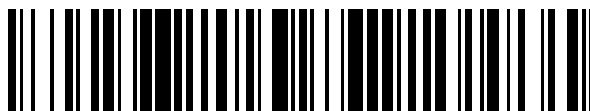


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 679 398**

51 Int. Cl.:

**H01M 8/10** (2006.01)

**H01M 4/92** (2006.01)

**H01M 4/90** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2008 E 14001337 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 2755266**

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:

**27.08.2018**

73 Titular/es:

**CABOT CORPORATION (100.0%)  
Two Seaport Lane, Suite 1300  
Boston, Massachusetts 02210-2019, US**

72 Inventor/es:

**YIPENG, SUN;  
JIANG-PING, SHEN;  
GORDON, RICE;  
ATANASSOVA, PAOLINA y  
MOESER, GEOFFREY D.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 679 398 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
- 15 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.

- 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
- 25 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 aplicaciones de pilas de combustible para automóviles.

- C. N. Mbileni et al., "Synthesis of mesoporous carbon supports via liquid impregnation of polystyrene onto a MCM-48 silica template", Carbon 44 (2006) 1476-1483, se dirige a una síntesis de soportes de carbono mesoporosos. En particular, se dirige a un método para producir soportes de carbono mesoporosos grafiticos parcialmente ordenados con un ancho de poro y un área de superficie predecibles. Z. Lei et al, "Graphitized carbon with hierarchical mesoporous structure template from colloidal silica particles", Microporous and Mesoporous Materials 109 (2008),
- 30 109-117, describe un método para producir carbones grafitados mesoporosos usando moldes de sílica coloidal. Además, divulga que el área superficial depende en gran medida de la selección de tamaño de la sílica coloidal (página 116, párrafo 4).
- 35

Sumario de la invención

- La presente invención se refiere a un procedimiento 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 H<sub>2</sub>-aire.
- 40
- 45

- La presente invención proporciona 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 eliminando una fase de molde,
- 50

- en el que el material de carbono de partida comprende partículas compuestas, cada partícula compuesta que comprende una fase de carbono y la fase de molde,

en el que el área superficial del carbono grafitizado de alta área superficial y es de desde 200 m<sup>2</sup>/g hasta 1000 m<sup>2</sup>/g, y

en el que el carbón grafitizado de alta área superficial tiene un espaciado d de menos de 0.3500 nm medido por

XRD,

5 en el que la etapa de grafitización comprende someter a tratamiento térmico las partículas compuestas hasta una temperatura que oscila entre 1000°C y 2700°C durante un periodo de tiempo de desde 0,01 hasta 10 horas, o poner en contacto las partículas compuestas con un catalizador a una temperatura menor de 1200°C, durante un periodo de tiempo de desde 0,01 hasta 10 horas y

en donde el proceso comprende adicionalmente las etapas de: mezclar partículas de sílica que tienen una estructura porosa con un precursor de carbono bajo condiciones efectivas para que el precursor de carbono infiltre la estructura porosa de las partículas de sílica; convertir el precursor de carbono en carbono dentro de la estructura porosa de las partículas de sílica porosas para formar las partículas compuestas.

10 La presente invención proporciona además carbón grafitizado de alta área superficial formado por el proceso de la presente invención, en donde el área superficial del carbón grafitizado de alta área superficial es de 200 m<sup>2</sup>/g hasta 1000 m<sup>2</sup>/g, y en donde el carbón grafitizado de alta área superficial tiene un espacio d de menos de 0,3500 nm como se mide por XRD.

15 Además, la presente invención proporciona una composición de catalizador que comprende las partículas de carbono grafitizado de alta área superficial de la invención y una fase activa dispuesta sobre la misma, y un electrodo que comprende la composición de catalizador.

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;

20 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;

25 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;

30 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;

35 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;

40 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.

Descripción detallada de la invención

45 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.

La invención es un proceso para fabricar partículas de carbón grafitizado de alta área superficial, en el que el proceso emplea partículas compuestas que incluyen una fase de carbono y una fase de molde. El proceso comprende las etapas de proporcionar partículas compuestas, comprendiendo cada partícula una fase de carbono y una fase de molde; grafitizar las partículas compuestas para formar partículas compuestas grafitizadas; y eliminar la fase de molde de las partículas compuestas grafitizadas para formar partículas de carbono grafitizado de alta área superficial. El proceso comprende además las etapas de: (i) mezclar partículas de sílica que tienen una estructura porosa con un precursor de carbono bajo condiciones efectivas para que el precursor de carbono infiltre la estructura porosa de las partículas de sílica; y (ii) convertir el precursor de carbono en carbono dentro de la estructura porosa de las partículas de sílica porosas para formar las partículas compuestas proporcionadas en la etapa de suministro. La fase de carbono comprende opcionalmente negro de carbón, carbono amorfo y/o carbono parcialmente grafitizado. Si la fase de carbono comprende carbono parcialmente grafitizado, entonces las partículas de carbono grafitizado de alta área superficial preferiblemente están más grafitizadas que el carbono parcialmente grafitizado. La fase de carbono puede incluir hidrocarburos dispuestos sobre la misma o dentro de los poros de la misma.

En otra realización, el proceso implica partículas compuestas que tienen una fase de carbono y una fase de molde, como en la realización anterior, pero el orden de las etapas de grafitización y eliminación se invierte. Específicamente, en este aspecto, la invención se refiere a un proceso para fabricar partículas de carbón grafitizado de alta área superficial, que comprende las etapas de proporcionar partículas compuestas, comprendiendo cada partícula una fase de carbono y una fase de molde; eliminar la fase de molde de las partículas compuestas para formar partículas de carbono de alta área superficial; y grafitizar las partículas de carbono de alta área superficial para formar partículas de carbono grafitizado de alta área superficial. El proceso comprende además las etapas de: (i) mezclar partículas de sílica que tienen una estructura porosa con un precursor de carbón bajo condiciones efectivas para que el precursor de carbón infiltre la estructura porosa de las partículas de sílica; y (ii) convertir el precursor de carbono en carbono dentro de la estructura porosa de las partículas de sílica porosas para formar las partículas compuestas proporcionadas en la etapa de suministro. La fase de carbono comprende opcionalmente hidrógeno, carbono, negro de carbón, carbono amorfo y/o carbono parcialmente grafitizado. Si la fase de carbono comprende carbono parcialmente grafitizado, entonces las partículas de carbono grafitizado de alta área superficial preferiblemente están más grafitizadas que el carbono parcialmente grafitizado.

En otra realización, la invención es carbono grafitizado de alta área superficial formado por cualquiera de los procesos descritos anteriormente. En otro aspecto, la invención es una composición de catalizador que comprende el carbono grafitizado de alta área superficial formado de acuerdo con cualquiera de los procesos descritos anteriormente y una fase activa dispuesta sobre el mismo. En otras realizaciones, la invención es para procesos para formar tales composiciones catalíticas. En otras realizaciones, la invención es para un electrodo que comprende la composición de catalizador, y para procesos para formar tales electrodos.

#### 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  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, mayor de 25  $\mu\text{m}$ , mayor de 50  $\mu\text{m}$ , mayor de 100  $\mu\text{m}$ , mayor de 200  $\mu\text{m}$ , mayor de 500  $\mu\text{m}$ , 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 aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  hasta aproximadamente 5 mm, por ejemplo, desde aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  hasta aproximadamente 5 mm, o desde aproximadamente 200  $\mu\text{m}$  hasta aproximadamente 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  $\mu\text{m}$  y 1 mm, del 1% al 15% en peso entre 250  $\mu\text{m}$  y 500  $\mu\text{m}$ , del 0% al 10% en peso entre 125  $\mu\text{m}$  y 250  $\mu\text{m}$ , y del 0% al 5% en peso menor de 125  $\mu\text{m}$ . 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, la totalidad de la cual se incorpora aquí como referencia.

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.

° 120, por ejemplo, que tiene un tamaño de gránulo menor de aproximadamente 125 µm, que tiende a presentar características de fluidización escasa. En diversas realizaciones opcionales, el material de partida de negro de carbono comprende menos de aproximadamente 15 por ciento en peso de finos de negro de carbono, por ejemplo, menos de aproximadamente 10 por ciento en peso, menos del aproximadamente 5 por ciento en peso o menos de aproximadamente 2 por ciento en peso de finos de negro de carbono.

