.

40 Puede usarse cualquier fenol de la clase que pueda formar productos de condensación con aldehídos. Tales fenoles incluyen fenoles monohidroxilados y polihidroxilados, tales como pirocatecol, resorcinol, hidroquinona o floroglucinol; fenoles sustituidos con monoalquilo o polialquilo, tales como cresoles o xilenoles, incluyendo por ejemplo 2-, 3- o 4-metilfenol, 2,3-, 2,4-, 2,5- o 2,6-dimetilfenol, 3,4-, 3,5-dimetilfenol, 2,3,5-trimetilfenol; fenoles sustituidos con monoacilo o poliacilo, es decir los fenoles sustituidos con uno o más grupos acilo; fenoles sustituidos con monoalcoxilo o polialcoxilo, es decir, los fenoles sustituidos con uno o más grupos alcoxilo, tales como 3-metoxifenol, 3,5-dimetoxifenol, 5-metoxiresorcinol; fenoles sustituidos con halógeno, los sustituidos con flúor, bromo, cloro o yodo, más preferiblemente los sustituidos con flúor, tales como, 2-fluorofenol, 3-fluorofenol o 4-fluorofenol; fenoles monohidroxilados o polihidroxilados polinucleares, tales como naftoles, p,p'-dihidroxidifenildimetilmetano o hidroxiantracenos.

50 En una realización preferida, el fenol se selecciona de pirocatecol, resorcinol, hidroquinona o un fenol sustituido con halógeno. Todos ellos son más reactivos que el fenol y pueden conducir a algo de reticulación en la fase de producción de prepolímero. El pirocatecol, el resorcinol y la hidroquinona pueden aumentar la funcionalidad de oxígeno de las resinas, mientras que los fenoles sustituidos con halógeno, tales como 2-fluorofenol, 3-fluorofenol y

4-fluorofenol, proporcionan espumas de carbono funcionalizadas con flúor.

Los fenoles usados para preparar el material de partida de la espuma también pueden usarse en mezcla con compuestos no fenólicos que pueden reaccionar con aldehídos de la misma manera que el fenol. Estos compuestos incluyen compuestos nucleófilos que contienen nitrógeno que son reactivos en reacciones de policondensación, tales como urea, aminas aromáticas (anilina) y heteroaromáticas (melamina). Éstos permiten la introducción de tipos específicos de funcionalidad de nitrógeno en el polímero inicial (y carbono final) e influyen en el desarrollo de la estructura mesoporosa tanto de las resinas como los carbonos finales.

Al igual que la hidroquinona y el resorcinol, todos los compuestos nucleófilos que contienen nitrógeno que pueden usarse en la presente invención tienen dos o más sitios activos y son más reactivos en reacción de condensación que el fenol. Esto quiere decir que son los primeros en reaccionar con agentes de reticulación primarios formando agentes de reticulación secundarios *in situ*. En el caso de la melamina, es preferible preparar por adelantado el agente de reticulación secundario, la melamina hidroximetilada.

En otra realización preferida, el aldehído incluye cualquier aldehído adecuado que reacciona con fenoles de la misma manera, por ejemplo, formaldehído, acetaldehído o benzaldehído. Más preferiblemente el aldehído es formaldehído.

En general, los fenoles y aldehídos que pueden usarse en el procedimiento de la invención son los descritos en los documentos US 3.960.761 y US 5.047.225, que se incorporan en el presente documento como referencia.

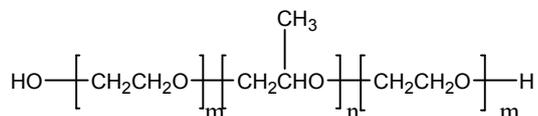
El prepolímero de fenol también puede ser una resina novolaca. Normalmente, las resinas novolacas se producen mediante la condensación catalizada ácida de fenol y formaldehído en cantidades aproximadamente equimolares. Las novolacas son cadenas esencialmente lineales con pesos moleculares de desde 500 hasta 2000 D, en las que los restos fenólicos están unidos con puentes de metileno (predominantemente) y éter de metileno, y tienen un sitio activo nucleófilo, predominantemente en la posición orto no sustituida con respecto al grupo hidroxilo. También puede haber grados variables de ramificación de cadena dependiendo de las condiciones de producción.

La reacción de fenol, o un fenol sustituido, con un aldehído, se cataliza mediante un ácido o una base en una razón aldehído:fenol que puede variar dependiendo de la funcionalidad del fenol. Preferiblemente, la reacción se cataliza mediante clorhidrato, hidróxido de sodio o carbonato de sodio.

La cantidad de la resina fenólica en la disolución usada para la fase de impregnación (etapa b) del procedimiento 1 de la invención) puede ajustarse como una función del diámetro de los macroporos que se desea obtener en la espuma de carbono al término del procedimiento, entendiéndose que cuanto menor sea esta cantidad, mayor será el diámetro de los macroporos y más finas las uniones internas (paredes de los macroporos).

Generalmente, la cantidad de precursor de carbono dentro de la disolución varía desde el 5 hasta el 90% en peso, preferiblemente desde el 20 hasta el 70% en peso, con respecto al peso total de dicha disolución.

El compuesto de poli(óxido de alquileo) se usa como agente de direccionamiento de la estructura y es el responsable de la generación de la estructura de pared mesoporosa ordenada dentro de la estructura macroporosa. Normalmente, este compuesto es un copolímero en bloque de poli(óxido de alquileo) anfifílico. Preferiblemente, el copolímero en bloque es un copolímero tribloque que contiene segmentos de poli(óxido de etileno) (hidrófilo) y poli(óxido de propileno) (hidrófobo) de tal manera que el poli(óxido de etileno) se enlaza covalentemente con los extremos opuestos del poli(óxido de propileno) según la siguiente fórmula:



Copolímeros tribloque adecuados son Pluronic F127 (OE₁₀₆OP₇₀OE₁₀₆), Pluronic F123 (OE₂₀OP₇₀OE₂₀) o Pluronic F108 (OE₁₃₂OP₅₀OE₁₃₂).

El disolvente usado para preparar la disolución de la etapa a) es preferiblemente agua o una mezcla de agua con al menos un disolvente orgánico seleccionado de alcoholes inferiores, tales como etanol, metanol, propanol, isopropanol o butanol; dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), tetrahidrofurano (THF), tolueno y sus mezclas. En una realización preferida, el disolvente es una mezcla de agua y etanol.

En una realización particular, la disolución que comprende la resina fenólica y el compuesto de poli(óxido de alquileo) se prepara disolviendo en primer lugar el fenol, o el fenol sustituido, y el compuesto de poli(óxido de alquileo) en el disolvente. En una etapa posterior, se añade el catalizador ácido o básico a dicha disolución y tras eso, se añade también el aldehído a la disolución hasta obtener una disolución homogénea.

En una realización particular, la composición molar de los compuestos usados para formar la disolución es:

- fenol, o fenol sustituido: 1
- aldehído: 0,5-3
- poli(óxido de alquileo): 0,005-0,05
- disolvente orgánico: 10-40

5 - agua: 50-100.

Una vez que se ha preparado la disolución que comprende la resina fenólica y el compuesto de poli(óxido de alquileo), se usa ésta para impregnar a una espuma polimérica según la segunda etapa del procedimiento 1 de la invención.

10 Esta espuma polimérica se usa como estructura de base o molde de sacrificio de la macroestructura y proporciona una arquitectura macroporosa de interconexión tridimensional con grandes huecos e interfases para el autoensamblaje de la mesoestructura ordenada.

Como espuma polimérica puede usarse una espuma de poliuretano, poliestireno, polietileno o polipropileno. En una realización preferida, la espuma polimérica es una espuma de poliuretano.

15 La impregnación de la espuma polimérica con la disolución obtenida en la etapa a) puede llevarse a cabo pulverizando, aplicando con brocha o vertiendo la disolución en o sobre la espuma o mediante la inmersión completa de la espuma en la disolución durante un periodo de tiempo.

20 Cuando la espuma polimérica está impregnada con la disolución de precursor de carbono, la resina fenólica y el compuesto de poli(óxido de alquileo), junto con el disolvente, se infunden al interior de los grandes huecos de los macroporos y las redes tridimensionales de interconexión mediante capilaridad y fuerzas que impulsan la humectación.

Con el fin de llenar completamente los huecos de los macroporos de la espuma polimérica, puede llevarse a cabo un proceso de compresión para eliminar las burbujas de aire dentro de la espuma.

