

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 849**

21 Número de solicitud: 201731106

51 Int. Cl.:

C07F 15/02	(2006.01)	B82Y 40/00	(2011.01)
C01B 39/02	(2006.01)		
C01B 39/52	(2006.01)		
B01J 20/20	(2006.01)		
B01J 20/30	(2006.01)		
B01J 29/072	(2006.01)		
B01J 23/745	(2006.01)		
B82Y 30/00	(2011.01)		

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

12.09.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

12.03.2019

71 Solicitantes:

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA (100.0%)
Avda. Blasco Ibañez, 13
46010 Valencia ES

72 Inventor/es:

MINGUEZ ESPALLARGAS, Guillermo;
LOPEZ CABRELLES, Javier;
ROMERO PASCUAL, Jorge y
CORONADO MIRALLES, Eugenio

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

54 Título: **Marco imidazolato zeolítico de hierro, proceso para su obtención y nanocomposite derivado del mismo**

57 Resumen:

La presente invención pertenece al campo de los electrocatalizadores, más concretamente al de electrocatalizadores derivados de marcos metal-orgánico. En particular, la presente invención se refiere a un marco imidazolato zeolítico de hierro, al proceso para su obtención y a un nanocomposite de carbono gráfico y nanopartículas de hierro, así como al proceso de obtención de dicho nanocomposite a partir del marco imidazolato zeolítico de hierro. Además, la presente invención se refiere al uso del nanocomposite como catalizador.

ES 2 703 849 A1

DESCRIPCIÓN

Marco imidazolato zeolítico de hierro, proceso para su obtención y nanocomposite derivado del mismo

5 Campo de la invención

La presente invención pertenece al campo de los electrocatalizadores, más concretamente al de electrocatalizadores derivados de marcos metal-orgánico. En particular, la presente invención se refiere a un marco imidazolato zeolítico de hierro, al proceso para su obtención y a un nanocomposite de carbono grafitico y nanopartículas de hierro, así como al proceso de obtención de dicho nanocomposite a partir del marco imidazolato zeolítico de hierro, Además, la presente invención se refiere al uso del nanocomposite como catalizador.

Antecedentes

La electroquímica del oxígeno implica reacciones de reducción (ORR) y evolución (OER) de oxígeno, que son las dos reacciones más importantes para las tecnologías electroquímicas de almacenamiento y conversión de energía, incluidas las pilas de combustible, las baterías de metal y la electrólisis del agua. Para estas aplicaciones electroquímicas se necesitan electrocatalizadores altamente activos y estables para la ORR y la OER. Los metales nobles son normalmente buenos electrocatalizadores para estas aplicaciones. Por ejemplo, los nanocompuestos basados en platino son los electrocatalizadores comerciales más eficaces para la ORR, mientras que los nanocompuestos preciosos basados en rutenio e iridio se usan comúnmente en el proceso OER. Sin embargo, la baja estabilidad, la escasez y el alto coste de estos electrocatalizadores de oxígeno a base de metales nobles impiden su implementación a gran escala. Por lo tanto, es urgente desarrollar alternativas altamente eficaces y duraderas con bajo coste, idealmente con la capacidad bifuncional para la ORR y OER.

En la última década, se ha encontrado que una amplia gama de materiales alternativos, incluyendo nanocarbons, óxidos metálicos, carburos/nitruros y composites de los mismos, son electroactivos para los procesos electroquímicos de oxígeno. Entre ellos, los nanocarbons han demostrado una actividad catalítica prometedora y también estabilidad. Además, las propiedades catalíticas podrían ser mejoradas por la introducción de heteroátomos, incluyendo nitrógeno, azufre, boro, etc. En particular, se

han descrito varios nanocarbuos grafiticos dopados con nitrógeno, incluidos los nanotubos de carbono (CNT), el grafeno, los carbonos mesoporosos y sus nanocompuestos, como posibles alternativas a los catalizadores de platino. Se cree que el rendimiento mejorado está relacionado con la estructura electrónica modificada y los defectos de carbono inducidos por los heteroátomos. Sin embargo, en pocos casos se ha encontrado hasta ahora una excelente actividad y durabilidad comparable a la de los catalizadores de platino/carbono.

Recientemente, los marcos metal-orgánico han surgido como una nueva plataforma para la síntesis de nuevos compuestos de nanocarbono. Como subclase de marcos metal-orgánico, los marcos imidazolato zeolíticos, conocidos como ZIFs por su nombre en inglés “zeolitic imidazolate frameworks”, son excelentes precursores para electrocatalizadores de nanocarbono en vista de la existencia de abundantes especies de carbono y nitrógeno. Sin embargo, los nanocomposites derivados de marcos metal-orgánico son en su mayoría microporosos y de pobre grado grafitico, lo que se consideran desfavorables para el transporte de iones y electrones. Aunque un número de nanocarbons derivados de marcos metal-orgánico han sido investigados como electrocatalizadores, la mayoría de ellos exhiben una actividad electroquímica insatisfactoria.

Los ZIFs son un tipo de marco metal-orgánico que topológicamente tiene la misma morfología que las zeolitas. Las zeolitas son minerales aluminosilicatos porosos que se encuentran en la naturaleza pero que también se producen industrialmente a gran escala debido a su interés comercial como adsorbentes y catalizadores.

Los ZIFs están compuestos de iones de metales de transición coordinados tetraédricamente y conectados mediante ligandos imidazolato. Se dice que los ZIFs tienen topologías tipo zeolita puesto que el ángulo metal-imidazol-metal es similar al ángulo Si-O-Si de 145° en las zeolitas. Los ZIFs se preparan normalmente por técnicas solvotermales o hidrotérmales, donde los cristales crecen lentamente al calentar una solución de una sal de metal hidratada, un imidazolato, un solvente y una base.

US8314245 B2 describe distintos ZIFs de zinc obtenidos calentando una solución de nitrato de zinc tetrahidratado e imidazol o un derivado de imidazol en un disolvente a temperaturas entre 85 y 150 °C durante entre 48 y 96 horas.

Bao Yu Xia et al. describen el denominado ZIF-67 de cobalto, obtenido a partir de una solución de nitrato de cobalto hexahidratado y 2-metilimidazol en una mezcla 1:1 de

metanol:etanol (Nature Energy, 2016, 1, 15006). Bao Yu Xia et al. también describen el uso de este ZIF-67 como precursor de un electrocatalizador basado en estructuras de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

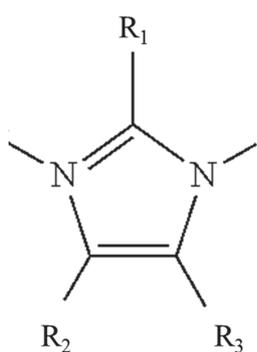
5 Sigue existiendo la necesidad de encontrar nuevos electrocatalizadores de mayor eficiencia que puedan equipararse a los costosos catalizadores de platino.

Descripción de la invención

La presente invención proporciona un nuevo nanocomposite de carbono y hierro con excelente comportamiento electrocatalítico. Los inventores de la presente invención han obtenido un electrocatalizador a partir de un marco zeolítico de hierro no descrito hasta la
10 fecha. Los inventores han encontrado, además, un proceso ventajoso para obtener dicho marco zeolítico de hierro, precursor del nanocomposite con excelente actividad electrocatalítica. Dicho proceso ventajoso es más limpio y cuidadoso con el medio ambiente, ya que no emplea disolventes y por tanto no genera residuos.

Además, el proceso para obtener el nanocomposite de la presente invención a partir del
15 marco zeolítico de la presente invención es rápido y económico, ya que se lleva a cabo a temperaturas menos altas y en tiempos más cortos que otros procesos del estado de la técnica.

Por tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un marco zeolítico que comprende la estructura general A-B-A donde A es hierro y B es un compuesto de
20 fórmula I



(I)

donde R₁, R₂ y R₃ son independientemente hidrógeno, C₁₋₄ alquilo, halo, ciano o nitro,

donde cuando R_2 y R_3 son C_{1-4} alquilo, R_2 y R_3 pueden estar unidos para formar un ciclo de 3 a 7 carbonos.

En una realización preferida, el marco zeolítico del primer aspecto está aislado. Preferiblemente, el marco zeolítico del primer aspecto de la presente invención tiene una
5 pureza de al menos 80 %, preferiblemente de al menos 85 %, más preferiblemente de al menos 90 % y aún más preferiblemente de al menos 95 %. Preferiblemente, el marco zeolítico del primer aspecto está aislado y tiene una pureza de al menos 99 %. Preferiblemente, el marco zeolítico del primer aspecto está aislado y tiene una pureza del 100 %.

10 En una realización preferida del primer aspecto de la presente invención, el compuesto de fórmula I es imidazolato o 2-metilimidazolato. Más preferiblemente, el compuesto de fórmula I es 2-metilimidazolato.

En una realización preferida, el marco zeolítico del primer aspecto tiene topología zeolítica SOD. En una realización preferida, el marco zeolítico del primer aspecto tiene la
15 estructura cristalográfica del ZIF-8.

En una realización preferida del primer aspecto, el marco zeolítico está aislado, tiene una pureza de al menos 95 %, comprende la estructura general A-B-A donde A es hierro y B es 2-metilimidazol, tiene topología zeolítica SOD y la estructura cristalográfica del ZIF-8.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para la obtención
20 del marco zeolítico del primer aspecto, que comprende las siguientes etapas:

a. mezclar ferroceno y un compuesto de fórmula I como se describe en el primer aspecto, preferiblemente 2-metilimidazol, en presencia de un ligando plantilla,

b. calentar la mezcla sellada de la etapa (a) hasta alcanzar una temperatura de entre 80 y 250 °C durante un tiempo de al menos 12 horas, preferiblemente durante al menos 24
25 horas.