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), la totalidad de la cual se incorpora aquí como referencia, 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 aproximadamente 75 nm, menor de aproximadamente 50 nm, menor de aproximadamente 30 nm, menor de aproximadamente 20 nm, o menor de aproximadamente 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 aproximadamente 5 nm hasta aproximadamente 100 nm, por ejemplo, desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 50 nm, desde aproximadamente 10 nm hasta aproximadamente 40 nm, desde aproximadamente 10 nm hasta aproximadamente 30 nm o desde aproximadamente 10 nm hasta aproximadamente 20 nm.

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, la totalidad de la cual se incorpora aquí como referencia, y luego determinarse específicamente basándose en la siguiente ecuación:

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

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 aproximadamente 500 nm, por ejemplo, menor de aproximadamente 400 nm, menor de aproximadamente 300 nm, menor de aproximadamente 200 nm, o menor de aproximadamente 100 nm. En lo 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 aproximadamente 30 nm hasta aproximadamente 500 nm, por ejemplo, desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 300 nm, o desde aproximadamente 100 nm hasta aproximadamente 300 nm.

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 aproximadamente 1 y aproximadamente 12, por ejemplo, entre aproximadamente 2 y aproximadamente 10 o entre aproximadamente 4 y aproximadamente 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 aproximadamente 4, por ejemplo, mayor de aproximadamente 7 o mayor de aproximadamente 11.

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/cm<sup>3</sup>, por ejemplo, desde 0,2 hasta 0,45 g/cm<sup>3</sup>, o desde 0,25 hasta 0,45 g/cm<sup>3</sup>.

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 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

El grafito es una forma cristalina de carbono en la que los átomos de carbono poseen enlaces hibridados sp<sup>2</sup>. 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:

15  $\lambda$  = Longitud de onda de la fuente de radiación (1,54 Å para el cobre)

$\theta$  = El ángulo de difracción en grados (pico 002)

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

20 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.

25 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.

30 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.

45 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.

55 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.

La temperatura de grafitización oscila entre aproximadamente 1000°C a aproximadamente 2700°C.

5 El periodo de tiempo a la temperatura final suficiente para someter a grafitización el material que contiene carbono es desde aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 10 horas, por ejemplo, desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 10 horas, desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 8 horas, o desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 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.

10 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 poner en contacto un material que contiene carbono, por ejemplo, un material de carbono de partida, con un catalizador a una temperatura menor de aproximadamente 1200°C, por ejemplo, menor de aproximadamente 1000°C o menor de aproximadamente 800°C, durante un periodo de tiempo de desde aproximadamente 0,5 hasta 15 aproximadamente 10 horas, por ejemplo, desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 8 horas o desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 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(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, e hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos tales como, por ejemplo, NaOH, KOH y Ca(OH)<sub>2</sub>. Puede usarse cualquier dispositivo de calentamiento adecuado (por ejemplo, en que la temperatura puede controlarse cuidadosamente), tal como, por 20 ejemplo, un horno de caja, calcinador rotatorio o lecho fluidizado.

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 25 ejemplo, desde 0,3354 hasta 0,3450 nm, o desde 0,3354 hasta 0,3420 nm.

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 30 menor es la separación d para una muestra de carbono dada, mayor es su resistencia a la corrosión.

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 35 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.

45 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 50 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 55

área superficial y la resistencia a la corrosión. Por ejemplo, la temperatura de grafitización preferiblemente es menor de aproximadamente 2700°C, por ejemplo, menor de aproximadamente 2500°C o menor de aproximadamente 2100°C.

5 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.

10 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 comprende 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.

25 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 aproximadamente 100 m<sup>2</sup>/g, por ejemplo, mayor de aproximadamente 200 m<sup>2</sup>/g, mayor de aproximadamente 300 m<sup>2</sup>/g o mayor de aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g. Por ejemplo, el área superficial del carbono grafitizado de alta área superficial opcionalmente es de desde aproximadamente 200 m<sup>2</sup>/g hasta aproximadamente 1000 m<sup>2</sup>/g, por ejemplo, desde aproximadamente 200 m<sup>2</sup>/g hasta aproximadamente 600 m<sup>2</sup>/g o desde aproximadamente 200 m<sup>2</sup>/g hasta aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g.

30 La etapa de aumentar el área superficial del material que contiene carbono comprende, por ejemplo, una etapa de eliminar una fase de molde.

#### Eliminación de fase de molde

35 En una realización, el área superficial del material que contiene carbono se aumenta eliminando una fase de molde del mismo, preferiblemente después de una etapa de carbonización en la que un precursor de carbono se convierte en una fase de carbono que comprende poros formados por la fase de molde. En esta realización, el material que contiene carbono comprende partículas compuestas, preferiblemente partículas compuestas carbonizadas que incluyen una fase de carbono y una fase de molde.

40 Como se indicó anteriormente, la etapa de grafitización puede ocurrir antes o después de la etapa de eliminación del molde de las partículas compuestas. Por lo tanto, en un aspecto, el proceso comprende una etapa de eliminación de la fase de molde de partículas compuestas para formar partículas de carbono de alta área superficial, y las partículas de carbono de alta área superficial se grafitizan posteriormente para formar partículas de carbono grafitizado de alta área superficial. En otro aspecto, el proceso comprende en primer lugar grafitizar partículas compuestas para formar partículas compuestas grafitizadas, seguido de eliminar la fase de molde de las partículas compuestas grafitizadas para formar partículas de carbono grafitizadas de alta área superficial.

45 En una realización, la etapa de eliminar el molde comprende mezclar las partículas compuestas, grafitizadas o no grafitizadas, con uno o más medios de eliminación de molde bajo condiciones efectivas para que el molde se disuelva y se libere de las partículas compuestas y forme poros en una matriz de carbono. El medio de eliminación de molde preferiblemente comprende agua y puede comprender una solución acuosa ácida o básica. Después de la eliminación del molde, las partículas resultantes, que preferiblemente están sustancialmente libres de molde, se filtran y se lavan, con opcionalmente múltiples etapas de filtrado y lavado.

50 En un aspecto, el medio de eliminación de molde comprende una solución acuosa básica. La solución básica específica empleada puede variar ampliamente. En algunos aspectos preferidos, la solución básica comprende NaOH, NH<sub>4</sub>OH o KOH disueltos en agua. La concentración de la solución básica puede variar, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 M, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 M o de aproximadamente 2 a aproximadamente 5 M.

Alternativamente, el medio de eliminación de molde comprende una solución acuosa ácida. La solución ácida



específica empleada puede variar ampliamente. En algunos aspectos preferidos, la solución ácida comprende HF, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> disueltos en agua. La concentración de la solución ácida puede variar, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 M, por ejemplo, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 15 M o de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 M.

5 La invención opcionalmente comprende además etapas para uno o ambos (1) formar partículas compuestas precarbonizadas y/o (2) carbonizar las partículas compuestas precarbonizadas para formar partículas compuestas carbonizadas. Por partículas compuestas precarbonizadas se entiende partículas que comprenden un precursor de carbono y una fase de molde. En la etapa de carbonización opcional, el precursor de carbono se convierte en una fase de carbono, que preferiblemente incluye vacíos que se forman por la presencia de la fase de molde.  
10 Finalmente, durante la etapa de eliminación del molde, estos vacíos se convierten en poros en una fase de carbono para formar una fase de carbono mesoporosa. Por ejemplo, en los procesos de la invención que incluyen una etapa de eliminación de una fase de molde de partículas compuestas, por ejemplo, partículas compuestas carbonizadas, los procesos comprenden opcionalmente además las etapas de: (i) mezclar partículas de molde, por ejemplo, partículas de sílica, que tienen una estructura porosa con un precursor de carbono bajo condiciones efectivas para que el precursor de carbono infiltre la estructura porosa de las partículas molde; y (ii) convertir el precursor de carbono en carbono dentro de la estructura porosa de las partículas de sílica porosas para formar las partículas compuestas. La fase de carbono así formada opcionalmente comprende negro de carbón, carbono amorfo y/o carbono parcialmente grafitizado.

20 Los procesos específicos empleados para formar las partículas compuestas precarbonizadas pueden variar ampliamente. En un aspecto, las partículas compuestas precarbonizadas se sintetizan mediante el llenado de una fase de molde con un precursor de carbono. En este aspecto, el precursor de carbono está dispuesto preferiblemente en un vehículo líquido que permite que el precursor de carbono infiltre los poros de las partículas de molde.