25 La tercera etapa del procedimiento de la invención implica el autoensamblaje de la resina fenólica y el compuesto de poli(óxido de alquileo) para formar una capa uniforme de la resina fenólica mesoestructurada ordenada sobre los macroporos de interconexión tridimensionales de la espuma polimérica.

El grosor de la capa depende de la concentración de la resina fenólica, sin embargo, en una realización preferida, el grosor es inferior a 20 μm .

A continuación se describe un posible mecanismo que conduce a la formación de mesoestructuras de carbono ordenadas en la estructura macroporosa.

30 Los grupos hidroxilo del compuesto fenólico interactúan con los restos de óxido de alquileo del compuesto de poli(óxido de alquileo), dando lugar a la reticulación de las cadenas interpoliméricas mediante puentes de hidrógeno. Los puentes de hidrógeno de las cadenas interpoliméricas reticulan el poli(óxido de alquileo) y de ese modo estabiliza las estructuras micelares en las que se enriquece la resina fenólica dentro de los dominios de óxido de alquileo. Entonces, los compuestos resultantes se autoensamblan según el ordenamiento mesoscópico dirigido
35 principalmente por la separación de fases de las especies de poli(óxido de alquileo).

El autoensamblaje de la resina fenólica y el compuesto de poli(óxido de alquileo) se lleva a cabo mediante un tratamiento hidrotérmico.

En una realización particular, este tratamiento hidrotérmico puede realizarse a presión autógena que corresponde a la presión de vapor saturado de la disolución de precursor de carbono.

40 La temperatura aplicada en el proceso hidrotérmico oscila entre aproximadamente 40 y aproximadamente 200°C, más preferiblemente entre 40 y 100°C, incluso más preferiblemente es de aproximadamente 50°C. Un experto sabrá cómo adaptar la temperatura dependiendo de la composición de la disolución de precursor de carbono.

45 Dicho proceso hidrotérmico se realiza preferiblemente en un autoclave, tal como por ejemplo en un autoclave de acero inoxidable o botella de polipropileno o autoclave revestido con teflón, manteniendo el autoclave en un horno de aire caliente que se calienta a la temperatura requerida por el procedimiento.

Durante el tratamiento hidrotérmico, la temperatura y la presión se mantienen en el autoclave durante de manera general aproximadamente de 1 a 4 días. Tras finalizar el periodo de mantenimiento, se obtiene una espuma polimérica recubierta y luego el disolvente puede eliminarse fácilmente debido al rendimiento mejorado de secado del producto resultante.

- Este tratamiento hidrotérmico ofrece muchas ventajas con respecto al método de autoensamblaje inducido por evaporación (EISA) convencional a temperatura ambiente. Desde el punto de vista de la preocupación medioambiental, los procesos hidrotérmicos son más benignos medioambientalmente puesto que los disolventes de desecho pueden recircularse. Además de eso, el procedimiento es más económico puesto que requiere un método fácil y convencional para separar el producto de los disolventes, a diferencia del método de EISA que requiere que los disolventes se evaporen a temperatura ambiente. Por tanto, el tratamiento hidrotérmico permite la implementación del procedimiento de la invención en una producción industrial a gran escala.
- Además, tal como se muestra en los ejemplos a continuación, el tratamiento hidrotérmico contribuye a la formación de una espuma de carbono con mejor conductividad térmica y eléctrica, así como estabilidad térmica, como resultado de proporcionar una espuma de carbono con mayor área superficial y mayor porosidad.
- Además de eso, el tratamiento hidrotérmico contribuye a la reducción de la temperatura de grafitización en la etapa de grafitización posterior que conduce a la formación de la espuma de carbono grafitizada de la invención.
- La separación de la espuma impregnada de la disolución de precursor de carbono puede lograrse mediante filtración, decantación u otras técnicas de separación física conocidas por los expertos en la técnica.
- En una etapa posterior, la espuma recubierta obtenida tras realizar la etapa c) del procedimiento 1 de la invención, se somete a un proceso de calentamiento con el fin de reticular térmicamente la resina fenólica.
- En una realización particular, cuando se usa formaldehído en la producción de la resina fenólica, éste reticula restos fenólicos formando puentes de $-CH_2-$ en medios ácidos fuertes y alcalinos fuertes.
- En una realización preferida, el proceso de calentamiento se realiza a una temperatura que oscila entre 70 y 100°C, más preferiblemente a aproximadamente 80°C.
- Dicho proceso de calentamiento puede llevarse a cabo en un horno convencional.
- Con el fin de convertir la espuma polimérica recubierta en una espuma de carbono, dicha espuma recubierta se somete luego a un proceso de carbonización según la etapa e) del procedimiento 1 de la invención. En particular, esta etapa proporciona una espuma de carbono amorfa no grafitizada.
- Por "carbonización" se entiende el calentamiento de la espuma polimérica impregnada hasta una temperatura por encima de la temperatura de descomposición térmica del compuesto de poli(óxido de alquileo) y la espuma polimérica mediante lo cual se convierten sustancialmente en materiales gaseosos.
- En una realización preferida, el proceso de carbonización se lleva a cabo calentando la espuma impregnada hasta una temperatura de desde aproximadamente 500°C hasta aproximadamente 1000°C, en una atmósfera inerte o con exclusión de aire, tal como en presencia de nitrógeno o argón. Más preferiblemente, la temperatura que debe aplicarse oscila entre 600 y 800°C, incluso más preferiblemente es de aproximadamente 800°C.
- Debe controlarse la velocidad de calentamiento con el fin de evitar en la medida de lo posible la contracción de la espuma polimérica durante la carbonización. Sin embargo, debido a la presencia de mesoporos en estos materiales, que proporcionan rutas de escape eficaces para los productos volátiles, las velocidades de calentamiento empleadas pueden ser de desde 0,5°C hasta 10°C por minuto.
- Además de eso, debe tenerse cuidado para garantizar el calentamiento uniforme de la espuma polimérica para una carbonización eficaz.
- Durante la carbonización, se eliminan el molde de la espuma polimérica y el poli(óxido de alquileo). La resina mesoporosa ordenada se produce en la superficie de los macroporos de la espuma polimérica. Durante esta etapa se mantiene la arquitectura macroporosa primitiva con los macroporos de interconexión tridimensionales.
- La última etapa del procedimiento de la invención se refiere a un proceso de grafitización catalítica en el que la espuma de carbono amorfa macro y mesoporosa obtenida tras la etapa de carbonización se convierte en una espuma de carbono macro y mesoporosa grafitizada.
- Aunque la espuma de carbono amorfa obtenida en la etapa anterior puede convertirse en una espuma de carbono grafitizada mediante técnicas de grafitización a alta temperatura (aproximadamente 2500-3000°C) convencionales, la etapa de grafitización del procedimiento de la invención se lleva a cabo en presencia de catalizadores heterogéneos a temperaturas relativamente bajas con el fin de minimizar el consumo de energía.
- Mediante el uso de dichos catalizadores heterogéneos, la etapa de grafitización puede llevarse a cabo a una temperatura que oscila entre 700 y 1000°C.
- En una realización particular, el catalizador heterogéneo se selecciona de Fe, Co, Ni, Mn y una sal de los mismos.
- En otra realización particular, la etapa de grafitización catalítica se realiza impregnando la espuma de carbono macro

5 y mesoporosa carbonizada con una disolución de nitratos de metal en un disolvente, tal como etanol. Mediante este método, las especies de metal en el medio de etanol pueden absorberse fácilmente en el área superficial alta del carbono (superficie hidrófoba), lo que contribuye a potenciar el grado de grafitización. Luego se somete la espuma de carbono macro y mesoporosa carbonizada impregnada a grafitización mediante el calentamiento a una temperatura de entre 700°C y 1000°C en una atmósfera inerte o con exclusión de aire, tal como en presencia de nitrógeno o argón.

Un aspecto adicional de la invención se refiere a una espuma de carbono grafitizada de tipo jerárquico obtenible mediante el procedimiento 1 de la invención tal como se definió anteriormente.

10 La espuma de carbono grafitizada obtenible mediante el procedimiento de la invención se caracteriza por tener un alto grado de grafitización inesperado, que se atribuye a la adición del catalizador en la etapa de grafitización final, así como al carácter/morfología estructural de la espuma de carbono carbonizada que se obtiene mediante el tratamiento hidrotérmico en la etapa c) del procedimiento.