Tal y como se emplea aquí, el término "ligando plantilla" se refiere a un compuesto que no se incorpora en la estructura del marco zeolítico y que influye en la cinética de reacción entre el ferroceno y el compuesto de fórmula I, que es preferiblemente 2-metilimidazol. En una realización preferida del método del segundo aspecto, el ligando
30 plantilla es sólido a temperatura ambiente (25 °C). Preferiblemente, el ligando plantilla es un heterociclo aromático. Más preferiblemente, el ligando plantilla es un heterociclo

aromático donde el heteroátomo es nitrógeno. Aún más preferiblemente, el ligando plantilla es una piridina o un derivado de piridina. Más preferiblemente, el ligando plantilla es una bipyridina o un derivado de bipyridina. En una realización preferida del método del segundo aspecto, el ligando plantilla es 4,4-bipyridina.

- 5 En otra realización preferida del proceso del segundo aspecto, antes de calentar la mezcla de la etapa (a), dicha mezcla se sella en un recipiente bajo vacío. Preferiblemente, el vacío es de al menos 10^{-2} mbar, preferiblemente al menos 10^{-3} mbar. preferiblemente, la mezcla de la etapa (a) se prepara en ausencia de disolvente.

En una realización preferida del proceso del segundo aspecto, la ratio molar 4,4-bipyridina:2-metilimidazol en la mezcla de la etapa (a) es al menos 1.

En otra realización preferida del proceso del segundo aspecto, la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura de entre 110 y 200 °C, preferiblemente la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura de entre 140 y 160 °C.

En otra realización preferida del proceso del segundo aspecto, la etapa (b) tiene una duración de entre 2 y 6 días, preferiblemente, la etapa (b) tiene una duración de entre 3,5 y 4,5 días.

En una realización preferida, el proceso del segundo aspecto de la presente invención comprende las siguientes etapas:

- 20 (a) mezclar ferroceno con 2-metilimidazol en presencia de 4,4-bipyridina, donde la ratio molar 4,4-bipyridina:2-metilimidazol es al menos 1,
(b) sellar la mezcla de la etapa (a) bajo un vacío de al menos 10^{-2} mbar, y
(c) calentar la mezcla sellada de la etapa (b) entre 110 y 200 °C durante entre 2 y 6 días.

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a un nanocomposite que comprende:

- 25 (i) una matriz de carbono grafitico y
(ii) entre 0,1 y 3 % en peso, preferiblemente entre 0,3 y 2 % en peso, más preferiblemente entre 0,7 y 0,9 % en peso de nanopartículas de hierro con respecto al peso total del nanocomposite,

donde dichas nanopartículas de hierro tienen un diámetro de entre 1 y 60 nm, preferiblemente de entre 5 y 45 nm, más preferiblemente de entre 10 y 30 nm,

donde dicho nanocomposite comprende:

5 entre 70 y 95 % en peso, preferiblemente 80 y 94 % en peso, más preferiblemente entre 90 y 92 % en peso de carbono

entre 3 y 20 % en peso, preferiblemente entre 5 y 15 % en peso, más preferiblemente entre 7 y 9 % en peso de oxígeno, y

entre 0,2 y 5 % en peso, preferiblemente entre 0,5 y 3 % en peso, más preferiblemente entre 0,8 y 1,2 % en peso de nitrógeno,

10 con respecto al peso total del nanocomposite, y

donde dicho nanocomposite tiene una densidad de corriente en la reacción de evolución de oxígeno (OER) superior a 200 mA/cm² en KOH 1M, preferiblemente superior a 230 mA/cm² en KOH 1M, más preferiblemente superior a 300 mA/cm² en KOH 1M.

15 Preferiblemente, el nanocomposite del tercer aspecto tiene una densidad de corriente en la reacción de evolución de hidrógeno (HER) inferior a -300 mA/cm² en KOH 1M, preferiblemente inferior a -430 mA/cm² en KOH 1M, más preferiblemente inferior a -500 mA/cm² en KOH 1M.

La densidad de corriente del nanocomposite de la presente invención se analizó en la reacción HER a -0,75 V vs RHE y en la reacción OER a 1,8 V vs RHE.

20 La densidad de corriente de un nanocomposite puede calcularse en la reacción HER o en la reacción OER, y en distintos medios, de forma que la densidad de corriente para un mismo nanocomposite para una misma reacción no es la misma según el medio en el que se calcule. Cuando la densidad de corriente en la reacción OER se calcula en KOH 0,1 M, el nanocomposite del tercer aspecto de la presente invención tiene una densidad
25 de corriente superior a 50 mA/cm², preferiblemente superior a 100 mA/cm², más preferiblemente superior a 180 mA/cm². Cuando la densidad de corriente en la reacción HER se calcula en KOH 0,1 M, el nanocomposite del tercer aspecto de la presente invención tiene una densidad de corriente inferior a -100 mA/cm², preferiblemente tiene una densidad de corriente inferior a -140 mA/cm², más preferiblemente tiene una
30 densidad de corriente inferior a -200 mA/cm². Cuando la densidad de corriente en la

reacción HER se calcula en H_2SO_4 1 M, el nanocomposite del tercer aspecto de la presente invención tiene una densidad de corriente inferior a -100 mA/cm^2 , preferiblemente tiene una densidad de corriente inferior a -200 mA/cm^2 , más preferiblemente tiene una densidad de corriente inferior a -250 mA/cm^2 . Cuando la
5 densidad de corriente en la reacción HER se calcula en H_2SO_4 0,5 M, el nanocomposite del tercer aspecto de la presente invención tiene una densidad de corriente inferior a -100 mA/cm^2 , preferiblemente tiene una densidad de corriente inferior a -140 mA/cm^2 , más preferiblemente tiene una densidad de corriente inferior a -200 mA/cm^2 . Cuando la densidad de corriente en la reacción HER se calcula en un tampón a pH 7, el
10 nanocomposite del tercer aspecto de la presente invención tiene una densidad de corriente inferior a -20 mA/cm^2 , preferiblemente tiene una densidad de corriente inferior a -25 mA/cm^2 , más preferiblemente tiene una densidad de corriente inferior a -40 mA/cm^2 .

En una realización preferida, el nanocomposite del tercer aspecto de la presente invención tiene un inicio de reacción de evolución de hidrógeno (HER) de más de $-0,5 \text{ V}$
15 (vs RHE en KOH 1M) o más de $-0,42 \text{ V}$ (vs RHE en KOH 0,1 M) o más de $-0,62 \text{ V}$ (vs RHE en H_2SO_4 1 M) o más de $-0,75 \text{ V}$ (vs RHE en H_2SO_4 0,5 M) o más de $-0,85 \text{ V}$ (vs RHE en disolución tampón pH 7). En una realización más preferida, el nanocomposite del tercer aspecto de la presente invención tiene un inicio de reacción de evolución de hidrógeno (HER) de más de $-0,45 \text{ V}$ (vs RHE en KOH 1M) o más de $-0,35 \text{ V}$ (vs RHE en
20 KOH 0,1 M) o más de $-0,57 \text{ V}$ (vs RHE en H_2SO_4 1 M) o más de $-0,70 \text{ V}$ (vs RHE en H_2SO_4 0,5 M) o más de $-0,80 \text{ V}$ (vs RHE en disolución tampón pH 7). En una realización aún más preferida, el nanocomposite del tercer aspecto de la presente invención tiene un inicio de reacción de evolución de hidrógeno (HER) de más de $-0,40 \text{ V}$ (vs RHE en KOH 1M) o más de $-0,32 \text{ V}$ (vs RHE en KOH 0,1 M) o más de $-0,53 \text{ V}$ (vs RHE en H_2SO_4 1 M)
25 o más de $-0,67 \text{ V}$ (vs RHE en H_2SO_4 0,5 M) o más de $-0,78 \text{ V}$ (vs RHE en disolución tampón pH 7).

En una realización preferida, el nanocomposite del tercer aspecto de la presente invención tiene un inicio de reacción de evolución de oxígeno (OER) de menos de $1,75 \text{ V}$ (vs RHE en KOH 1M o KOH 0,1 M). Preferiblemente, el nanocomposite del tercer aspecto
30 de la presente invención tiene un inicio de reacción de evolución de oxígeno (OER) de menos de $1,70 \text{ V}$ (vs RHE en KOH 1M o KOH 0,1 M). Más preferiblemente, el nanocomposite del tercer aspecto de la presente invención tiene un inicio de reacción de evolución de oxígeno (OER) de menos de $1,65 \text{ V}$ (vs RHE en KOH 1M o KOH 0,1 M).

En una realización preferida, el nanocomposite del tercer aspecto de la presente invención tiene una pendiente de Tafel de menos de 57 mV por década (en KOH 1M) o de menos de 68 mV por década (en KOH 0,1M). Preferiblemente, el nanocomposite del tercer aspecto de la presente invención tiene una pendiente de Tafel de menos de 47 mV por década (en KOH 1M) o de menos de 58 mV por década (en KOH 0,1M). Más preferiblemente, el nanocomposite del tercer aspecto de la presente invención tiene una pendiente de Tafel de menos de 40 mV por década (en KOH 1M) o de menos de 50 mV por década (en KOH 0,1M).