25 La fase de molde preferiblemente comprende partículas porosas, por ejemplo, partículas cerámicas porosas. En algunas realizaciones no limitantes, la fase de molde contiene, por ejemplo, sílica, titanía, MCM-48 o SBA-15 con un tamaño de poro en el intervalo de 0,5 nm a 10 nm.

30 El precursor de carbono comprende preferiblemente un compuesto orgánico capaz de infiltrarse en los poros de la fase de molde y preferiblemente se puede descomponer fácilmente para formar una fase de carbono, opcionalmente a temperaturas elevadas. En algunas realizaciones no limitantes, por ejemplo, el precursor de carbono comprende sacarosa, resina de fenol o alcohol furfúrico, o cualquier tipo de polímero de hidrocarburo

35 La etapa de carbonizar las partículas compuestas precarbonizadas para formar partículas compuestas carbonizadas comprende preferiblemente tratar las partículas compuestas precarbonizadas a una temperatura elevada bajo condiciones efectivas para convertir el precursor de carbono en las partículas compuestas precarbonizadas en una fase de carbono. La temperatura elevada puede variar, por ejemplo, de 50 a 2500 °C, por ejemplo, de 100 a 1500 °C o de 300 a 1200 °C durante un período de tiempo que varía, por ejemplo, de 0,5 a 100 horas, por ejemplo, desde 0,5 a 50 horas o de 0,1 a 10 horas.

Después de que las partículas compuestas precarbonizadas se convierten en partículas compuestas carbonizadas, la fase de molde preferiblemente se elimina, como se describió anteriormente.

40 Para una discusión adicional de procesos para formar y carbonizar partículas compuestas y eliminar moldes de las mismas, véase J. E. Hampsey et al., "Templating synthesis of ordered mesoporous carbon particles," 43 Carbon 2977-2982 (2005); K. Böhme et al., "Templated synthesis of mesoporous carbon from sucrose-the way from the silica pore filling to the carbon material," 43 Carbon 1918-1925 (2005) ; R. Ryoo et al., "Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via templated-mediated structural transformation," 100(37) J.Phys.Chem.B. 7743-6 (1999) ; y T. Kyotani, "Control of pore structure in carbon," 38 Carbon 269-286 (2000).

45 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.

50 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, la totalidad de la cual se incorpora aquí como referencia. Véase también la solicitud de patente estadounidense n.º 11/756.997, presentada el 1 de junio 2007, la totalidad de la cual se incorpora aquí como referencia.

Las partículas de catalizador se pueden formar mediante un proceso que 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) 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 aproximadamente 250 hasta aproximadamente 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.

Alternativamente, las partículas de catalizador se pueden formar mediante un proceso, 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.

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.

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.

TABLA 1

MATERIAL OBJETIVO	EJEMPLOS DE PRECURSORES DE FASE ACTIVA
Platino	Hidróxido de tetraaminoplatino (Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ), ácido cloroplatínico (H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> -xH <sub>2</sub> O); nitrato de tetraaminoplatino (II) (Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); ácido hidroxoplatínico (H <sub>2</sub> Pt(OH) <sub>6</sub> ); nitratos de platino; platino-amina; tetracloruro de platino (PtCl <sub>4</sub> ); hexahidroxiplatino de sodio (Na <sub>2</sub> Pt(OH) <sub>6</sub> ); hexahidroxiplatino de potasio (K <sub>2</sub> Pt(OH) <sub>6</sub> ) y Na <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>
Paladio	Nitrato de tetraaminopaladio (Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); cloruro de paladio (II) (PdCl <sub>2</sub> ); nitrato de paladio (II) (Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); H <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> ; Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> ; Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ; Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> y carboxilatos de paladio
Rutenio	β-dicetonatos de rutenio; nitrosil-nitrato de rutenio (Ru(NO)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); perrutenato de potasio (K <sub>3</sub> RuO <sub>4</sub> );

ES 2 679 398 T3

MATERIAL OBJETIVO	EJEMPLOS DE PRECURSORES DE FASE ACTIVA
	perrutenato de sodio ( $\text{Na}_3\text{RuO}_4$ ); $(\text{NH}_4)_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ ; $\text{NH}_4\text{Ru}_2\text{O}_7$ ; $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y cloruro de rutenio ( $\text{RuCl}_3$ )
Oro	Cloruro de oro ( $\text{AuCl}_3$ ) y tetracloroaurato de amonio $(\text{NH}_4)\text{AuCl}_4$ ; tetracloroaurato de hidrógeno trihidratado
Cobre	Carboxilatos de cobre; acetato de cobre ( $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2$ ); cloruro de cobre ( $\text{CuCl}_2$ ); nitrato de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) y perclorato de cobre ( $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ )
Rodio	Cloruro de rodio hidratado ( $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ); hexaclororrodio de amonio hidratado $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y nitrato de rodio ( $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ )
Titanio	Cloruro de titanio (III) ( $\text{TiCl}_3$ ); cloruro de titanio (IV) ( $\text{TiCl}_4$ ) y tetraclorodiaminotitanio ( $\text{TiCl}_4(\text{NH}_3)_2$ )
Vanadio	Cloruro de vanadio (III) ( $\text{VCl}_3$ ); cloruro de vanadio (IV) ( $\text{VCl}_4$ ); fluoruro de vanadio ( $\text{VF}_4$ ) y óxido de amonivanadio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )
Manganeso	Acetato de manganeso (II) hidratado ( $\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ); acetato de manganeso (III) hidratado ( $\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ); cloruro de manganeso hidratado ( $\text{MnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ); nitrato de manganeso ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ) y permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ )
Hierro	Acetato de hierro ( $\text{Fe}(\text{OOCCH}_3)_2$ ); cloruro de hierro hidratado ( $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ); cloruro de hierro hidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ); nitrato de hierro hidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ); perclorato de hierro (II) hidratado ( $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) y perclorato de hierro (III) hidratado ( $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )
Cobalto	Acetato de cobalto hidratado ( $\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ); cloruro de cobalto hidratado ( $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) y nitrato de cobalto hidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )
Tungsteno	Oxicloruro de tungsteno ( $\text{WOCl}_4$ ) 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 ( $\text{ZnCl}_2$ ); 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 ( $\text{ZrCl}_4$ ); hidruro de circonio ( $\text{ZrH}_2$ ) y dinitrato-óxido de circonio ( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )
Niobio	Cloruro de niobio ( $\text{NbCl}_5$ ) e hidruro de niobio ( $\text{NbH}$ )
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	$\text{OsCl}_3$
Níquel	Nitrato de Ni ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ); sulfato de Ni ( $\text{NiSO}_4$ ); complejos de níquel-amina $([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{n+} (n=2,3))$ ; acetilacetonato de Ni $([\text{Ni}(\text{acac})_2]_3$ o $\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ); hexafluoroacetilacetonato 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 ( $\text{CrCl}_3$ )
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	$\text{KMnO}_4$ ; nitrato de manganeso; acetato de manganeso; carboxilatos de manganeso; alcóxidos de manganeso; y $\text{MnO}_2$
Óxido de tungsteno	$\text{Na}_2\text{WO}_4$ y $\text{W}_2\text{O}_3$
Óxido de	$\text{K}_2\text{MoO}_4$ y $\text{MoO}_2$

MATERIAL OBJETIVO	EJEMPLOS DE PRECURSORES DE FASE ACTIVA
molibdeno	
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 (solamente de referencia)

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 m<sup>2</sup>/g en comparación con 179 m<sup>2</sup>/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.

##### **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.**

5 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 <sup>2</sup> /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

**10 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 (N<sub>2</sub>). 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.

20

TABLA 3

CONDICIONES DE TRATAMIENTO KB EC600®					
Polvo	Temperatura de tratamiento térmico (°C)	Separación d (nm)	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /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

CONDICIONES DE TRATAMIENTO KB EC600®					
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.					

#### 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 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poro de 1,32 cc/g y un tamaño de poro promedio de 18,8 nm.

#### 10 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:

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

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.

#### 20 Ejemplo 5A.

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 m<sup>2</sup>/g frente a 234 m<sup>2</sup>/g, lo que refleja un aumento de más del 65% en el área superficial.

#### Ejemplo 5B.

30 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 m<sup>2</sup>/g frente a 200 m<sup>2</sup>/g, lo que refleja un aumento de más del 50% en el área superficial.

#### 35 Ejemplo 5C.

40 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 m<sup>2</sup>/g frente a 200 m<sup>2</sup>/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 <sup>2</sup> /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.

5 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.

10 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.

15 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.

#### 20 Ejemplo 6B. Producción de polvos de electrocatalizador de aleación de Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> al 60% en peso sobre carbono grafitizado de alta área superficial.