15 Además, el material de carbono obtenido tras realizar el tratamiento hidrotérmico muestra propiedades fisicoquímicas mejoradas, tales como un área superficial mayor, un volumen de poro mayor y un tamaño de poro promedio menor, en comparación con otras espumas de carbono obtenidas mediante otros procedimientos conocidos en la técnica, tal como señalan los datos experimentales proporcionados en los ejemplos de la presente invención.

20 Por tanto, tanto la etapa de tratamiento térmico como la adición posterior de un catalizador en la etapa de grafitización son aspectos clave del procedimiento de la invención para obtener una espuma de carbono macro/mesoporosa de tipo jerárquico con propiedades mejoradas así como con un alto grado de grafitización.

25 La espuma de carbono de tipo jerárquico de la invención puede usarse en múltiples aplicaciones industriales. En particular, puede usarse en la elaboración de filtros de separación por adsorción, aislantes, convertidores catalíticos, intercambiadores de calor, disipadores de calor y almacenadores de energía térmica y eléctrica. En particular, puede usarse en la fabricación de dispositivos de almacenamiento de hidrógeno, de supercondensadores o de electrodos, tales como, por ejemplo, de electrodos negativos en baterías de litio o sodio o de electrodos conductores macroporosos que pueden usarse en electrocatálisis; en la realización de reacciones químicas catalizadas en una fase heterogénea o en la fabricación de sensores enzimáticos o células de biocombustible, es decir células en las que el cátodo y el ánodo se preparan del material de espuma según la presente invención.

Procedimiento 2 (no reivindicado)

30 Debido a la simplicidad, versatilidad y reproducibilidad del procedimiento 1 de la invención, puede aplicarse para la fabricación de diferentes tipos de materiales bimodales, distintos a materiales de carbono, tales como materiales de óxidos de metal inorgánicos, de polímero orgánico y/o cerámicos, adaptando algunas de las etapas del procedimiento mencionado anteriormente.

35 Por tanto, invención también describe un procedimiento para la preparación de un material estructurado macro y mesoporoso, comprendiendo dicho procedimiento:

- a) formar una disolución que comprende un precursor del material estructurado macro y mesoporoso y un compuesto de poli(óxido de alquileno);
- b) impregnar una espuma polimérica con la disolución obtenida en la etapa a);
- 40 c) someter la espuma polimérica impregnada a un tratamiento hidrotérmico para autoensamblar el precursor del material estructurado macro y mesoporoso y el compuesto de poli(óxido de alquileno) en la espuma polimérica, a una presión autógena y a una temperatura que oscila entre 40 y 200°C.

La primera etapa del procedimiento 2 incluye la formación de una disolución que comprende un precursor del material estructurado macro y mesoporoso que debe obtenerse y un compuesto de poli(óxido de alquileno).

45 En una realización preferida, el material estructurado macro y mesoporoso se selecciona de un material estructurado macro y mesoporoso de polímero orgánico, un material estructurado macro y mesoporoso cerámico y un óxido de metal inorgánico estructurado macro y mesoporoso.

Cuando el material estructurado macro y mesoporoso es un material estructurado macro y mesoporoso de polímero orgánico, el precursor del material estructurado macro y mesoporoso es un precursor de polímero orgánico.

50 Cuando el material estructurado macro y mesoporoso es un material estructurado macro y mesoporoso de polímero cerámico, el precursor del material estructurado macro y mesoporoso es un precursor cerámico.

Cuando el material estructurado macro y mesoporoso es un óxido de metal inorgánico estructurado macro y mesoporoso, el precursor del material estructurado macro y mesoporoso es un precursor de óxido de metal inorgánico.

En una realización particular, el precursor de polímero orgánico se selecciona de resinas fenólicas, tales como las mencionadas anteriormente, estireno, divinilbenceno, polisacáridos, tales como sacarosa y sus derivados, almidón de patata, lignina, mezclas de lignina/celulosa y breas de petróleo.

5 Los precursores de polímero orgánico pueden proporcionarse en forma de monómeros, oligómeros, macromonómeros preformados o de polímeros que se polimerizan y/o reticulan durante la etapa c) o durante una etapa posterior sometidos a un proceso de calentamiento.

En una realización preferida, el precursor de polímero orgánico es una resina fenólica, es decir, el producto que resulta de la reacción de fenol, o un fenol sustituido, con un aldehído, en presencia de un catalizador ácido o básico.

10 Más preferiblemente, se usa un fenol sustituido e incluye fenoles monohidroxilados y polihidroxilados, tales como pirocatecol, resorcinol, hidroquinona o floroglucinol; fenoles sustituidos con monoalquilo o polialquilo, tales como cresoles o xilenos, incluyendo por ejemplo 2-, 3- o 4-metilfenol, 2,3-, 2,4-, 2,5- o 2,6-dimetilfenol, 3,4-, 3,5-dimetilfenol, 2,3,5-trimetilfenol; fenoles sustituidos con monoacilo o poliácilo, es decir los fenoles sustituidos con uno o más grupos acilo; fenoles sustituidos con monoalcoxilo o polialcoxilo, es decir, los fenoles sustituidos con uno o más grupos alcoxilo, tales como 3-metoxifenol, 3,5-dimetoxifenol, 5-metoxirresorcinol; fenoles sustituidos con halógeno, los sustituidos con flúor, bromo, cloro o yodo, más preferiblemente los sustituidos con flúor, tales como, 2-fluorofenol, 3-fluorofenol o 4-fluorofenol; fenoles monohidroxilados o polihidroxilados polinucleares, tales como naftoles, p,p'-dihidroxi-difenildimetilmetano o hidroxiantracenos.

15

En una realización preferida, el fenol sustituido se selecciona de pirocatecol, resorcinol, hidroquinona o un fenol sustituido con halógeno.

20 En otra realización preferida, el aldehído incluye cualquier aldehído adecuado que reaccione con fenoles de la misma manera, por ejemplo, formaldehído, acetaldehído o benzaldehído. Más preferiblemente el aldehído es formaldehído.

25 En otra realización particular, el precursor cerámico se selecciona de polímeros precerámicos que dan como resultado oxicarbonitruros o carbonitruros, nitruros o boronitruros de carbono que son opcionalmente metálicos, entre los que pueden mencionarse en particular poliaminoborazinas y sus derivados y policarbazidas y sus derivados.

En otra realización particular, el óxido de metal inorgánico estructurado macro y mesoporoso se selecciona de TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 , SiO_2 , WO_3 , SnO_2 , HfO_2 y óxidos mezclados $\text{SiAlO}_{3,5}$, $\text{SiAlO}_{5,5}$, Al_2TiO_5 , ZrTiO_4 , SiTiO_4 .

30 Los precursores de óxido de metal pueden ser cualquier sal metálica del óxido que debe obtenerse, tal como por ejemplo un haluro de metal. Los ejemplos de estos haluros incluyen ZrCl_4 , TiCl_4 , AlCl_3 , SiCl_4 , SnCl_4 , NbCl_5 , TaCl_5 , WCl_6 , HfCl_4 , ZnCl_2 y mezclas de los mismos.

35 La cantidad de precursor de polímero orgánico, precursor cerámico o precursor de óxido de metal inorgánico en la disolución usada para la etapa de impregnación puede ajustarse como una función del diámetro de los macroporos que se desea obtener en la espuma al término del procedimiento, entendiéndose que cuanto menor sea esta cantidad, mayor será el diámetro de los macroporos y más finas las uniones internas (paredes de los macroporos). Generalmente, la cantidad de los precursores de polímero orgánico, o del precursor cerámico o del precursor de óxido de metal dentro de la disolución varía entre el 5 y el 90% en peso, más preferiblemente entre el 20 y el 70% en peso, con respecto al peso total de la disolución.

40 Como compuesto de poli(óxido de alquileo) puede usarse un copolímero en bloque de poli(óxido de alquileo) anfílico como los mencionados anteriormente. Este compuesto también actúa como agente de direccionamiento de la estructura y es el responsable de generar la estructura de pared mesoporosa ordenada dentro de la estructura macroporosa. Copolímeros tribloque adecuados son Pluronic F127 ($\text{OE}_{106}\text{OP}_{70}\text{OE}_{106}$), Pluronic F123 ($\text{OE}_{20}\text{OP}_{70}\text{OE}_{20}$) o Pluronic F108 ($\text{OE}_{132}\text{OP}_{50}\text{OE}_{132}$).