En una realización preferida, el nanocomposite del tercer aspecto de la presente invención tiene un tamaño de poro de 0,5 a 15 nm, preferiblemente de 1 a 10 nm, más preferiblemente de 3 a 5 nm, calculado mediante ensayos de adsorción.

En una realización preferida, el nanocomposite del tercer aspecto de la presente invención tiene un volumen de poro de 0,1 a 2 cm³ g⁻¹, preferiblemente de 0,5 a 1,5 cm³ g⁻¹, más preferiblemente de 0,9 a 1,1 cm³ g⁻¹, calculado mediante ensayos de adsorción.

En una realización preferida, el nanocomposite del tercer aspecto de la presente invención tiene un volumen de microporo de 0,01 a 1 cm³ g⁻¹, preferiblemente de 0,05 a 0,5 cm³ g⁻¹, más preferiblemente de 0,09 a 0,11 cm³ g⁻¹, calculado mediante ensayos de adsorción.

En una realización preferida, el nanocomposite del tercer aspecto de la presente invención tiene un área BET superior a 100 m²/g, preferiblemente superior a 200 m²/g, más preferiblemente superior a 400 m²/g, calculada mediante ensayos de adsorción. En otra realización preferida, el nanocomposite del tercer aspecto de la presente invención tiene un área BET de 100 a 1.200 m²/g, preferiblemente de 200 a 800 m²/g, más preferiblemente de 400 a 600 m²/g, calculada mediante ensayos de adsorción.

En una realización preferida, el nanocomposite el tercer aspecto comprende una matriz de carbono grafitico y entre 0,3 y 2 % en peso de nanopartículas de hierro con respecto al peso total del nanocomposite, donde dichas nanopartículas de hierro tienen un diámetro de entre 5 y 45 nm, donde dicho nanocomposite comprende entre 80 y 94 % en peso de carbono, entre 5 y 15 % en peso de oxígeno, y entre 0,5 y 3 % en peso de nitrógeno, con respecto al peso total del nanocomposite, donde dicho nanocomposite tiene una densidad de corriente en la reacción de evolución de hidrógeno (HER) inferior a -430 mA/cm² en KOH 1M y una densidad de corriente en la reacción OER superior a 230

mA/cm^2 en KOH 1M, y donde dicho nanocomposite tiene un área BET superior a $200 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de microporo de $0,05$ a $0,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere a un proceso para la obtención de un nanocomposite según el tercer aspecto, que comprende las siguientes etapas:

- 5 a. obtener de un marco zeolítico que comprende la estructura general A-B-A donde A es hierro y B es un compuesto de fórmula I según el primer aspecto, mediante un proceso según el segundo aspecto, y
- b. calcinar el marco zeolítico obtenido en la etapa (a) a una temperatura de entre 500 y $900 \text{ }^\circ\text{C}$, preferiblemente entre 600 y $800 \text{ }^\circ\text{C}$, más preferiblemente entre 680 y $720 \text{ }^\circ\text{C}$
- 10 durante un tiempo de al menos 1 hora, preferiblemente durante al menos 2 horas, más preferiblemente durante al menos 3 horas.

En una realización preferida del proceso del cuarto aspecto, en la etapa (b) se calcina el marco zeolítico obtenido en la etapa (a) a una temperatura de entre 500 y $900 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un tiempo de entre 2 y 5 horas, preferiblemente durante entre 3 y 4 horas.

- 15 En una realización preferida del proceso del cuarto aspecto, antes de la etapa (b) se introduce el marco zeolítico de la etapa (a) en un disolvente y se crea una atmósfera inerte, preferiblemente con nitrógeno. Preferiblemente, el disolvente es acetonitrilo.

En un quinto aspecto, la presente invención se refiere al nanocomposite obtenido por el proceso según el cuarto aspecto de la invención.

- 20 En un sexto aspecto, la presente invención se refiere al uso del nanocomposite según el tercer o el quinto aspecto, como catalizador. Preferiblemente, el nanocomposite de la presente invención se usa como catalizador en pilas de combustible de membranas de intercambio de protones o PEMFC, del inglés "proton exchange membrane fuel cells".

Descripción de las figuras

- 25 **Figura 1.** A y B. Fotografías realizadas mediante microscopio electrónico de barrido de los cristales del marco zeolítico imidazolato de hierro de la presente invención. C. Fotografía realizada mediante microscopio óptico de los cristales del marco zeolítico imidazolato de hierro de la presente invención. La barra de escala es de 300 micras en A y de 500 micras en B.

Figura 2. A. Entorno de coordinación tetraédrico de los átomos de hierro (II) en la estructura del marco zeolítico imidazolato de hierro de la presente invención. B. Representación de un poro y canal perteneciente a la estructura del marco zeolítico imidazolato de hierro de la presente invención donde los átomos de hierro se han representado en forma de tetraedros, los carbonos y nitrógenos se representan en forma de puntos y la esfera representa la cavidad vacía o poro del material. C. Representación de la estructura tipo SOD de zeolitas. D. Difractograma de rayos X del marco zeolítico imidazolato de hierro de la presente invención (línea de picos) y diferencia $[(I_{\text{obs}} - I_{\text{cald}})]$ (línea inferior) del refinamiento Pawley (rango de 2θ : 4.0 – 40.0 °).

10 **Figura 3.** A. Representación gráfica del producto de la susceptibilidad magnética por la temperatura frente a la temperatura. B. Representación gráfica de la magnetización frente al campo a 2K. La línea punteada muestra la función de Brillouin para un sistema $S = 2$ sin interacciones magnéticas.

Figura 4. Difractograma de rayos X del nanocomposite de la presente invención.

15 **Figura 5.** Fotografías realizadas mediante microscopio electrónico de transmisión de alta resolución del nanocomposite de la presente invención. La barra de escala tiene una longitud de 20 nm, 2 nm, 10 nm y 10 nm en las fotografías A a D, respectivamente.

Figura 6. Fotografías del nanocomposite de la presente invención realizadas mediante microscopio electrónico de barrido.

20 **Figura 7.** Señal de espectroscopía de rayos X (XPS) del hierro en el nanocomposite de la presente invención.

Figura 8. Señal de XPS del nitrógeno en el nanocomposite de la presente invención.

Figura 9. Señal de XPS del carbono en el nanocomposite de la presente invención.

Figura 10. Isotherma de N_2 del nanocomposite de la presente invención.

25 **Figura 11.** Isotherma de CO_2 del nanocomposite de la presente invención.

Figura 12. Distribución de poro del nanocomposite de la presente invención.

Figura 13. Reacción de evolución de oxígeno (OER) del nanocomposite de la presente invención (negro) y de la espuma de níquel (gris) en KOH 0,1 M.

Figura 14. OER del nanocomposite de la presente invención (negro) y de la espuma de níquel (gris) en KOH 1 M.

Figura 15. Reacción de evolución de hidrógeno (HER) del nanocomposite de la presente invención (negro) y de la espuma de níquel (gris) en KOH 0,1 M.

5 **Figura 16.** HER del nanocomposite de la presente invención (negro) y de la espuma de níquel (gris) en KOH 1 M.

Figura 17. HER del nanocomposite de la presente invención (negro) y del fieltro de carbón (gris) en H₂SO₄ 0,5 M.

10 **Figura 18.** HER del nanocomposite de la presente invención (negro) y del fieltro de carbón (gris) en H₂SO₄ 1 M.

Figura 19. Pendientes de Tafel del nanocomposite de la presente invención en los dos medios básicos.

Figura 20. Estabilidad galvanostática del nanocomposite de la presente invención en KOH 0,1 M.

15 **Figura 21.** Estabilidad galvanostática del nanocomposite de la presente invención en KOH 1 M.

Figura 22. Estabilidad potencioestática del nanocomposite de la presente invención en KOH 1 M.

Ejemplos

20 Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención y demuestran las propiedades ventajosas de los nanocomposites de la presente invención, así como del método de la presente invención.

Ejemplo 1: síntesis del ZIF de hierro:

25 Para la síntesis de ZIF de hierro se usa ferroceno (30 mg, 0,16 mmol), 4,4-bipiridina (50 mg, 0,32 mmol) y 2-metilimidazol (20 mg, 0,24 mmol). Estos tres sólidos se mezclan y sellan bajo vacío en un tubo. La mezcla se calienta a 150 °C durante 4 días para obtener cristales amarillos aptos para difracción de rayos X en monocristal (figura 1). El producto obtenido se deja enfriar, y se abre el tubo. Los cristales se limpian eliminando los reactivos que no han reaccionado con acetonitrilo y benceno. La pureza del sólido final se

determina mediante difracción de rayos X de polvo. Todos los reactivos están disponibles comercialmente y se han utilizado sin más purificación.

Ejemplo 2: análisis del ZIF de hierro mediante difracción de rayos X de polvo.