25 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.

30 Para obtener 50 g de rendimiento teórico de catalizador de aleación de Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> 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(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 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.

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

- (a) purgar N<sub>2</sub> a temperatura ambiente (30°C) durante 30 minutos;
- (b) aumentar en rampa hasta 50°C en N<sub>2</sub> a 5°C/minuto y mantener durante 20 minutos;
- (c) aumentar en rampa hasta 150°C en N<sub>2</sub> a 5°C/minuto desde 50°C y mantener durante 20 minutos en N<sub>2</sub>;
- 40 (d) aumentar en rampa hasta 300°C en N<sub>2</sub> a 5°C/minuto desde 150°C

- (e) cambiar a mezcla de 5% en vol. de H<sub>2</sub> y el 95% en vol. de N<sub>2</sub>, y mantener a 300°C durante 2 horas; y
- (f) cambiar a N<sub>2</sub>, enfriar hasta temperatura ambiente a 10°C/minuto antes de la recogida.

Entonces se sometieron los polvos de aleación de PtCo a un procedimiento de lixiviación con disolución ácida según el siguiente protocolo.

- 5 (a) mezclar polvos de aleación de PtCo con disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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
- (d) secar el polvo lavado a 90°C durante al menos 3 horas.

10 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.

**Ejemplo 6C. Producción de polvos de electrocatalizador de aleación de Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> al 60% sobre carbono atacado con vapor de agua de alta área superficial.**

15 Se produjeron polvos de electrocatalizador de aleación de Pt<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> 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.

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.

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

25 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 tetraaminoplatino 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 aproximadamente 3,5 nm.

**Ejemplo 7. Producción y laminación de MEA**

30 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 cm<sup>2</sup> de manera 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/cm<sup>2</sup> 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/cm<sup>2</sup> 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**

45 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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.

50 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<sub>carbono</sub>/m<sup>2</sup>. 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 m<sup>2</sup>/g), los carbonos altamente grafitizados (ejemplo 4 con área superficial BET de 280 m<sup>2</sup>/g, ejemplo 5A con área superficial BET de 386 m<sup>2</sup>/g, ejemplo 5B con área superficial mediante BET de 324 m<sup>2</sup>/g y ejemplo 5C con área superficial BET de 454 m<sup>2</sup>/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
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 cm<sup>2</sup>. 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.

#### 5 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/cm<sup>2</sup>). 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/cm<sup>2</sup> 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/cm<sup>2</sup> 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/cm<sup>2</sup> 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/cm<sup>2</sup>, 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/cm<sup>2</sup> no mostró disminución significativa, sino que fue 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.

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/cm<sup>2</sup> 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/cm<sup>2</sup>, lo que indica una durabilidad excepcionalmente alta.

Se observa que los ejemplos anteriores se han proporcionado meramente con el propósito de explicación y de ningún modo deben interpretarse como limitativos de la presente invención. Aunque la presente invención se ha descrito con referencia a diversas realizaciones a modo de ejemplo, se entiende que las palabras que se han usado son palabras de descripción e ilustración, en lugar de palabras de limitación. Se pueden realizar cambios, dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas, tal como se establecen y se modifican en este momento, sin apartarse del

alcance de la presente invención en sus aspectos. Aunque la invención se ha descrito en la presente con referencia a medios, materiales y realizaciones particulares, la invención no está destinada a limitarse a los detalles divulgados aquí. En cambio, la invención se extiende a todas las estructuras, métodos y usos funcionalmente equivalentes, tales como los que están dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. 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 la eliminación de una fase de molde
- en el que el material de carbono de partida comprende partículas compuestas, comprendiendo cada partícula compuesta una fase de carbono y la fase de molde,
- comprendiendo el proceso las etapas de: mezclar partículas de sílica que tienen una estructura porosa con un precursor de carbono bajo condiciones efectivas para que el precursor de carbono infiltre la estructura porosa de las partículas de sílica; convertir el precursor de carbono en carbono dentro de la estructura porosa de las partículas de sílica porosas para formar las partículas compuestas;
- 10 en el que la etapa de grafitización comprende someter a tratamiento térmico las partículas compuestas hasta una temperatura que oscila entre 1000°C y 2700°C durante un periodo de tiempo de desde 0,01 hasta 10 horas, o poner en contacto las partículas compuestas con un catalizador a una temperatura menor de 1200°C, durante un periodo
- 15 de tiempo de desde 0,01 hasta 10 horas
- caracterizado porque el área superficial del carbón grafitizado de alta área superficial es desde 200 m<sup>2</sup>/g hasta 1000 m<sup>2</sup>/g, y el carbón grafitizado de alta área superficial tiene un espaciado d de menos de 0,3500 nm como se mide mediante XRD.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el material de carbono de partida comprende negro de carbono.
- 20 3. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el área superficial del carbono grafitizado de alta área superficial es de desde 200 m<sup>2</sup>/g hasta 500 m<sup>2</sup>/g.
4. Carbono grafitizado de alta área superficial formado por el proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el área superficial del carbón grafitizado de alta área superficial es de 200 m<sup>2</sup>/g hasta 1000 m<sup>2</sup>/g, y
- 25 en el que el carbón grafitizado de alta área superficial tiene un espaciado d de menos de 0,3500 nm como se mide mediante XRD.
5. Una composición de catalizador que comprende las partículas de carbón grafitizado de alta área superficial de la reivindicación 4 y una fase activa dispuesta sobre la misma.
6. Un electrodo que comprende la composición de catalizador de la reivindicación 5.