45 El disolvente de la disolución del precursor del material estructurado macro y mesoporoso y el compuesto de poli(óxido de alquileo) es preferiblemente un disolvente orgánico seleccionado de alcoholes inferiores, tales como etanol, metanol, propanol, isopropanol o butanol; dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), tetrahidrofurano (THF), tolueno y sus mezclas. Cuando el precursor de polímero orgánico es una resina fenólica, el disolvente también puede seleccionarse de agua y mezclas de agua con al menos un disolvente orgánico seleccionado de los disolventes mencionados anteriormente, en presencia de una base o un ácido.

50 Una vez que se ha preparado la disolución que comprende el precursor del material estructurado macro y mesoporoso y el compuesto de poli(óxido de alquileo), ésta se usa para impregnar una espuma polimérica según la segunda etapa del procedimiento 2.

55 Esta espuma polimérica se usa como estructura de base o molde de sacrificio de la macroestructura y proporciona una arquitectura macroporosa de interconexión tridimensional con grandes huecos e interfases para el autoensamblaje de la mesoestructura ordenada.

Como espuma polimérica puede usarse una espuma de poliuretano, poliestireno, polietileno o polipropileno. En una realización preferida, la espuma polimérica es una espuma de poliuretano.

5 La impregnación de la espuma polimérica con la disolución obtenida en la etapa a) puede llevarse a cabo pulverizando, aplicando con brocha o vertiendo la disolución en o sobre la espuma o mediante la inmersión completa de la espuma en la disolución durante un periodo de tiempo.

Cuando la espuma polimérica se impregna con cualquiera de las disoluciones de precursor, el precursor del material estructurado macro y mesoporoso, y el compuesto de poli(óxido de alquileo), junto con el disolvente, se infunden al interior de los grandes huecos de los macroporos y las redes tridimensionales de interconexión mediante capilaridad y fuerzas que impulsan la humectación.

10 Con el fin de llenar completamente los huecos de los macroporos de la espuma polimérica, puede llevarse a cabo un proceso de compresión para eliminar las burbujas de aire dentro de la espuma.

15 La tercera etapa del procedimiento 2 implica someter la espuma polimérica impregnada a un tratamiento hidrotérmico con el fin de autoensamblar los precursores del material estructurado macro y mesoporoso con el compuesto de poli(óxido de alquileo) para formar una capa uniforme del precursor mesoestructurado ordenado en los macroporos de interconexión tridimensionales de la espuma polimérica.

El grosor de la capa depende de la concentración del precursor, sin embargo, en una realización preferida, el grosor es inferior a 20 μm .

20 Este tratamiento hidrotérmico se realiza a presión autógena que corresponde a la presión de vapor saturado de la disolución de precursor. La temperatura aplicada en el proceso hidrotérmico oscila entre aproximadamente 40 y aproximadamente 200°C, más preferiblemente entre 40 y 100°C, incluso más preferiblemente es de aproximadamente 50°C. Un experto sabrá cómo adaptar la temperatura dependiendo de la composición de la disolución de precursor.

25 Dicho proceso hidrotérmico se realiza preferiblemente en un autoclave, tal como por ejemplo en un autoclave de acero inoxidable o una botella de polipropileno, manteniendo el autoclave en un horno de aire caliente que se calienta a la temperatura requerida por el procedimiento.

Durante el tratamiento hidrotérmico, la temperatura y la presión se mantienen en el autoclave durante aproximadamente de 1 a 4 días. Tras finalizar el periodo de mantenimiento, se obtiene una espuma polimérica recubierta y luego el disolvente puede eliminarse fácilmente debido al rendimiento mejorado de secado del producto resultante.

30 Un posible mecanismo que conduce a la formación de mesoestructuras poliméricas orgánicas ordenadas en la estructura macroporosa sería similar al descrito anteriormente para la producción de espumas de carbono grafitizadas.

35 En particular, cuando el precursor de polímero orgánico es una resina fenólica, los grupos hidroxilo del compuesto fenólico interactúan con los restos de óxido de alquileo del compuesto de poli(óxido de alquileo), dando lugar a la reticulación de las cadenas interpoliméricas mediante puentes de hidrógeno. Los puentes de hidrógeno de las cadenas interpoliméricas reticulan el poli(óxido de alquileo) y de ese modo estabilizan las estructuras micelares en las que se enriquece la resina fenólica dentro de los dominios de óxido de alquileo. Entonces los compuestos resultantes se autoensamblan según el ordenamiento mesoscópico dirigido principalmente por la separación de fases de las especies de poli(óxido de alquileo).

40 Por otro lado, a continuación se describe un posible mecanismo que conduce a la formación de mesoestructuras de óxido de metal inorgánico ordenadas en la estructura macroporosa.

45 Los segmentos de óxido de alquileo pueden formar complejos de tipo éter corona con los iones inorgánicos mediante enlaces de coordinación débiles. En particular, las especies de metal multivalente pueden asociarse preferentemente con los restos de óxido de alquileo hidrófilos del compuesto de poli(óxido de alquileo), preferiblemente con óxido de etileno. Entonces los complejos resultantes se autoensamblan según el ordenamiento mesoscópico dirigido principalmente por la separación de microfases de las especies de poli(óxido de alquileo). Este mecanismo de ensamblaje usa interacciones quelantes de poli(óxido de etileno)-metal junto con fuerzas de van der Waals, electrostáticas, etc., para dirigir la formación de la mesoestructura.

50 La separación de la espuma impregnada de la disolución de precursor puede lograrse mediante filtración, decantación u otras técnicas de separación física conocidas por los expertos en la técnica.

En una realización particular, el procedimiento 2 comprende además una etapa posterior de polimerización y/o reticulación de los precursores del material estructurado macro y mesoporoso.

Dicha polimerización y/o dicha reticulación pueden llevarse a cabo mediante cualquier método conocido por un experto en la técnica.

En el caso de precursores de polímero orgánico, éstos se someten a una reticulación térmica. Cuando el precursor de polímero orgánico es estireno o divinilbenceno, la termoreticulación se induce mediante un agente de reticulación, tal como azo(bis)isobutironitrilo (AIBN), peroxodisulfato de potasio o peroxodisulfato de sodio. Dicha reticulación térmica puede realizarse en un horno convencional.

- 5 Cuando el precursor es un precursor cerámico, se lleva a cabo una polimerización seguida por una reticulación, siendo posible inducir térmica o fotoquímicamente estas dos operaciones.

Cuando el precursor es un precursor de óxido de metal inorgánico, puede realizarse una polimerización en condiciones fuertemente ácidas (por ejemplo pH 1), lo que produce una red de óxido de metal mesoscópicamente ordenada, densamente reticulada.

- 10 En otra realización particular, el procedimiento 2 comprende además, tras la etapa de polimerización/reticulación mencionada anteriormente, una etapa de calentamiento/calcinación de la espuma polimérica recubierta a una temperatura por encima de la temperatura de descomposición térmica del compuesto de poli(óxido de alquileno) y la espuma polimérica, mediante lo cual se convierten sustancialmente en materiales gaseosos.

- 15 Durante el tratamiento de calentamiento, se eliminan el molde de la espuma polimérica y el poli(óxido de alquileno). El material mesoporoso ordenado se produce en la superficie de los macroporos de la espuma polimérica. Durante esta etapa se mantiene la arquitectura macroporosa primitiva con los macroporos de interconexión tridimensionales, conduciendo así a una espuma que tiene una estructura macroporosa interconectada con una estructura de pared mesoporosa ordenada.

- 20 En una realización preferida, cuando el material estructurado macro y mesoporoso que debe obtenerse según el procedimiento 2 es un material de polímero orgánico, el tratamiento de calentamiento se lleva a cabo calentando la espuma recubierta hasta una temperatura de desde aproximadamente 300°C hasta aproximadamente 500°C, en una atmósfera inerte o con exclusión de aire, tal como en presencia de nitrógeno o argón. Más preferiblemente, la temperatura que debe aplicarse oscila entre 350 y 450°C, incluso más preferiblemente es de aproximadamente 400°C.

- 25 En otra realización particular, cuando el material estructurado macro y mesoporoso que debe obtenerse según el procedimiento 2 es un material cerámico, la calcinación se lleva a cabo calentando la espuma recubierta hasta una temperatura de desde aproximadamente 500°C hasta aproximadamente 1200°C, en una atmósfera inerte o con exclusión de aire, tal como en presencia de nitrógeno o argón.