Los estudios cristalográficos a 120 K revelan que los cristales amarillos son
5 isoestructurales con el ZIF-8 ($a = 17,1794 \text{ \AA}$), con el grupo espacial I-43m. Los centros metálicos, Fe(II), se encuentran en un entorno de coordinación tetraédrico, conectados por puentes N-C-N creados por los ligandos 2-metilimidazol, como puede verse en la figura 2. Las distancias Fe-N son $2,032 \text{ \AA}$ y las distancias Fe-Fe son $6,069 \text{ \AA}$. El refinamiento Pawley del difractograma de rayos X de polvo (PXRD) obtenido muestra una
10 única fase cristalina, ya que se obtiene un factor Rwp (del inglés “weighted powder profile R-factor”) de 0,01462. Este Rwp indica que el error del perfil del difractograma es muy bajo (1.46 %), lo que implica que solamente hay una fase: el ZIF de hierro. Además, se obtiene un GOF (del inglés “goodness of fit”) cercano a 1: de 1,103. En la figura 2D puede apreciarse la intensidad y la anchura de los picos, lo que denota una alta cristalinidad.
15 Con el microscopio electrónico de barrido (SEM) se estudió la morfología de los cristales, obteniendo cristales con caras muy bien definidas, y de un tamaño alrededor de unas 300 micras (figura 1).

Los puentes N-C-N entre los centros de hierro permiten el canje magnético, y el entorno tetraédrico del Fe(II) que otorga un $S = 2$ para cada centro metálico posibilita la aparición
20 de ordenamiento magnético. Como podemos ver en la figura 3, donde se representa el producto de la susceptibilidad magnética (χ_m) con la temperatura (T) frente a la temperatura, $\chi_m T$ disminuye conforme se va enfriando, indicando la presencia de interacciones antiferromagnéticas entre los centros Fe-Fe a través de los puentes imidazolato. La naturaleza antiferromagnética del compuesto es observada también en el
25 gráfico de magnetización, donde se puede ver un valor de saturación mucho menor al esperado para centros de Fe(II) paramagnéticos.

Ejemplo 3: síntesis del nanocomposite.

Para la síntesis del nanocomposite se introdujo el ZIF de hierro en una navecilla con acetonitrilo para evitar el contacto con el oxígeno de la atmósfera. Se creó la atmosfera
30 inerte de nitrógeno y se realizó la rampa, en la cual se calcina a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 3,5 h, con una rampa de subida y bajada de $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Una vez calcinado, el nanocomposite obtenido por la calcinación se lava con una disolución de ácido nítrico 0,5 M durante 6 h para la eliminación del metal sobrante.

Ejemplo 4: caracterización del nanocomposite.

Las medidas de rayos X (XRPD) confirman la presencia de pequeñas trazas de nanopartículas de hierro en el nanocomposite, mostrando los picos característicos del hierro metálico y del carbono grafitico (figura 4).

- 5 Por otra parte, las imágenes del microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) muestran que la estructura del nanocomposite está formada por una matriz grafitizada de carbono, con nanopartículas de hierro de un tamaño aproximado de entre 10 y 30 nm, como se puede observar en la figura 5 A. Dichas nanopartículas que se encuentran en la matriz carbonosa son rodeadas también por capas de grafeno (figura 5
- 10 B). También se pueden observar claramente la formación de nanoestructuras de carbono, como nanocebollas y capas de grafeno ya mencionadas anteriormente (figura 5 C y D).

Las imágenes del Microscopio electrónico de barrido (FESEM) del nanocomposite (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**6) muestran como, tras la calcinación, el nanocomposite pierde la estructura geométrica que se observaba en el

15 ZIF. Además, se puede apreciar una estructura con diferentes láminas de grafeno y muchos “hoyuelos”, que corresponden a los poros que proporcionan esa alta área específica al nanocomposite.

Tabla 1. Porcentajes de carbono, nitrógeno y oxígeno del composite obtenido mediante espectroscopía de rayos X (XPS).

C (at. %)	N (at. %)	O (at. %)
90,71	1,10	8,19

- 20 Las medidas de espectroscopía de rayos X (XPS) muestran que el nanocomposite tiene unos porcentajes de 90,7; 8,2 y 1,1 en % atómico de carbono, oxígeno y nitrógeno respectivamente (tabla 1), lo que demuestra que existe un dopaje de nitrógeno. En dicha medida el hierro no se detecta, ya que es una medida superficial y las nanopartículas están rodeadas de varias capas de carbono, como se aprecia en las imágenes de
- 25 HRTEM. Respecto al nitrógeno, podemos observar en la figura 8 que en el dopaje de nitrógeno predominan el nitrógeno piridínico y el grafitico (tabla 2).

Tabla 2. Porcentajes de los diferentes tipos de N obtenidos mediante XPS.

Nitrógeno piridínico	Nitrógeno grafitico
34,5	65,5

El dopaje de nitrógeno es muy importante en este tipo de composites, ya que induce la interacción electrónica con átomos de carbono/metal cercanos para proporcionar zonas catalíticamente activas y también produce defectos estructurales en las nanoformas de carbono para formar sitios de adsorción de oxígeno. Finalmente, la figura 9 muestra la señal de carbono, la cual se puede deconvolucionar en 4 picos diferentes, de los cuales sacamos las proporciones de los diferentes tipos de carbono que aparecen en la tabla 3.

Tabla 3. Porcentajes de los diferentes tipos de carbono obtenidos mediante XPS.

	C-C sp ²	C-C sp ³	C-O / C-N	C=O/C=N
%	82,61	9,62	6,85	0,92

Los análisis de espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) indican que el nanocomposite contiene un 0,79 % en peso de hierro.

Para estimar el área superficial del nanocomposite, se caracterizó la textura porosa del mismo mediante ensayos de adsorción de nitrógeno (N₂) a 77 K y ensayos de adsorción de dióxido de carbono (CO₂) a 273 K (figuras 10 a 12). Para ello, se empleó un equipo AUTOSORB-6. Las muestras se desgasificaron durante 8 horas a 523 K y 5 · 10⁻⁵ bar antes de ser analizadas. Las áreas superficiales se estimaron de acuerdo con el modelo BET y las dimensiones del tamaño de poro se calcularon con la teoría funcional de la densidad sólida (QSDFT) para la rama de adsorción asumiendo un modelo de poro cilíndrico. Los volúmenes de microporo se determinaron aplicando métodos t-plot y DR a los datos de adsorción de N₂ y CO₂.

Tabla 2. Datos de porosidad obtenidos mediante las medidas de adsorción, a partir de las isotermas de nitrógeno y dióxido de carbono.

S _{BET} ^a	t-plot		V _t ^b	V _{μ(<0.7 nm)} ^c	V _{μDR} ^d	V _{meso} ^e	V _{meso (P/P0=0.7)} ^f
(m ² g ⁻¹)	S _μ ^a (m ² g ⁻¹)	S _T ^a (m ² g ⁻¹)	(cm ³ g ⁻¹)	(cm ³ g ⁻¹)	(cm ³ g ⁻¹)	(cm ³ g ⁻¹)	(cm ³ g ⁻¹)
462,71	363,39	99,33	0,96	0,121	0,181	0,780	0,297

^a Datos obtenidos de la adsorción de N₂. Área específica calculada con el método BET. Área contribuida por microporos S_μ y área externa S_T usando el método t-plot. ^b Volumen total a P/P₀ = 0,96. ^c Datos obtenidos de la adsorción de CO₂. Volumen de microporos (<0,7 nm) calculados acorde al método DR. ^d Volumen de microporo calculado de la adsorción de N₂ usando el método DR. ^e Volumen de mesoporos calculado acorde a: V_{meso} = V_{Total} - V_{μDR}. ^f Volumen de mesoporo (V_{meso (P/P0)}) calculado a partir de la diferencia del total (V_t) a P/P₀ y el volumen de microporo (V_{micro}).

Las isothermas de nitrógeno muestran una adsorción de tipo IV, cuyos valores se ilustran en la tabla 4, mostrando un área específica de $463 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. El volumen de poro del nanocomposite es de $0,96 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, lo que indica una distribución de microporos y mesoporos de 3 nm aproximadamente. Para un mejor estudio de microporos con un tamaño inferior a 0,7 nm se realizaron medidas de adsorción de CO_2 a 273 K. En este caso las medidas indican un volumen de microporos de $0,12 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ (figuras 10 a 12).

El comportamiento electrocatalítico del nanocomposite de la presente invención se caracterizó mediante diferentes medidas electroquímicas en una celda típica de 3 electrodos. Para dichas medidas se usaron diferentes electrolitos con diferentes concentraciones (es decir, se utilizaron medios con diferentes pH), usando siempre una lámina de acero inoxidable y un electrodo de Ag/AgCl como contraelectrodo y electrodo de referencia respectivamente. Como electrodo de trabajo se han utilizado los diferentes nanocomposites, embebidos en espuma de níquel para los medios básicos y en fieltro de carbono para los medios ácidos (para evitar así la reacción entre la espuma de níquel y el ácido) de un área de $0,2 \text{ cm}^2$. La deposición de los nanocomposites se realizó mediante la preparación de una suspensión del material a analizar con polifluoruro de vinilideno (PVDF) y negro de carbón (proporción 80:10:10) en etanol. Una vez se depositó en la espuma de níquel o fieltro de carbono se dejó secar durante 2 h a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Para estudiar la actividad electrocatalítica del nanocomposite se utilizaron medios básicos (1 M y 0,1 M KOH), medios ácidos (0,5 M H_2SO_4) y un medio neutro (tampón fosfato pH 7).

Para medir su comportamiento como catalizador de oxígeno (OER) se probó en dos medios básicos (KOH 0,1 y 1 M). Se realizaron medidas de voltamperometría lineal, mostrando un comienzo de catálisis a 1,542 V y 1,588 V (vs RHE) para los medios de 0,1 M y 1 M KOH, respectivamente. Como se puede apreciar en las figuras 13 y 14, vemos que los valores obtenidos con el nanocomposite frente sus respectivos blancos son mucho mayores, demostrando que el nanocomposite de la presente invención tiene un alto comportamiento electrocatalítico.