30

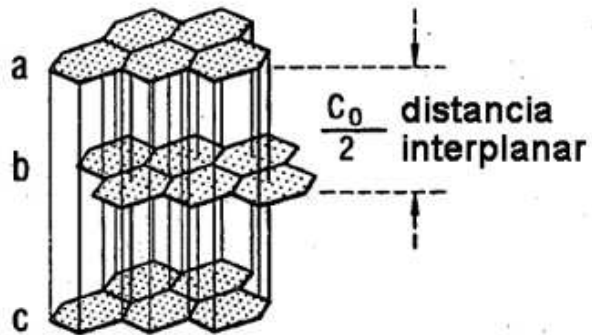


FIG. 1

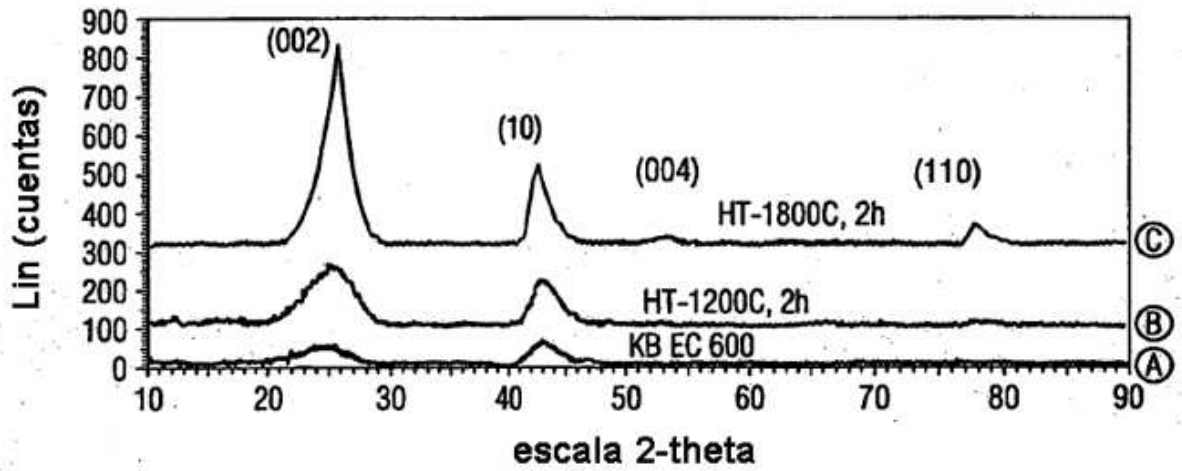


FIG. 2

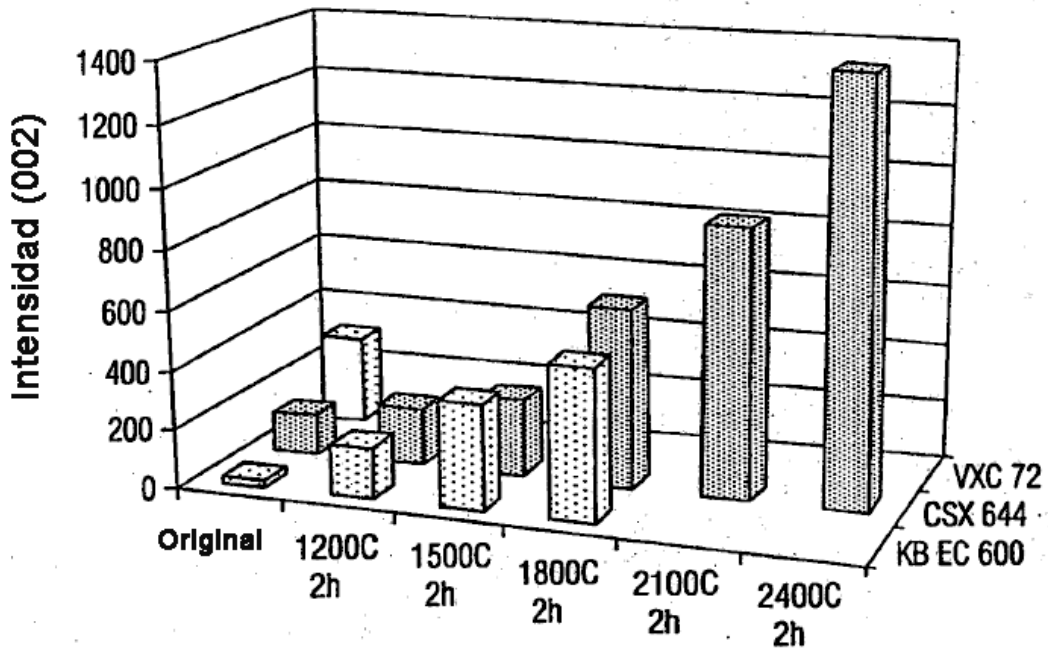


FIG. 3

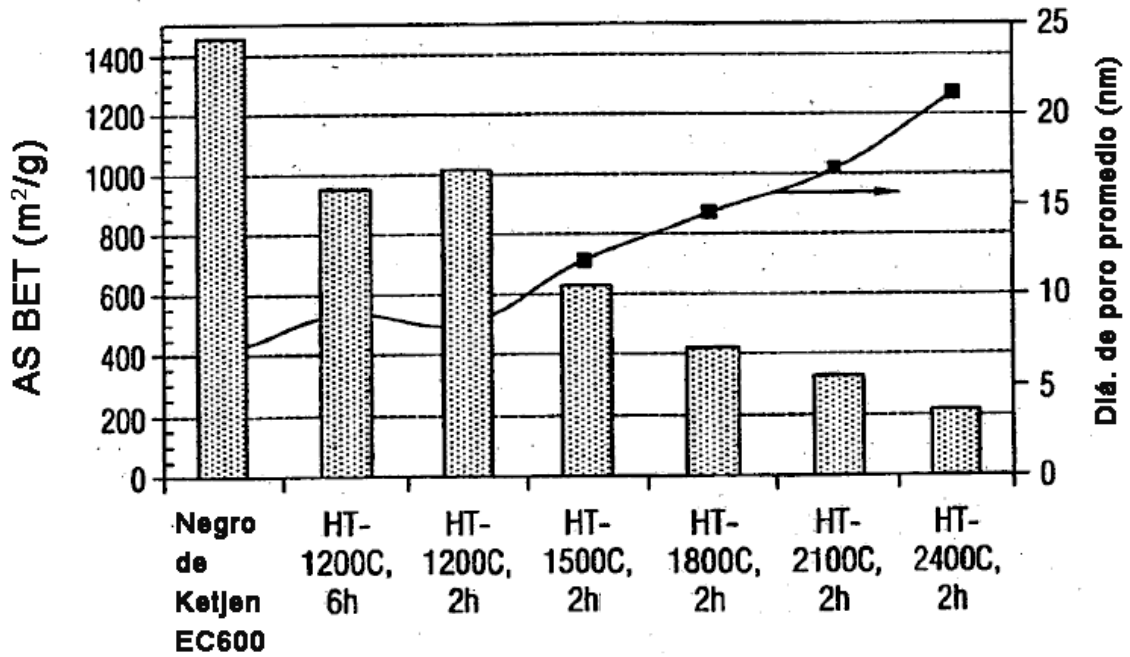


FIG. 4

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