- 30 Cuando el tratamiento de calentamiento se lleva a cabo a una temperatura inferior o igual a 600-700°C, la espuma cerámica obtenida al término del procedimiento presenta una estructura amorfa electrónicamente no conductora.

Cuando el tratamiento de calentamiento se lleva a cabo a una temperatura superior a 700°C, la espuma cerámica obtenida al término del procedimiento presenta una estructura semigrafítizada que le confiere propiedades electrónicas semiconductoras.

- 35 En otra realización particular, cuando el material estructurado macro y mesoporoso que debe obtenerse según el procedimiento 2 es un óxido de metal inorgánico, la calcinación se lleva a cabo calentando la espuma recubierta hasta una temperatura de desde aproximadamente 300°C hasta aproximadamente 600°C dependiendo del componente de metal. Tras la calcinación, se obtienen óxido de metal inorgánico mesoporoso y óxidos mixtos.

- 40 Ahora se describirá la presente invención mediante ejemplos que sirven para ilustrar la construcción y las pruebas de realizaciones ilustrativas. Sin embargo, se entenderá que la presente invención no se limita en modo alguno a los ejemplos expuestos a continuación.

Ejemplos

- 45 Se registraron los patrones de rayos X (XRD) de todas las muestras usando un difractómetro de rayos X (Bruker D8 Advance) equipado con radiación Cu K α ($k=1,5418$ Å) filtrada con níquel (30 kV, 50 mA). Se registraron los difractogramas de todas las muestras en el intervalo 2θ de 5-90° en pasos de 0,02° con un tiempo de recuento de 1,625 s en cada punto.

- 50 Se obtuvieron las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras de carbono del ejemplo 1 usando un analizador Micromeritics ASAP 2020. Se utilizó el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para calcular las áreas superficiales específicas (SBET). Usando el modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), se derivaron los volúmenes de poro y distribuciones de tamaños de poro de las ramas de adsorción de las isotermas, y se estimaron los volúmenes de poro total (V_t) a partir de la cantidad adsorbida a una presión relativa P/P_0 de 0,99.

Se registraron los patrones de dispersión de rayos X a ángulo pequeño (SAXS) de las muestras de carbono del ejemplo 1 usando un instrumento de dispersión de rayos X a ángulo pequeño Nanostar (Bruker) usando radiación Cu K α (40 kV, 35 mA).

Ejemplo 1. Preparación de espuma de carbono macro y mesoporosa grafitizada según el procedimiento de la invención

5 Se disolvieron resorcinol (1,65 g) y Pluronic F127 (2,5 g) en una mezcla de 20 ml de agua y 20 ml de etanol y se agitó la mezcla durante 15 min. Luego, se añadieron 0,2 g de ácido clorhídrico al 37% en peso a la mezcla anterior y se agitó durante 1 h. Se añadieron gota a gota 2,5 g de disolución de formaldehído al 37% en peso con agitación. Se agitó además vigorosamente la mezcla de reacción durante 1 h más y se obtuvo una disolución homogénea. Entonces se transfirió esta disolución a un autoclave revestido con teflón o botella de PP. Se lavó una espuma de poliuretano (1,5 g) con etanol y se introdujo en la disolución polimérica obtenida anteriormente con el fin de impregnar dicha espuma con la disolución polimérica dentro del autoclave sellado. Luego, se llevó a cabo el tratamiento hidrotérmico mediante el uso del autoclave (autoclave de acero inoxidable o botella de polipropileno (PP)) y se mantuvo el autoclave en un horno de aire caliente que se calentó a 50°C durante 4 días (aproximadamente 1-4 días). Se recogió la espuma polimérica recubierta con resina mediante filtración sencilla, y se secó en un horno a 50°C durante 12 h, y luego a 80°C durante 12 h. El color de la espuma polimérica cambió a marrón rojizo oscuro. Finalmente, se carbonizó la espuma polimérica impregnada a 1000°C durante 1 h bajo flujo de N₂ en un horno tubular con la velocidad de calentamiento de 1°C/min.

10 La figura 1 muestra las imágenes de MEB de la espuma de carbono macro y mesoporosa carbonizada que demuestran la presencia de macroporos en su estructura. La figura 2 muestra las imágenes de MET de dicha espuma de carbono macro y mesoporosa carbonizada obtenida según este procedimiento que demuestran la presencia de mesoporos ordenados.

20 Se impregnó la espuma de carbono macro-mesoporosa carbonizada obtenida anteriormente con una disolución de nitrato de hierro en etanol (3 mmol de metal/g de C) y luego se grafitizó la espuma de carbono impregnada a 1000°C durante 1 h bajo flujo de N₂ en un horno tubular con la velocidad de calentamiento de 1°C/min. Finalmente, se lavó el material de carbono con una disolución de HCl (5-10%) con el fin de eliminar las partículas de metal.

25 Las figuras 3a-f muestran las imágenes de MET de la espuma de carbono macro y mesoporosa grafitizada obtenida según este procedimiento. En este procedimiento, las especies de hierro en el medio de etanol se absorben fácilmente en el área superficial alta del carbono (superficie hidrófoba), lo que contribuye a potenciar el grado de grafitización durante el proceso de carbonización.

Los resultados de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras de carbono se muestran en las figuras 4 y 5.

30 Además de eso, el patrón de dispersión de rayos X a ángulo pequeño (SAXS) de la muestra de carbono se representa en la figura 6, que muestra claramente el pico de ángulo bajo característico de un material mesoporoso.

Además, los resultados de la difracción de rayos X tal como se representa en la figura 7(a) mostraron claramente una intensidad de pico mayor y muy acusada a 2θ de 26°, lo que confirma la presencia de una estructura bien grafitica de la espuma de carbono.

35 Ejemplo comparativo 2. Preparación de espuma de carbono macro y mesoporosa grafitizada y una espuma de carbono macroporosa grafitizada mediante un procedimiento que comprende el método de EISA y la adición de un catalizador de grafitización en la primera etapa del procedimiento

40 Se ha comparado el grado de grafitización, área superficial, volumen de poro y estabilidad térmica de espumas de carbono macro/mesoporosas obtenidas siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1 con los de una espuma de carbono macro/mesoporosa grafitizada y una espuma de carbono macroporosa obtenida mediante un procedimiento que comprende: a) el método de EISA para realizar la termopolimerización de los precursores de polímero, en vez del tratamiento hidrotérmico del ejemplo 1; y b) la adición de nitrato de hierro en la primera etapa del procedimiento en vez de en la última etapa de la grafitización.

El procedimiento de preparación se proporciona a continuación.

45 Se disolvieron resorcinol (1,65 g) y Pluronic F127 (2,5 g) en una mezcla de 20 ml de agua y 20 ml de etanol y se agitó la mezcla durante 15 min. Luego, se añadieron 0,2 g de ácido clorhídrico al 37% en peso a la mezcla anterior y se agitó durante 1 h. Se añadieron gota a gota 2,5 g de disolución de formaldehído al 37% en peso con agitación. Se agitó además vigorosamente la mezcla de reacción durante 1 h más, y se obtuvo una disolución homogénea.

Luego se añadió nitrato de hierro (3 mmol/g de C) a la mezcla anterior y se agitó durante 1 h.

50 Se lavó una espuma de poliuretano (1,5 g) con etanol y se impregnó en la mezcla polimérica anterior que entonces se transfirió a una placa y se permitió la evaporación de los disolventes a temperatura ambiente. Luego, se llevó a cabo la termopolimerización de los precursores de polímero a 50°C durante 12 h y luego a 80°C durante 24 h en un horno. Finalmente, se carbonizó la espuma polimérica a 1000°C durante 1 h bajo flujo de N₂ en un horno tubular con la velocidad de calentamiento de 1°C/min. En este procedimiento, se produce la grafitización durante el proceso de carbonización, de modo que estas etapas no son independientes.

55

Se ha repetido el mismo procedimiento en ausencia de Pluronic F127, obteniendo así una espuma de carbono macroporosa grafitizada.