Tabla 5. Valores de voltaje de comienzo de catálisis de oxígeno del material en los diferentes medios.

OER	KOH 1 M	KOH 0,1 M
V (vs RHE)	1,588	1,542

Para una mayor caracterización de su comportamiento catalítico se calcularon otros parámetros, como el sobrepotencial (η) obtenido a diferentes densidades de corriente (10

y $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$); la densidad de corriente (j) a un sobrepotencial de $\eta = 300$ y 400 mV ; y las pendientes de Tafel en los diferentes medios. En la figura 19 podemos ver las pendientes de Tafel en los dos medios básicos, obteniéndose valores muy bajos, siendo de 48 y 37 mV por década para $0,1 \text{ M}$ y 1 M KOH respectivamente.

- 5 La estabilidad y durabilidad del nanocomposite de la presente invención fue testada mediante una prueba galvanostática aplicando densidades de corriente continuas de $j = 10$ y $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, y por pruebas potenciométricas aplicando un sobrepotencial de $\eta = 300$ y 400 mV , durante 1.000 segundos en ambos casos. Como se puede ver en las figuras 20 a 22, se observa una muy buena estabilidad en ambos medios, obteniéndose valores
- 10 prácticamente constantes de densidad de corriente y sobrepotencial.

Finalmente se midió el comportamiento del nanocomposite de la presente invención como catalizador de hidrógeno (HER), probándose en medios básicos ($\text{KOH } 0,1$ y 1 M), medios ácidos (H_2SO_4 1 y $0,5 \text{ M}$) y en medio neutro (tampón fosfato de $\text{pH } 7$). Se realizaron medidas de voltamperometría lineal, mostrando un comienzo de catálisis

15 siempre por encima de la medida del blanco correspondiente en ese medio, tal y como se pueden ver en las figuras 15 a 18. Los valores de inicio de catálisis de hidrogeno en los diferentes medios se puede ver en la tabla 6.

Tabla 3. Valores de voltaje de comienzo de catálisis de hidrógeno del material en los diferentes medios.

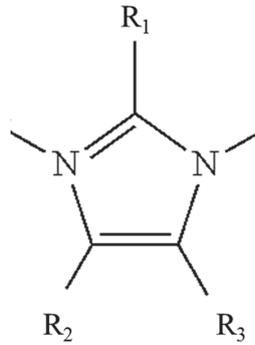
HER	KOH 1 M	KOH 0,1 M	H ₂ SO ₄ 1 M	H ₂ SO ₄ 0,5 M	Tampón pH 7
V (vs RHE)	-0,398	-0,319	-0,514	-0,659	-0,762

20

REIVINDICACIONES

1. Un marco zeolítico que comprende la estructura general A-B-A donde A es hierro y B es un compuesto de fórmula I

5



(I)

donde R₁, R₂ y R₃ son independientemente hidrógeno, C₁₋₄ alquilo, halo, ciano o nitro, donde cuando R₂ y R₃ son C₁₋₄ alquilo, R₂ y R₃ pueden estar unidos para formar un ciclo de 3 a 7 carbonos.

10

2. El marco zeolítico de acuerdo con la reivindicación 1, donde el compuesto de fórmula I es imidazolato o 2-metilimidazolato.

3. El marco zeolítico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde el compuesto de fórmula I es 2-metilimidazolato.

15

4. El marco zeolítico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde dicho marco tiene topología zeolítica SOD.

20

5. El marco zeolítico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde dicho marco tiene la estructura cristalográfica del ZIF-8.

25

6. Un proceso para la obtención del marco zeolítico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende las siguientes etapas:

a. mezclar ferroceno y un compuesto de fórmula I como se describe en la reivindicación 1, en presencia de un ligando plantilla,

b. calentar la mezcla sellada de la etapa (a) hasta alcanzar una temperatura de entre 80 y 250 °C durante un tiempo de al menos 12 horas.

- 5 7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, donde el compuesto de fórmula I es 2-metilimidazol.
8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, donde el ligando plantilla es sólido a 25 ° C.
- 10 9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, donde la mezcla de la etapa (a) se prepara en ausencia de disolvente.
10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, donde el ligando plantilla es un heterociclo aromático.
- 15 11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, donde el ligando plantilla es un heterociclo aromático donde el heteroátomo es nitrógeno.
12. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, donde el ligando
20 plantilla es una piridina o un derivado de piridina.
13. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12, donde el ligando plantilla es una bipyridina o un derivado de bipyridina.
- 25 14. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 13, donde el ligando plantilla es 4,4-bipyridina.
15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 14, donde la ratio molar 4,4-bipyridina:2-metilimidazol en la mezcla de la etapa (a) es al menos 1.
- 30 16. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 15, donde la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura de entre 110 y 200 °C.
17. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 16, donde la etapa
35 (b) se lleva a cabo a una temperatura de entre 140 y 160 °C.

18. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 17, donde la etapa (b) tiene una duración de entre 2 y 6 días.

5 19. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 18, donde la etapa (b) tiene una duración de entre 3,5 y 4,5 días.

20. Un nanocomposite que comprende:

una matriz de carbono grafitico y entre 0,1 y 3 % en peso de nanopartículas de hierro con
10 respecto al peso total del nanocomposite,

donde dichas nanopartículas de hierro tienen un diámetro de entre 1 y 60 nm,

donde dicho nanocomposite comprende entre 70 y 95 % en peso de carbono, entre 3 y 20 % en peso de oxígeno y entre 0,2 y 5 % en peso de nitrógeno, con respecto al peso total del nanocomposite,

15 y donde dicho nanocomposite tiene una densidad de corriente en la reacción de evolución de oxígeno (OER) superior a 200 mA/cm² en KOH 1M..

21. El nanocomposite de acuerdo con la reivindicación 20, donde el tamaño de poro es de 0,5 a 15 nm, calculado mediante ensayos de adsorción.

20

22. El nanocomposite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 20 o 21, donde el tamaño de poro es de 1 a 10 nm, calculado mediante ensayos de adsorción.

23. El nanocomposite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22, donde el
25 tamaño de poro es de 3 a 5 nm, calculado mediante ensayos de adsorción.

24. El nanocomposite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23, donde el volumen de poro es de 0,1 a 2 cm³ g⁻¹, calculado mediante ensayos de adsorción.

30 25. El nanocomposite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 20 a 24, donde el volumen de poro es de 0,5 a 1,5 cm³ g⁻¹, calculado mediante ensayos de adsorción.

26. El nanocomposite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 20 a 25, donde el volumen de poro es de 0,9 a 1,1 cm³ g⁻¹, calculado mediante ensayos de adsorción.

35

27. El nanocomposite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 20 a 26, donde el volumen de microporo es de 0,01 a 1 cm³ g⁻¹, calculado mediante ensayos de adsorción.
28. El nanocomposite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 20 a 27, donde el
5 volumen de microporo es de 0,05 a 0,5 cm³ g⁻¹, calculado mediante ensayos de adsorción.
29. El nanocomposite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 20 a 28, donde el
10 volumen de microporo es de 0,09 a 0,11 cm³ g⁻¹, calculado mediante ensayos de adsorción.
30. El nanocomposite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 20 a 29, donde el área BET es superior a 100 m²/g, calculada mediante ensayos de adsorción.
- 15 31. El nanocomposite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 20 a 30, donde el área BET es superior a 200 m²/g, calculada mediante ensayos de adsorción.
32. El nanocomposite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 20 a 31, donde el
20 área BET es superior a 400 m²/g, calculada mediante ensayos de adsorción.
33. El nanocomposite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 20 a 32, donde dicho nanocomposite comprende entre 80 y 94 % en peso de carbono, entre 5 y 15 % en peso de oxígeno y entre 0,5 y 3 % en peso de nitrógeno y entre 0,3 a 2 % en peso de hierro, con respecto al peso total del nanocomposite.
- 25 34. El nanocomposite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 20 a 33, donde dicho nanocomposite comprende entre 90 y 92 % en peso de carbono, entre 7 y 9 % en peso de oxígeno y entre 0,8 y 1,2 % en peso de nitrógeno y entre 0,7 y 0,9 % en peso de hierro, con respecto al peso total del nanocomposite.
- 30 35. El nanocomposite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 20 a 34, donde las nanopartículas de hierro tienen un diámetro de entre 5 y 45 nm.
- 35 36. El nanocomposite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 20 a 35, donde las nanopartículas de hierro tienen un diámetro de entre 10 y 30 nm.

37. El nanocomposite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 20 a 36, donde dicho nanocomposite tiene una densidad de corriente en la reacción de evolución de oxígeno (OER) superior a 230 mA/cm^2 en KOH 1M.

5

38. El nanocomposite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 20 a 37, donde dicho nanocomposite tiene una densidad de corriente en la reacción de evolución de oxígeno (OER) superior a 300 mA/cm^2 en KOH 1M.

10 39. Un proceso para la obtención de un nanocomposite según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 38 que comprende las siguientes etapas:

a. obtener de un marco zeolítico que comprende la estructura general A-B-A donde A es hierro y B es un compuesto de fórmula I según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 mediante un proceso según cualquiera de las

15

reivindicaciones 6 a 19, y
b. calcinar el marco zeolítico obtenido en la etapa (a) a una temperatura de entre 500 y $900 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un tiempo de al menos 1 hora.