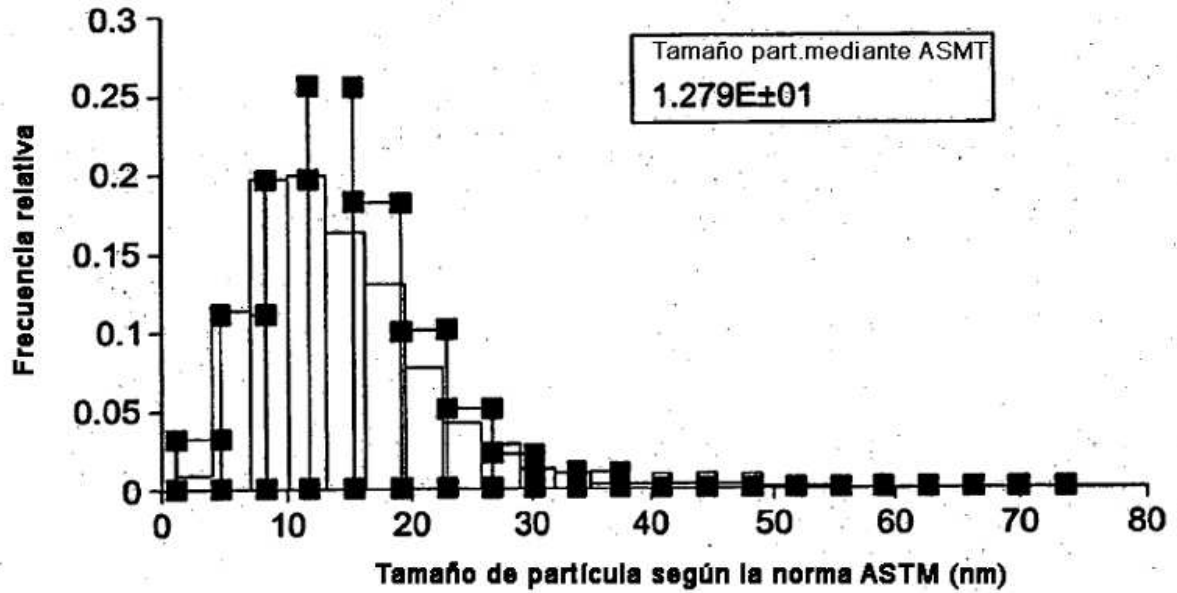


FIG. 5

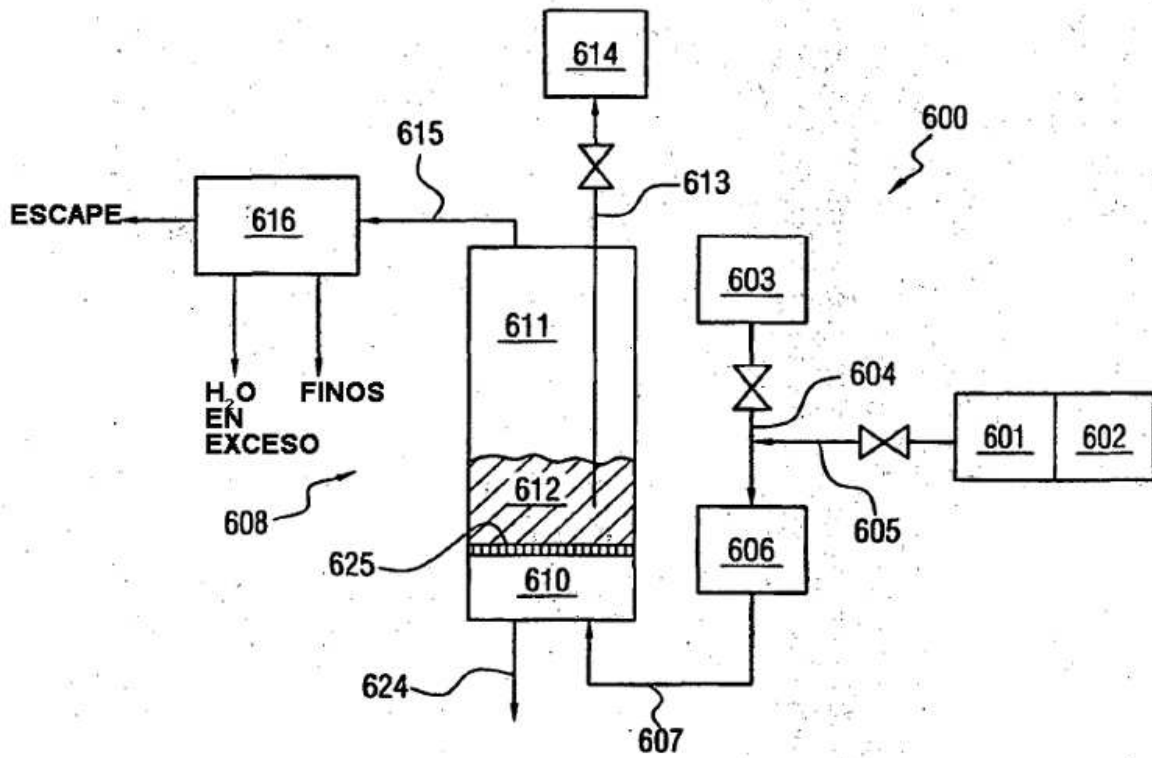


FIG. 6



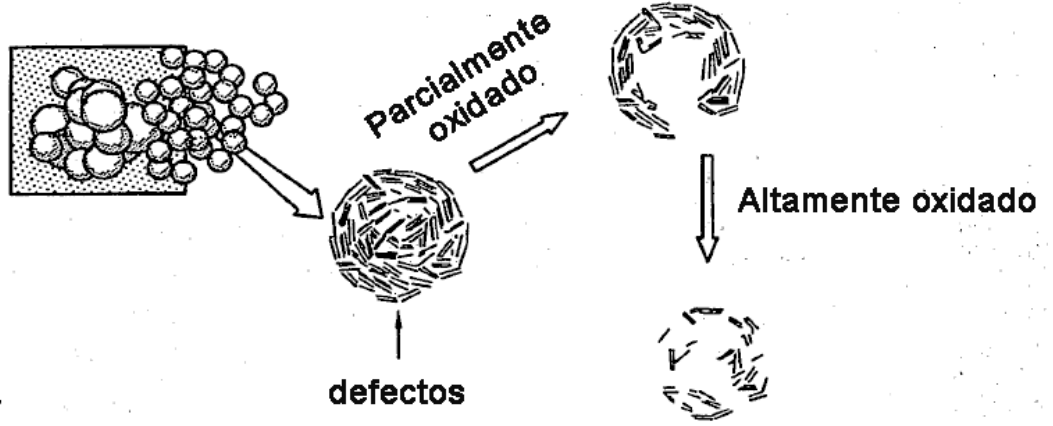


FIG. 7

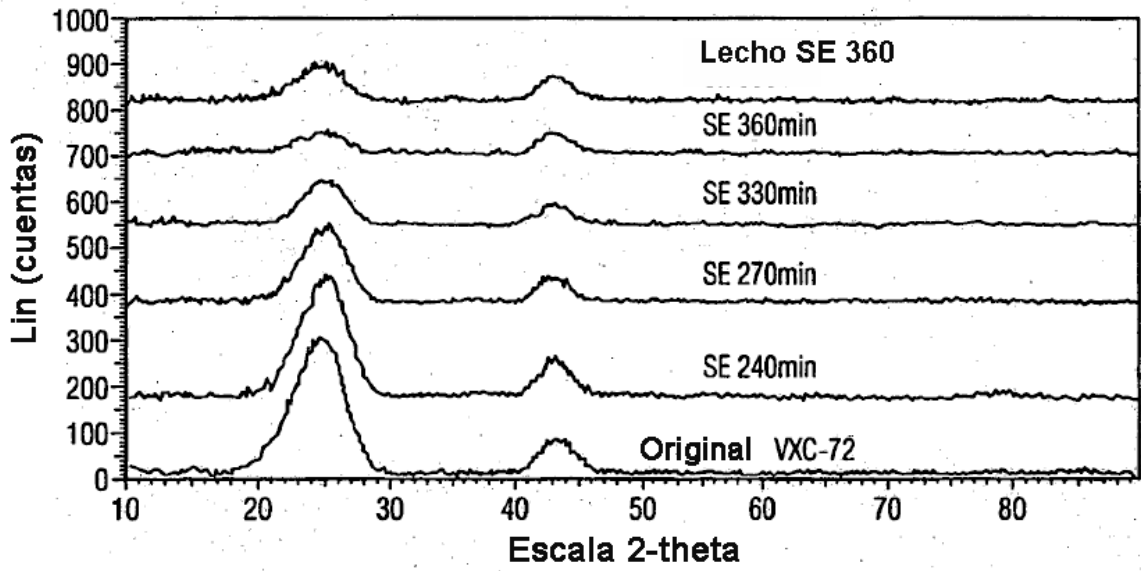
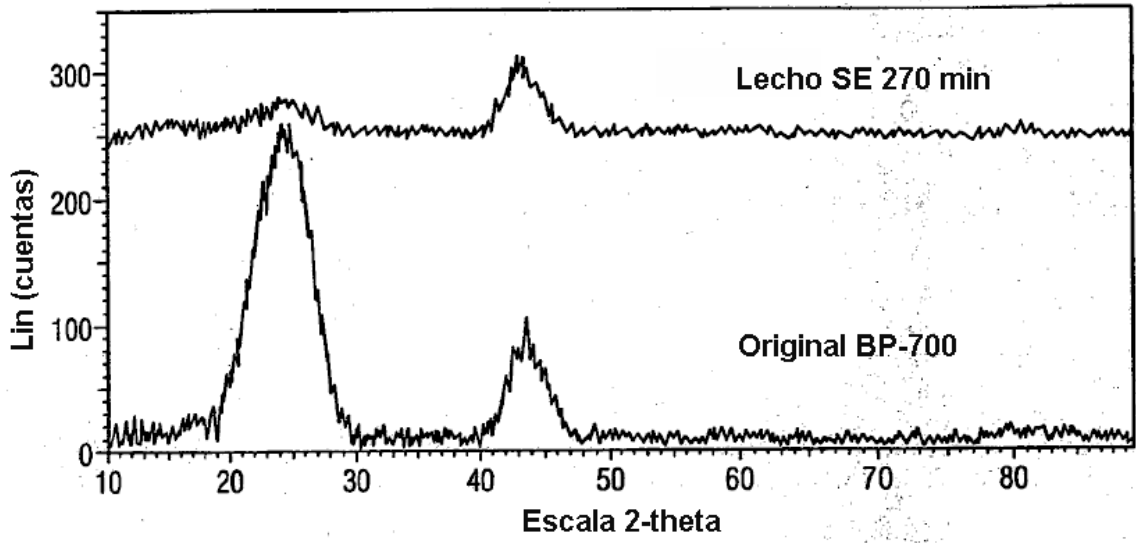
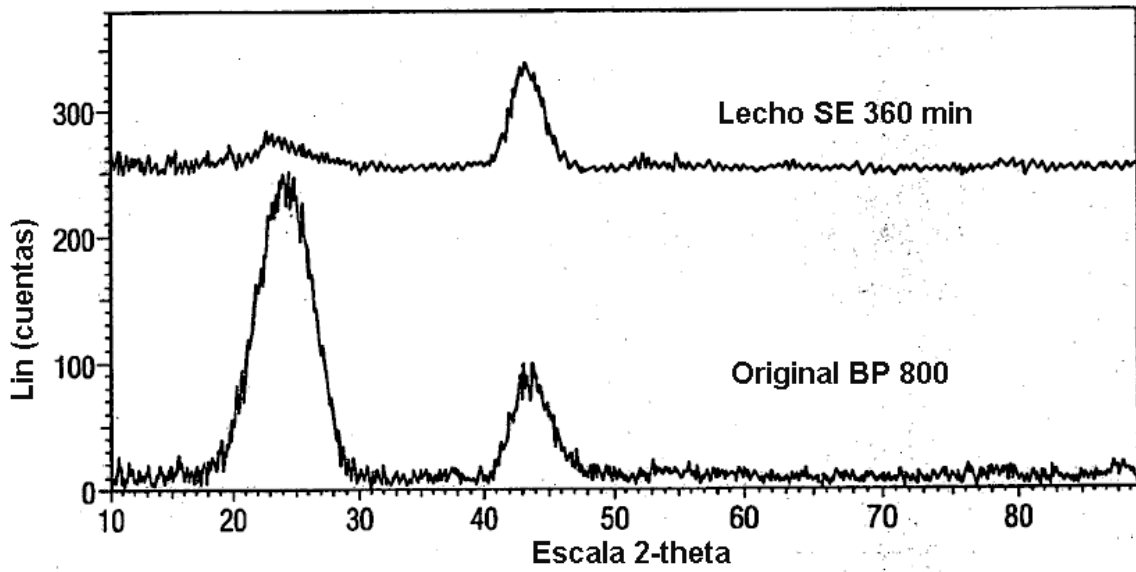