5 A partir de la figura 8 puede observarse que el autoensamblaje inducido por evaporación (método de EISA) usado en los procedimientos del ejemplo 2 pueden favorecer la formación de partículas de hierro voluminosas debido a la aglomeración que no son catalizadores activos para grafitización. Durante la evaporación del disolvente, la mayoría de las especies de hierro no se dispersan bien en la mezcla polimérica y entonces potenciaron la deposición voluminosa de especies de hierro en la superficie de la espuma polimérica. Durante la calcinación, la deposición voluminosa de especies de hierro puede convertirse en partículas de hierro voluminosas que reducen el grado de grafitización.

10 Además, los resultados de XRD de la espuma de carbono macro/mesoporosa (figura 7(b)) y la espuma de carbono macroporosa (figura 7(c)) demuestran claramente que estas espumas de carbono tienen un grado mucho menor de grafitización o un carácter grafitico muy pequeño.

15 Ejemplo comparativo 3. Preparación de una espuma de carbono macro y mesoporosa grafitizada mediante un procedimiento que comprende el método de EISA y la adición de un catalizador de grafitización en la etapa de grafitización del procedimiento

20 Se ha comparado el grado de grafitización, área superficial, volumen de poro y estabilidad térmica de espumas de carbono macro/mesoporosas obtenidas siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1 con los de una espuma de carbono macro/mesoporosa grafitizada obtenida mediante un procedimiento que comprende: a) el método de EISA para realizar el autoensamblaje de la resina fenólica y el compuesto de poli(óxido de alquileno), en vez del tratamiento hidrotérmico del ejemplo 1; y b) la adición de nitrato de hierro en la última etapa de la grafitización tal como en el procedimiento de la invención.

El procedimiento de preparación se proporciona a continuación.

25 Se disolvieron resorcinol (1,65 g) y Pluronic F127 (2,5 g) en una mezcla de 20 ml de agua y 20 ml de etanol y se agitó la mezcla durante 15 min. Luego, se añadieron 0,2 g de ácido clorhídrico al 37% en peso a la mezcla anterior y se agitó durante 1 h. Se añadieron gota a gota 2,5 g de disolución de formaldehído al 37% en peso con agitación. Se agitó además vigorosamente la mezcla de reacción durante 1 h más, y se obtuvo una disolución homogénea.

30 Se lavó una espuma de poliuretano (1,5 g) con etanol y se impregnó en la mezcla polimérica anterior que entonces se transfirió a una placa y se permitió la evaporación de los disolventes a temperatura ambiente. Luego, se llevó a cabo la termopolimerización de los precursores de polímero a 50°C durante 12 h y luego a 80°C durante 12 h en un horno. Finalmente, se carbonizó la espuma polimérica a 1000°C durante 1 h bajo flujo de N₂ en un horno tubular con la velocidad de calentamiento de 1°C/min.

35 Se impregnó la espuma de carbono con una disolución de nitrato de hierro en etanol (3 mmol/g de C) y luego se grafitizó la espuma de carbono impregnada a 1000°C durante 1 h bajo flujo de N₂ en un horno tubular con la velocidad de calentamiento de 1°C/min. Finalmente, se lavó el material de carbono con una disolución de HCl (5-10%) con el fin de eliminar las partículas de metal.

Las propiedades de la espuma de carbono grafitizada obtenida del procedimiento descrito en los ejemplos 1-3 se resumen en la tabla 1

	Área superficial (m ² /g)	Volumen de mesoporos (cm ³ /g)	Diámetro promedio de mesoporos (nm)	Estabilidad térmica al aire (°C)
Ejemplo 1 (espuma de carbono macro/mesoporosa grafitizada de la invención)	445	0,35	3,87	520
Ejemplo 2 (espuma de carbono macro/mesoporosa grafitizada)	259	0,25	5,90	450
Ejemplo 2 (espuma de carbono macroporosa grafitizada)	130	0,11	4,45	440
Ejemplo 3 (espuma de carbono macro/mesoporosa grafitizada)	380	0,22	5,19	520

A partir de los datos experimentales puede derivarse que el procedimiento de la invención proporciona una espuma

de carbono macro/mesoporosa grafitizada que tiene un área superficial mayor, un volumen de poro mayor y un tamaño de poro promedio menor, lo que contribuye a una conductividad eléctrica y térmica mayor, mientras se mantiene o mejora la estabilidad térmica.

REIVINDICACIONES

1. Espuma de carbono grafitizada de tipo jerárquico que comprende una estructura macroporosa interconectada con una estructura de pared mesoporosa ordenada, caracterizada además porque la espuma de carbono tiene un área superficial mayor de 400 m²/g.
- 5 2. Espuma de carbono según la reivindicación 1, en la que los macroporos tienen un diámetro que oscila entre 50 μm y 1 mm.
3. Espuma de carbono según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que los mesoporos tienen un tamaño de poro que oscila entre 2 y 10 nm.
- 10 4. Procedimiento para preparar una espuma de carbono grafitizada de tipo jerárquico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho procedimiento comprende:
 - a) formar una disolución que comprende una resina fenólica y un compuesto de poli(óxido de alquileo);
 - b) impregnar una espuma polimérica con la disolución obtenida en la etapa a);
 - 15 c) realizar un autoensamblaje de la resina fenólica y el compuesto de poli(óxido de alquileo) en la espuma polimérica mediante un tratamiento hidrotérmico;
 - d) someter el producto obtenido en la etapa c) a un proceso de calentamiento para reticular térmicamente la resina fenólica;
 - e) someter el producto obtenido en la etapa d) a un proceso de carbonización para eliminar el compuesto de poli(óxido de alquileo) y la espuma polimérica, y para formar una espuma de carbono carbonizada;
 - 20 f) someter la espuma de carbono carbonizada obtenida en la etapa e) a una grafitización catalítica.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la resina fenólica usada en la etapa a) es el producto resultante de la reacción de un fenol, o un fenol sustituido, con un aldehído.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el fenol sustituido es un fenol polihidroxilado seleccionado de pirocatecol, resorcinol, hidroquinona y floroglucinol; un fenol sustituido con monoalquilo o polialquilo seleccionado de cresoles y xilenoles; un fenol sustituido con monoacilo o poliacilo; un fenol sustituido con monoalcoxilo o polialcoxilo; o un fenol sustituido con halógeno.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 6, en el que el aldehído es formaldehído.
- 30 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en el que el poli(óxido de alquileo) es un copolímero en bloque de poli(óxido de alquileo) anfifílico, seleccionado de Pluronic F127, Pluronic F123 y Pluronic F108.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en el que la espuma polimérica es una espuma de poliuretano.
- 35 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, en el que el tratamiento hidrotérmico en la etapa c) se realiza a presión autógena y a una temperatura que oscila entre 40 y 200°C.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, en el que la grafitización catalítica se realiza en presencia de un catalizador seleccionado de Fe, Co, Ni, Mn y sales de los mismos.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 11, en el que la grafitización catalítica se realiza a una temperatura que oscila entre 700°C y 1000°C en una atmósfera inerte o con exclusión de aire.
- 40 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 12, en el que la grafitización catalítica comprende la impregnación de la espuma de carbono macro y mesoporosa carbonizada obtenida en la etapa e) con una disolución de nitratos de metal en un disolvente.
14. Espuma de carbono grafitizada de tipo jerárquico obtenible mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 13