40. El proceso de acuerdo con la reivindicación 39, donde la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura de entre 600 y $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

20

41. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 39 o 40, donde la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura de entre 680 y $720 \text{ }^\circ\text{C}$.

25 42. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 39 a 41, donde la etapa (b) tiene una duración de al menos 2 horas.

43. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 39 a 42, donde la etapa (b) tiene una duración de al menos 3 horas.

30

44. Un nanocomposite obtenido por el proceso según cualquiera de las reivindicaciones 39 a 43.

35 45. Uso del nanocomposite según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 38 o del nanocomposite según la reivindicación 44, como catalizador.

Fig. 1

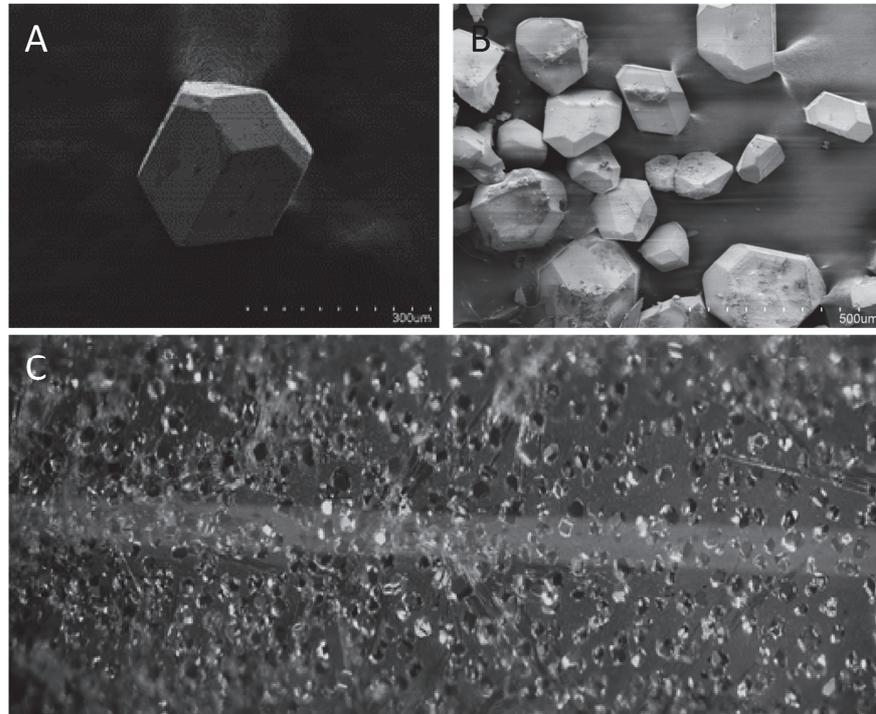


Fig. 2

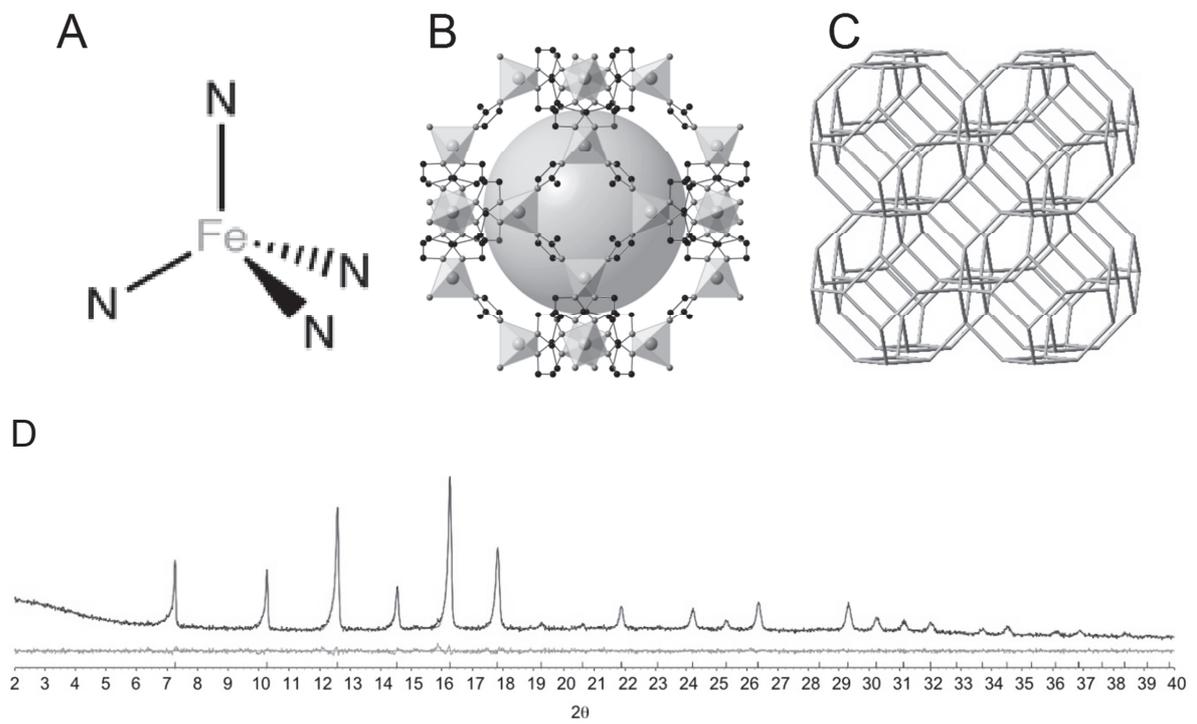
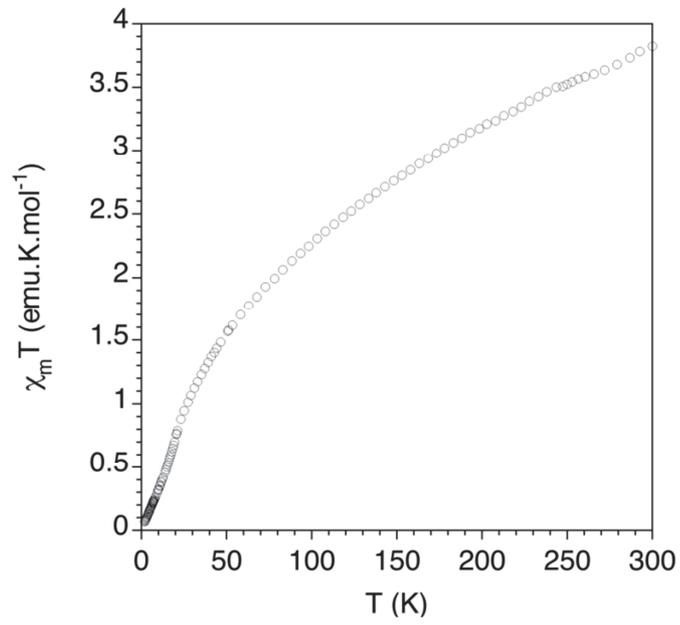