FIG. 8A



**FIG. 8B**



**FIG. 8C**

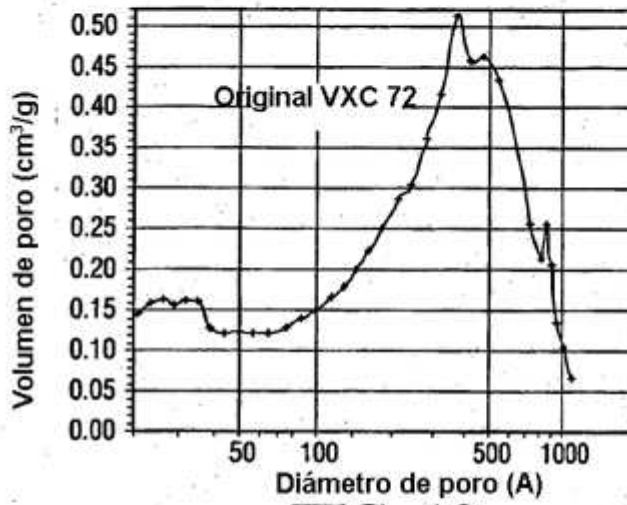
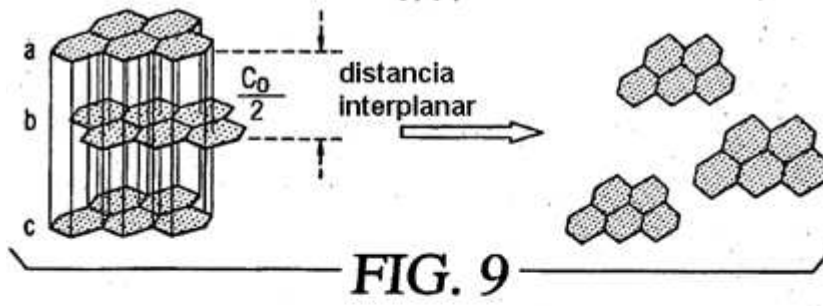