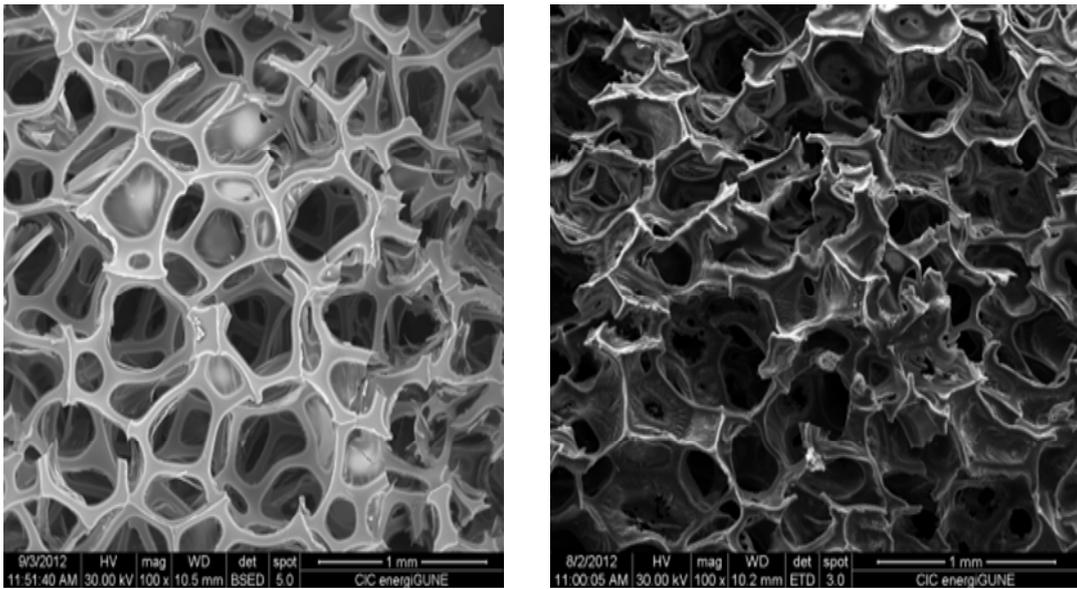


Figura 1

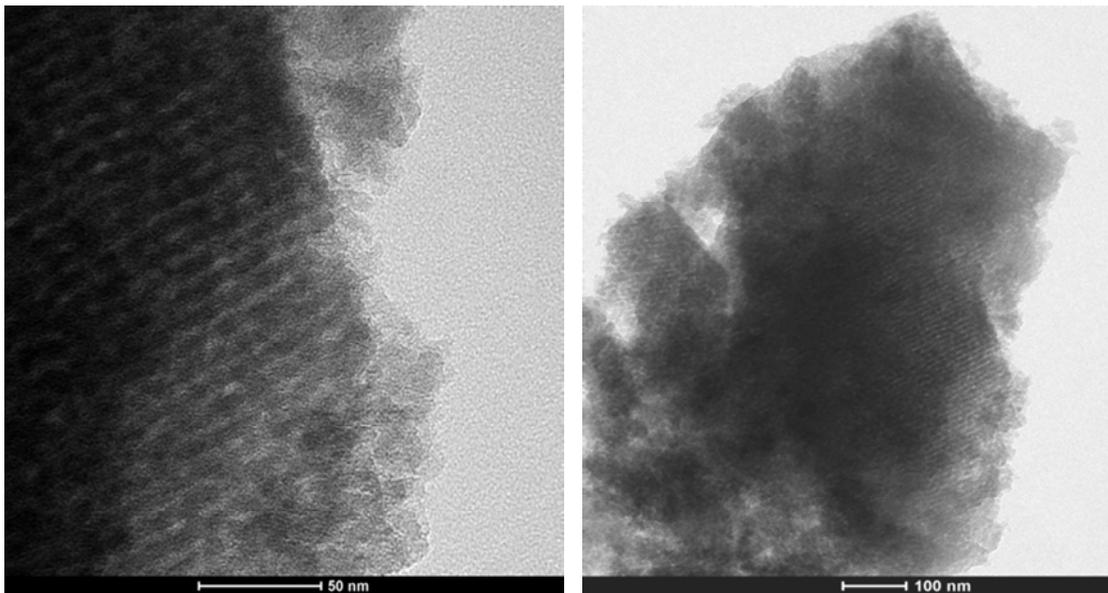


Figura 2

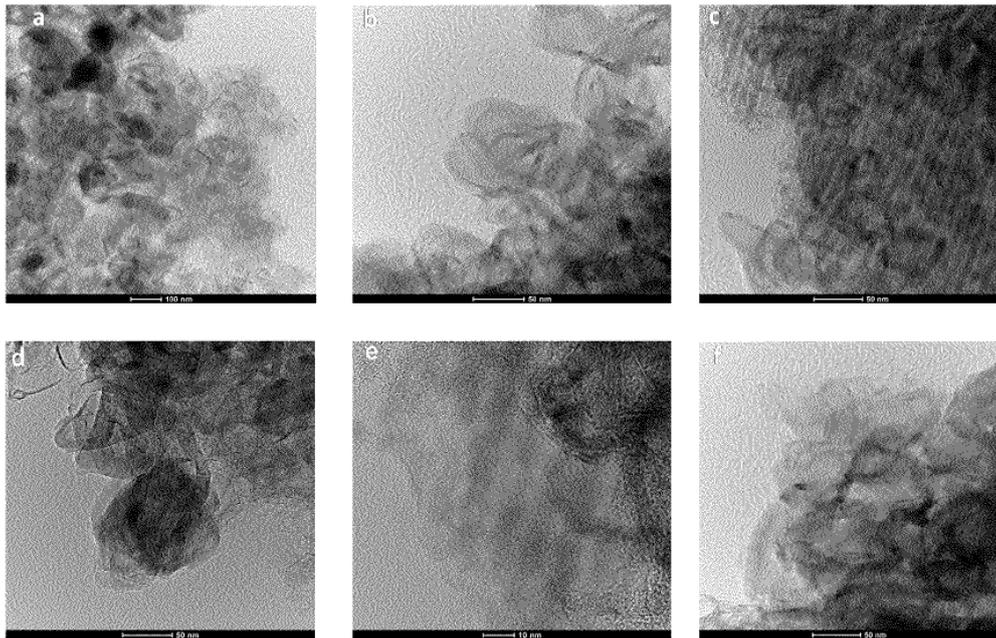


Figura 3

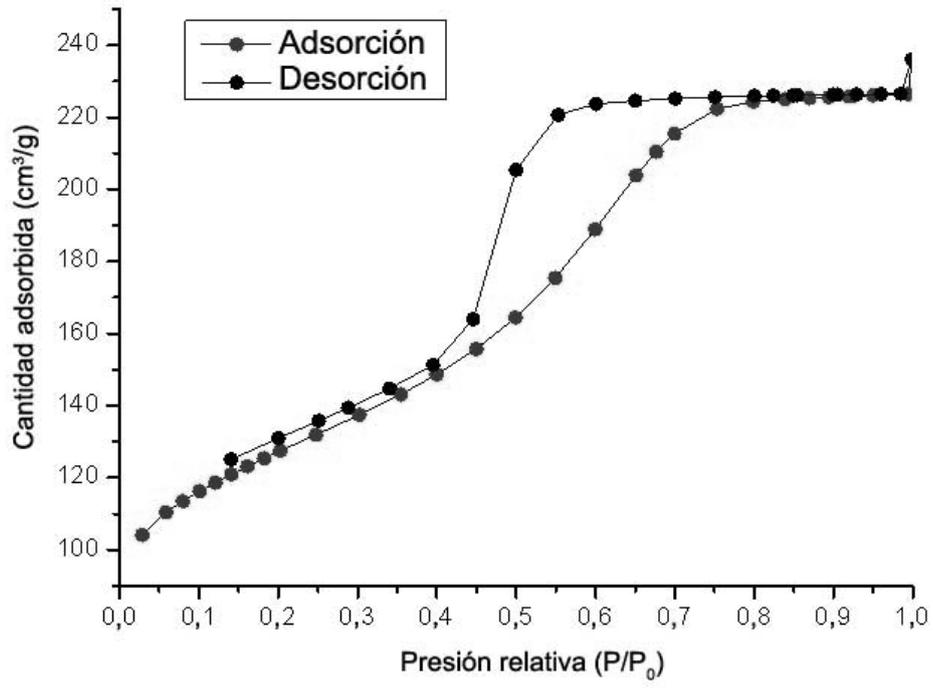


Figura 4