Fig. 3

A



B

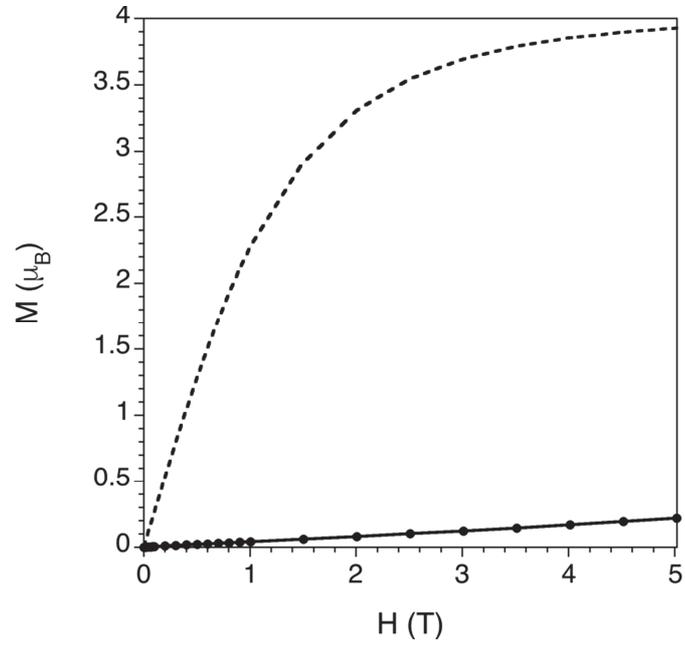


Fig. 4

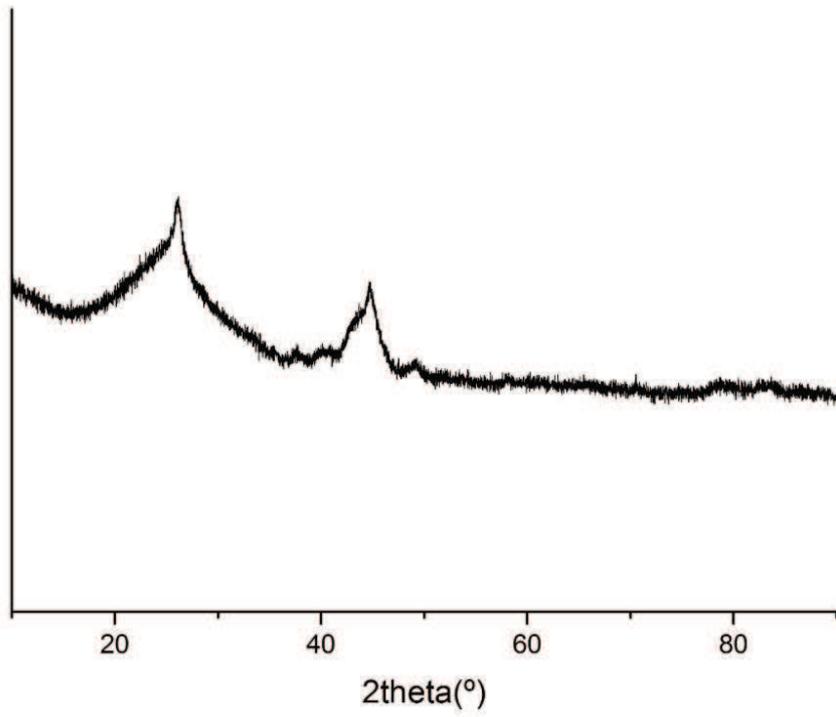


Fig. 5

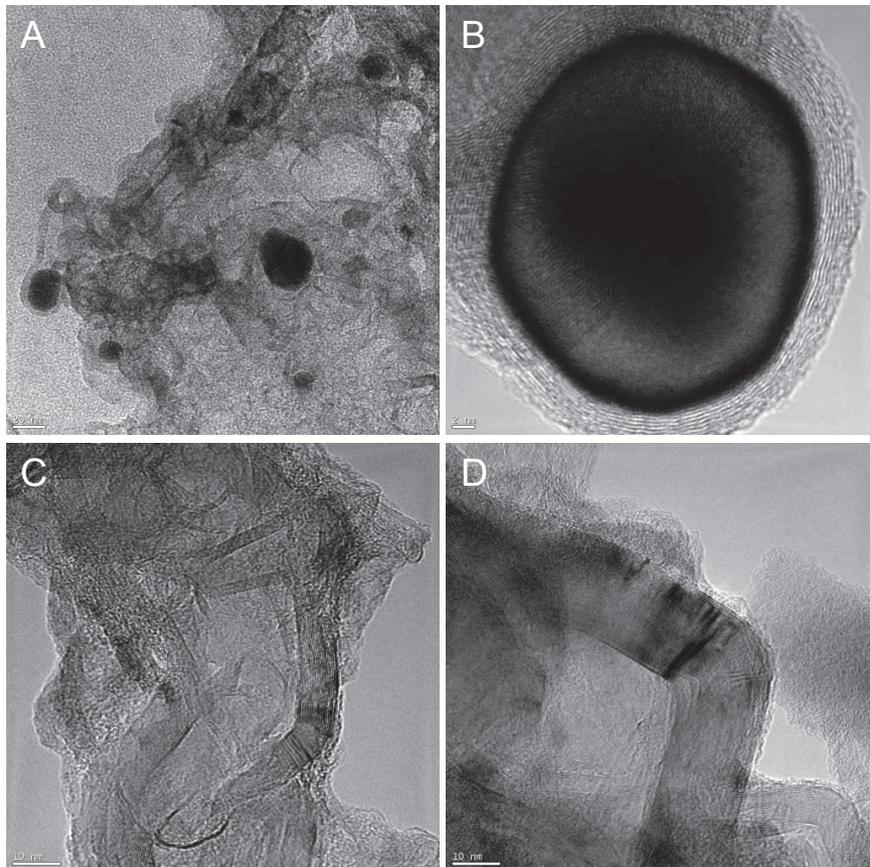


Fig. 6

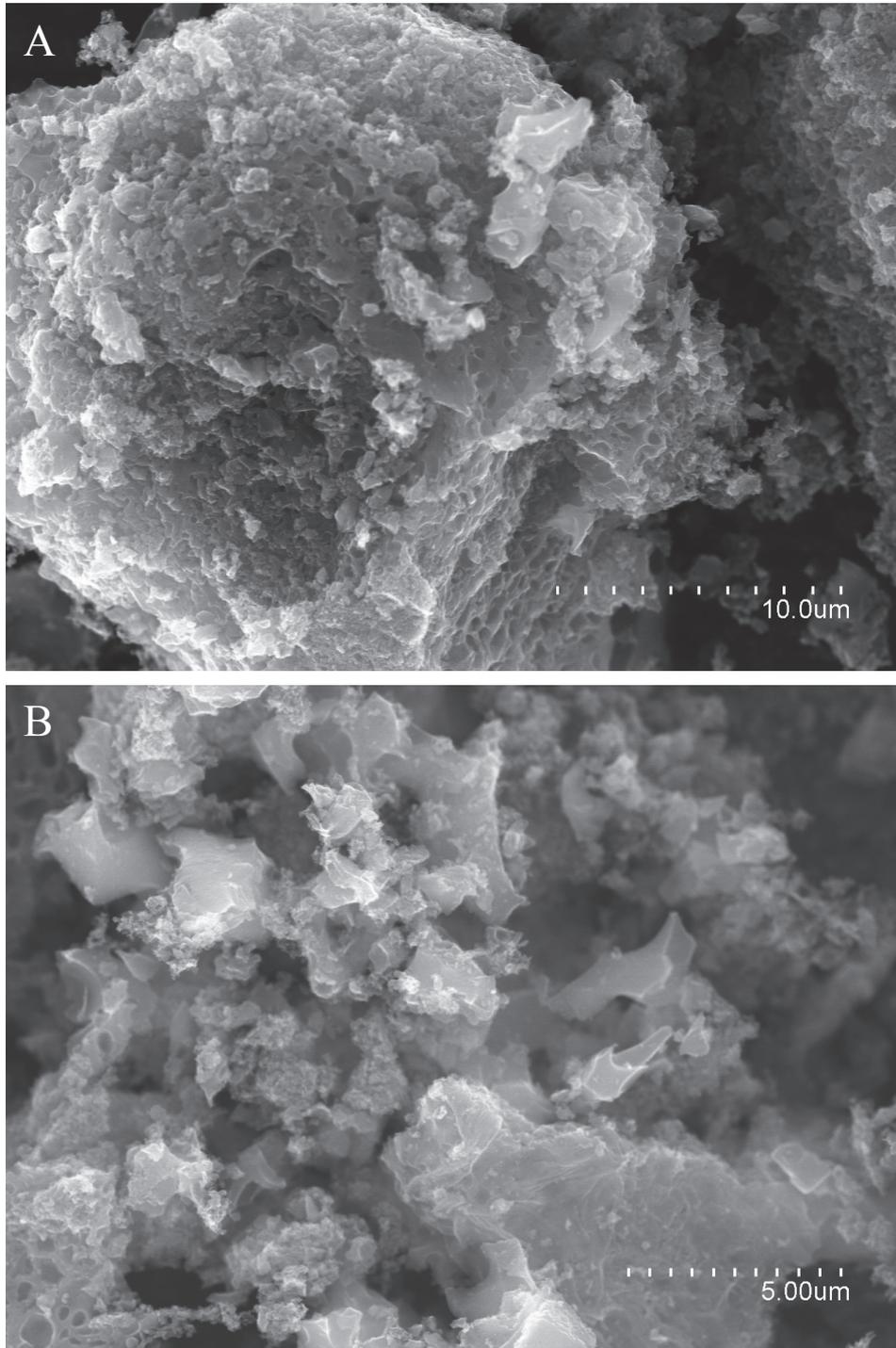


Fig. 7