FIG. 10

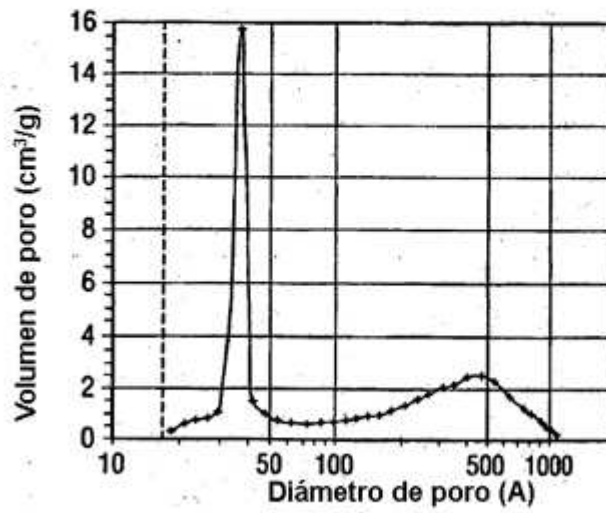


FIG. 11

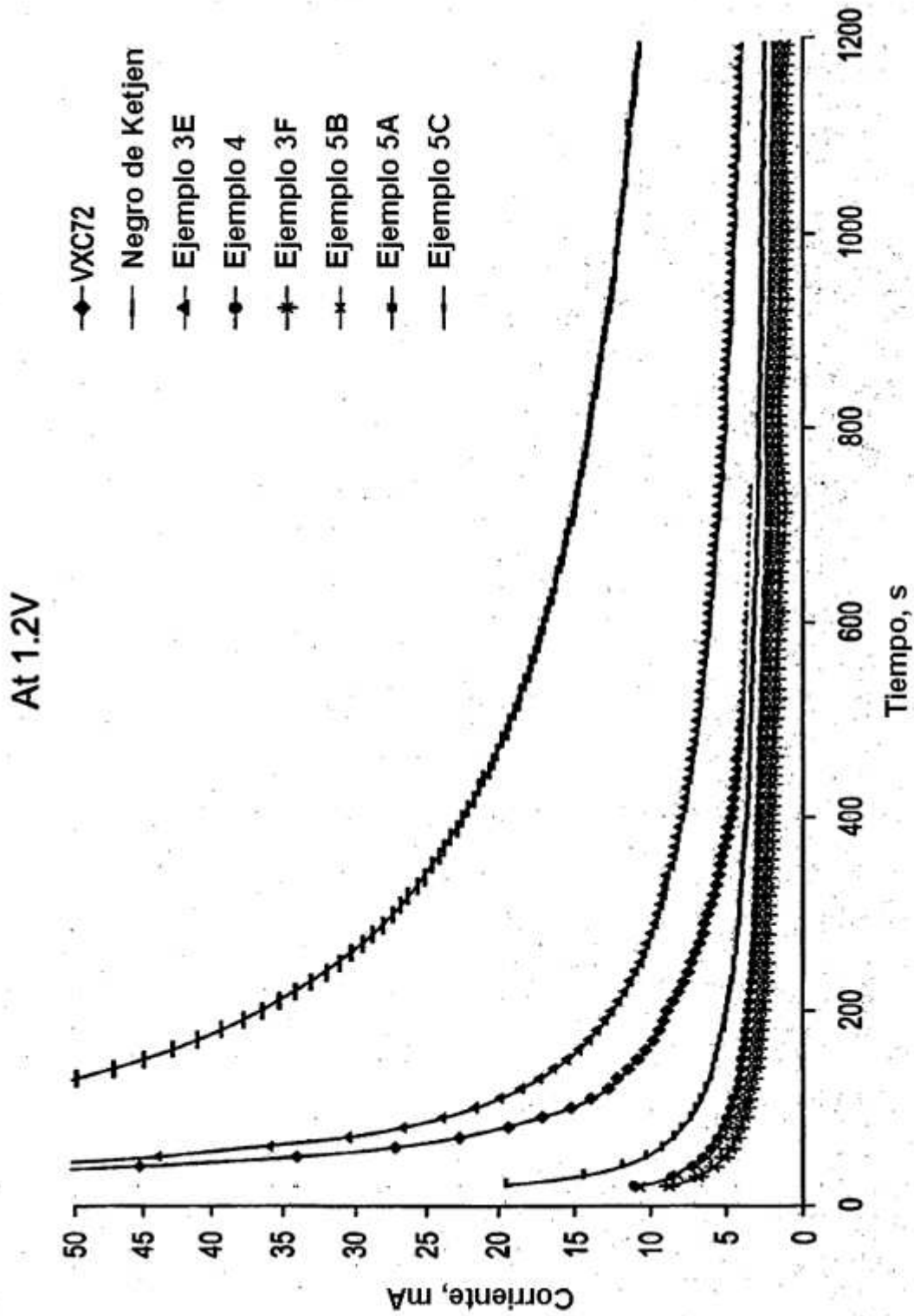


FIG. 12

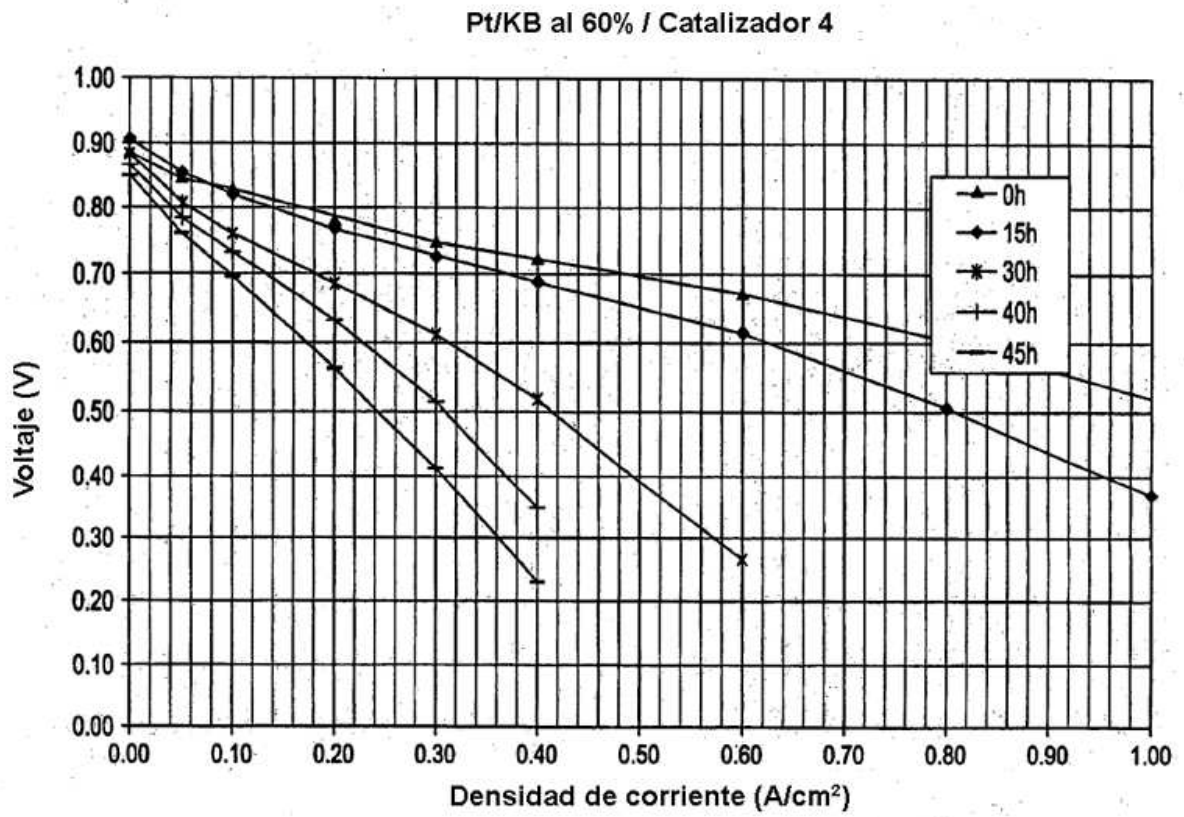


FIG. 13A

Pt/KB al 60% / Catalizador 1

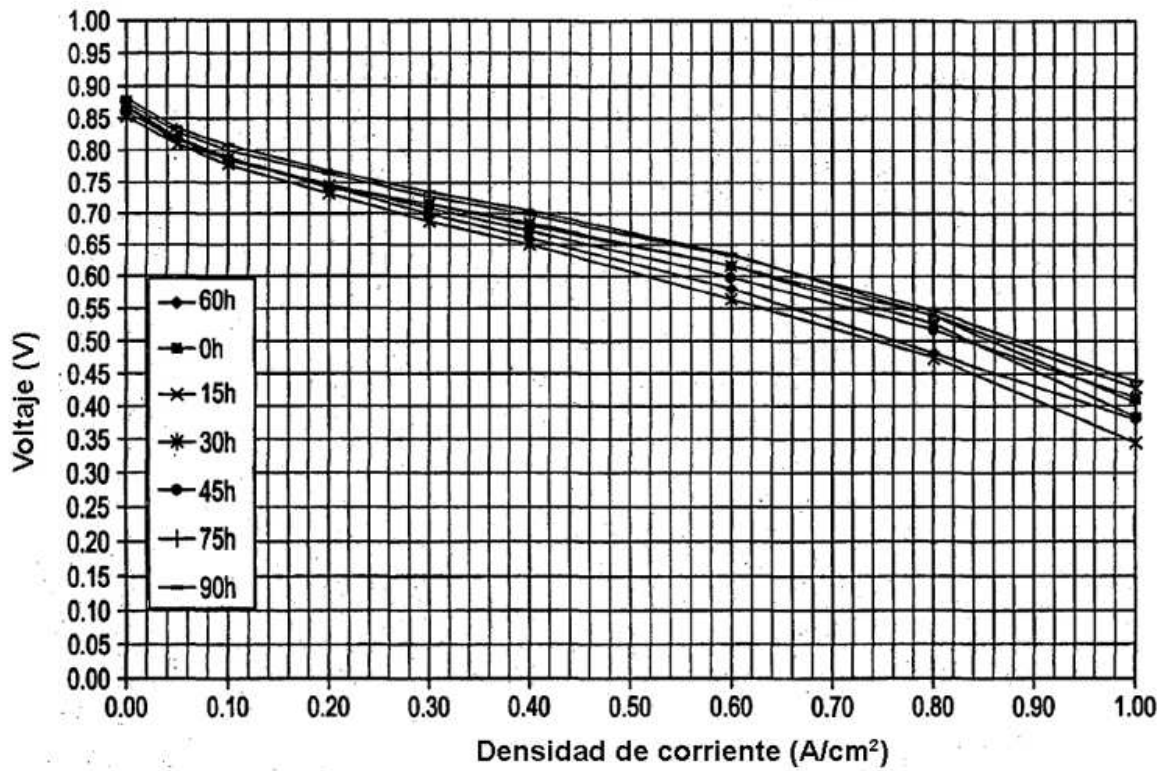


FIG. 13B

PtCo al 60% / Catalizador 3

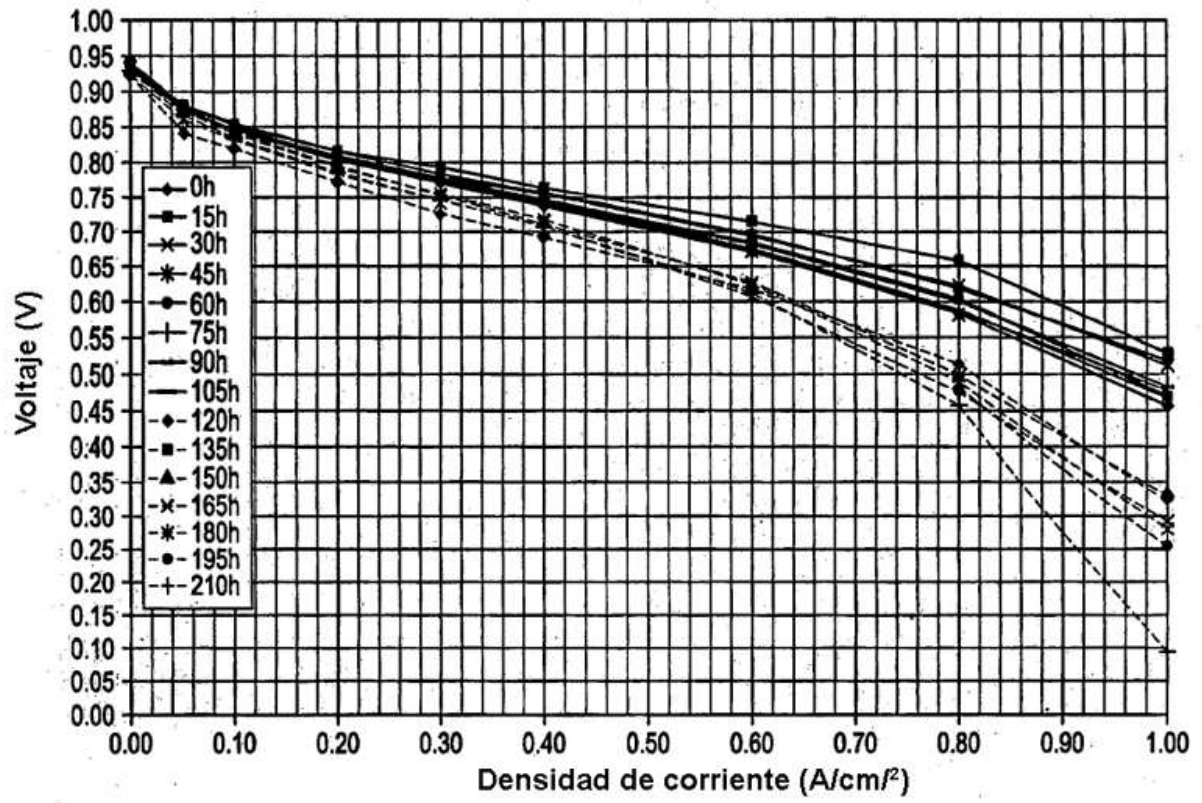


FIG. 13C