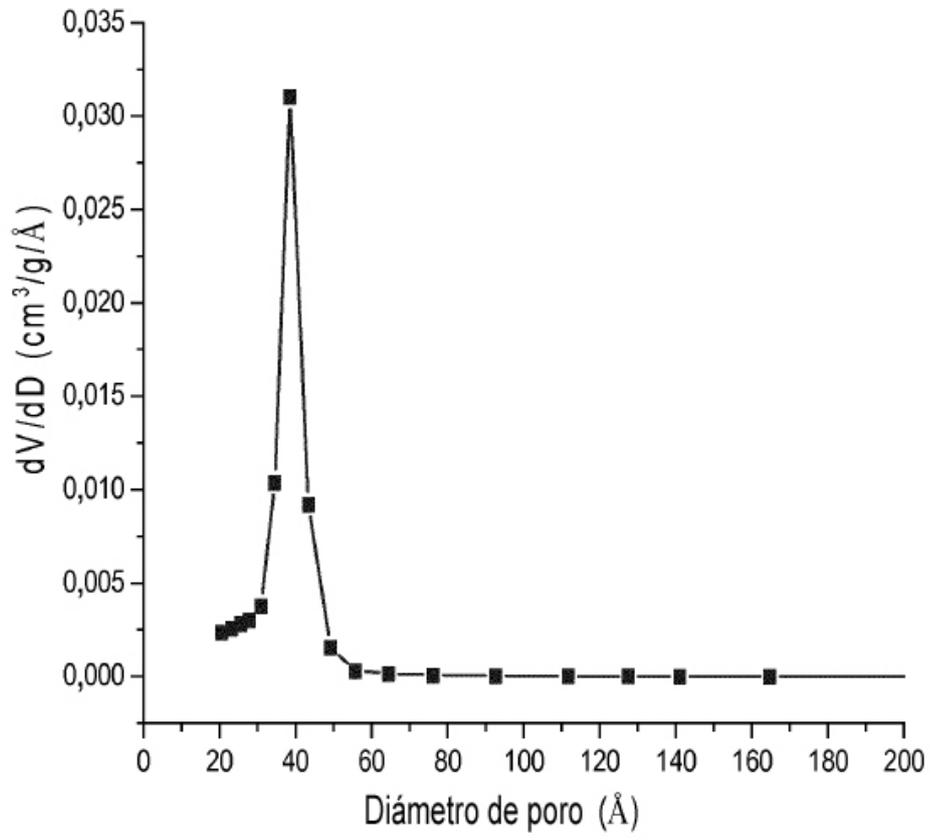


Figura 5

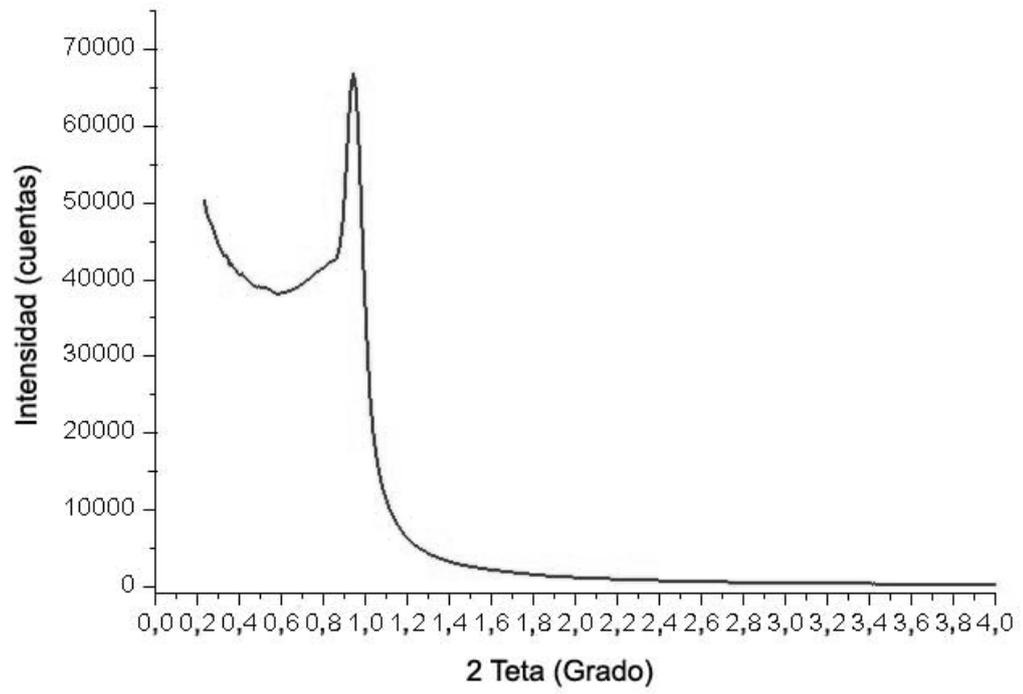


Figura 6

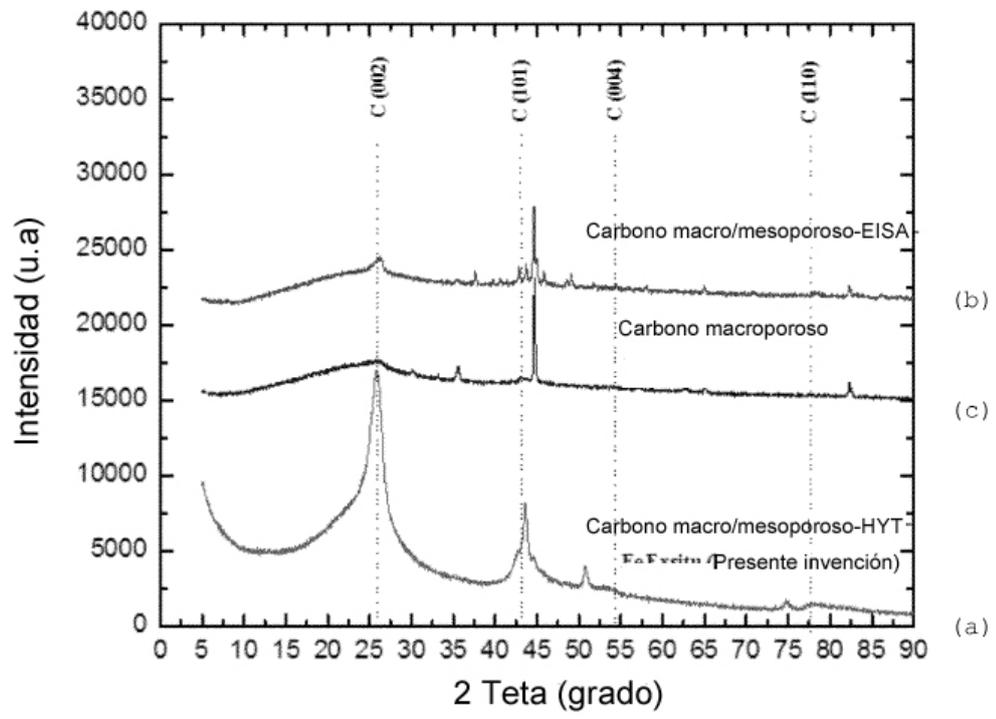


Figura 7

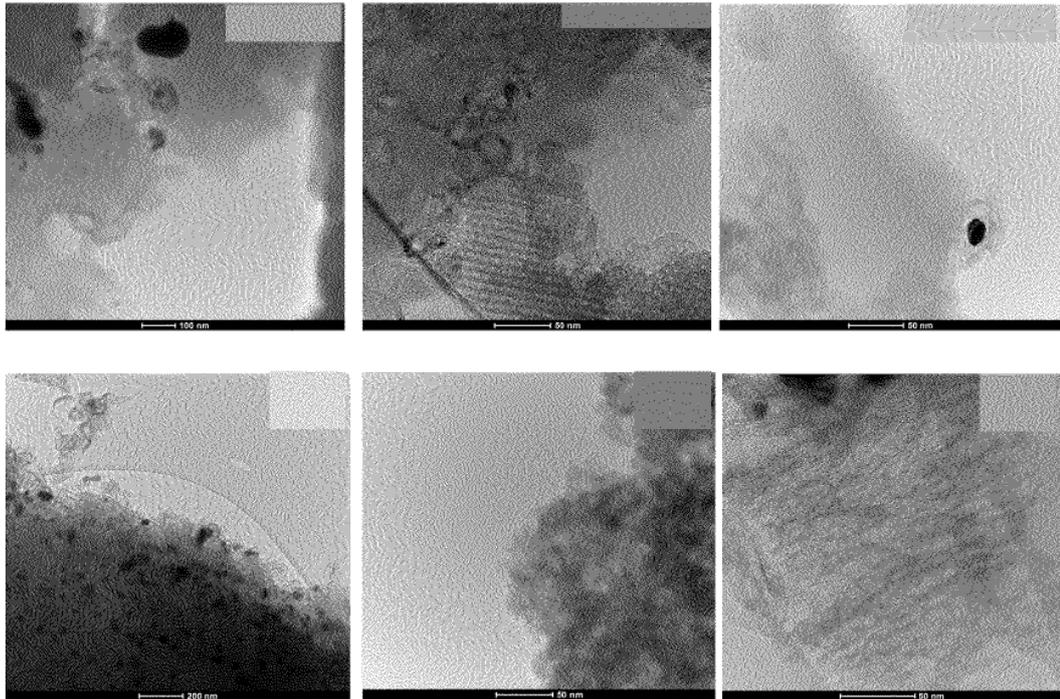


Figura 8