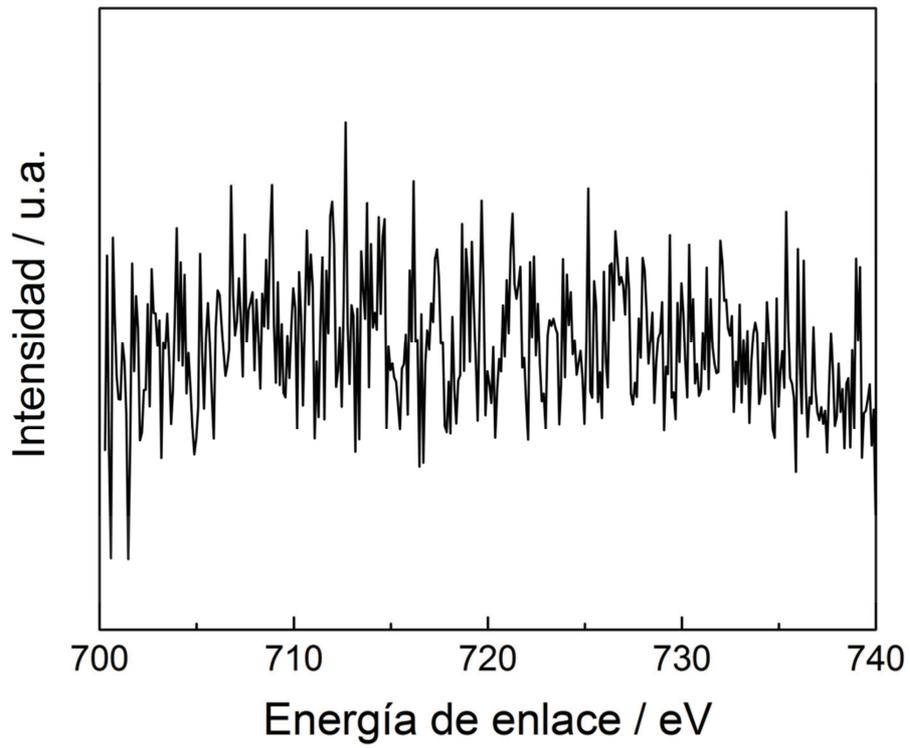


Fig. 8

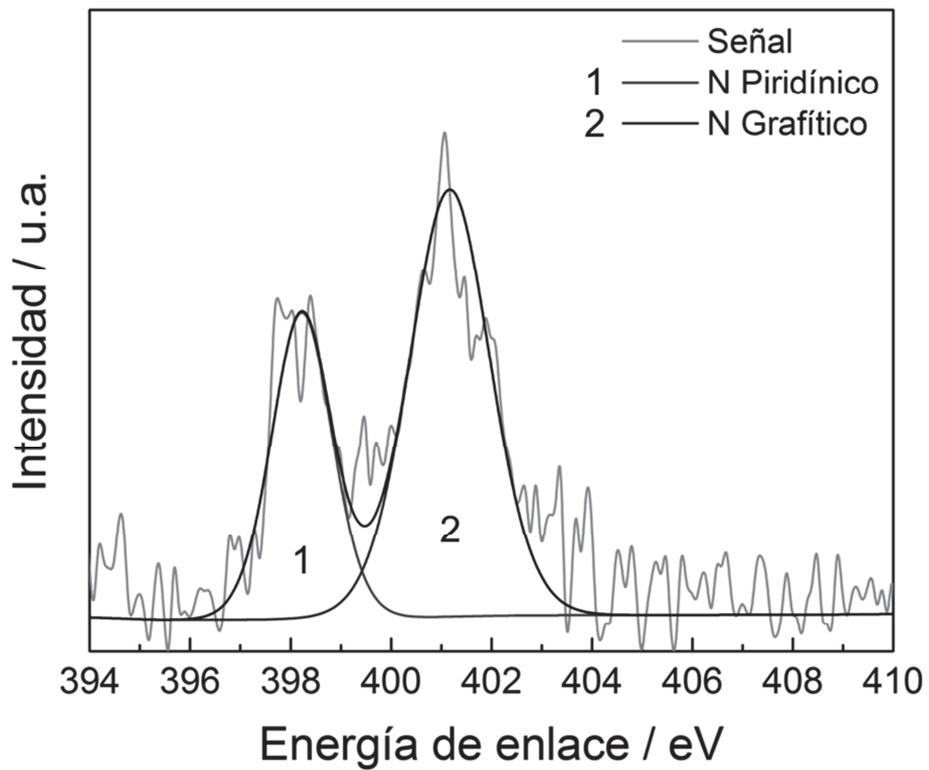


Fig. 9

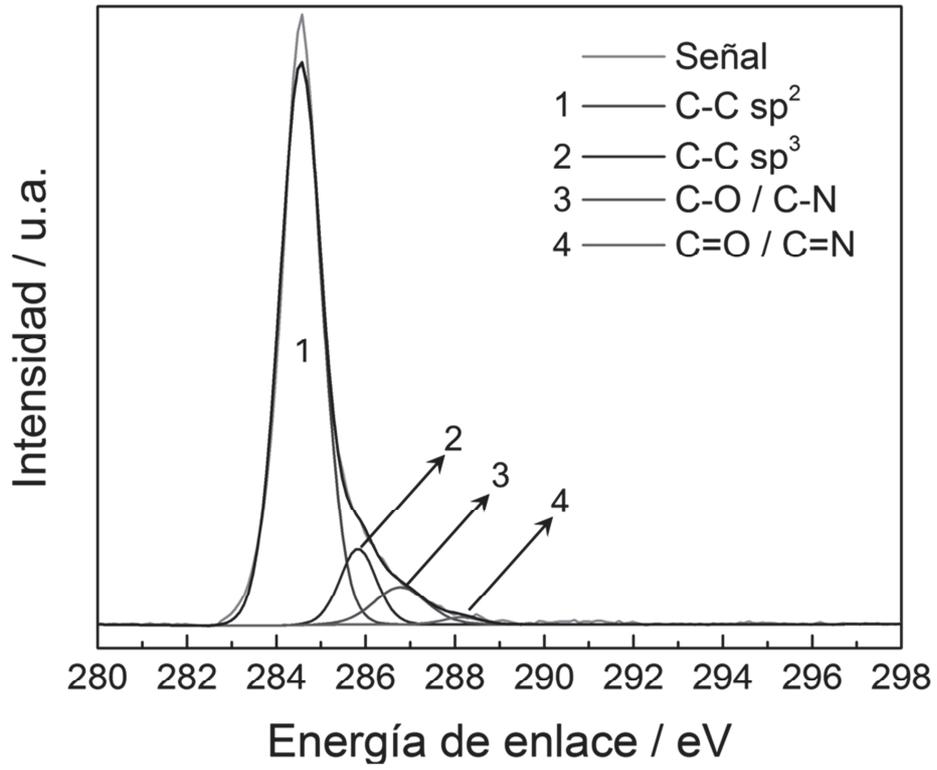


Fig. 10

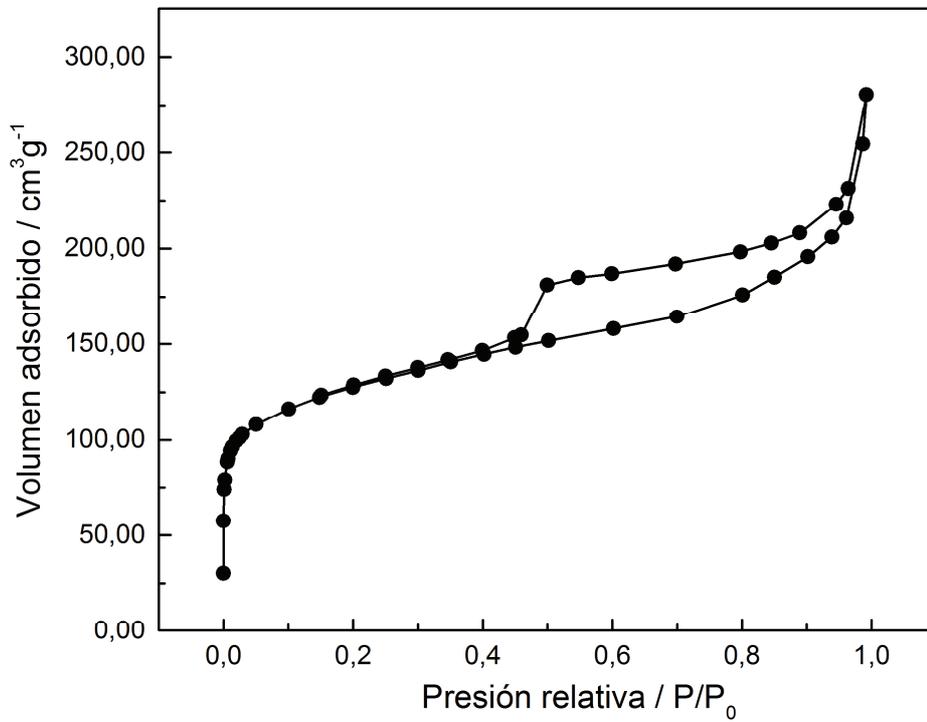


Fig. 11

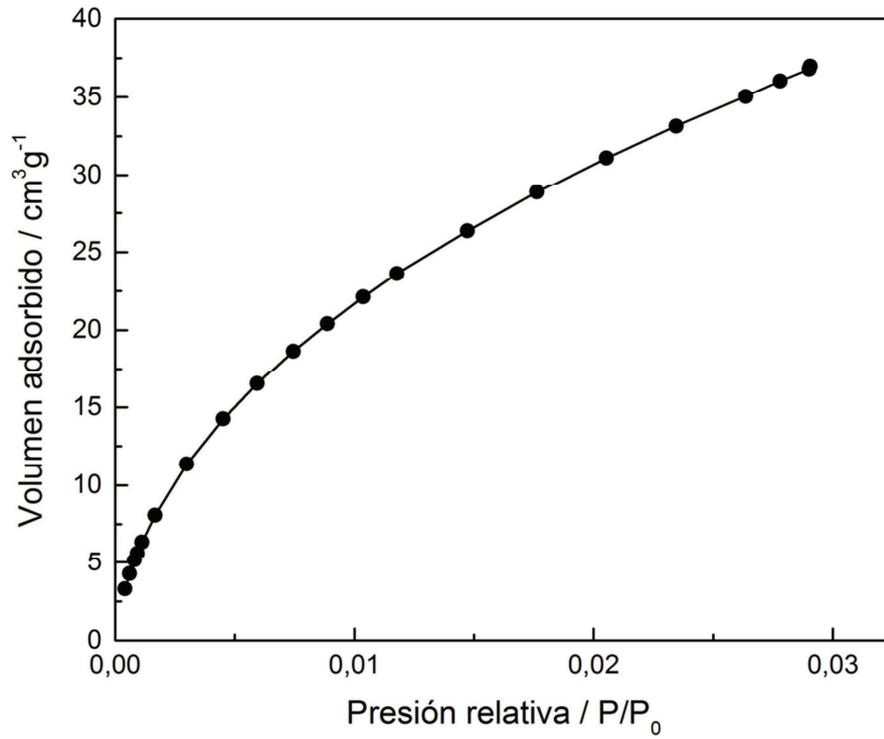


Fig. 12

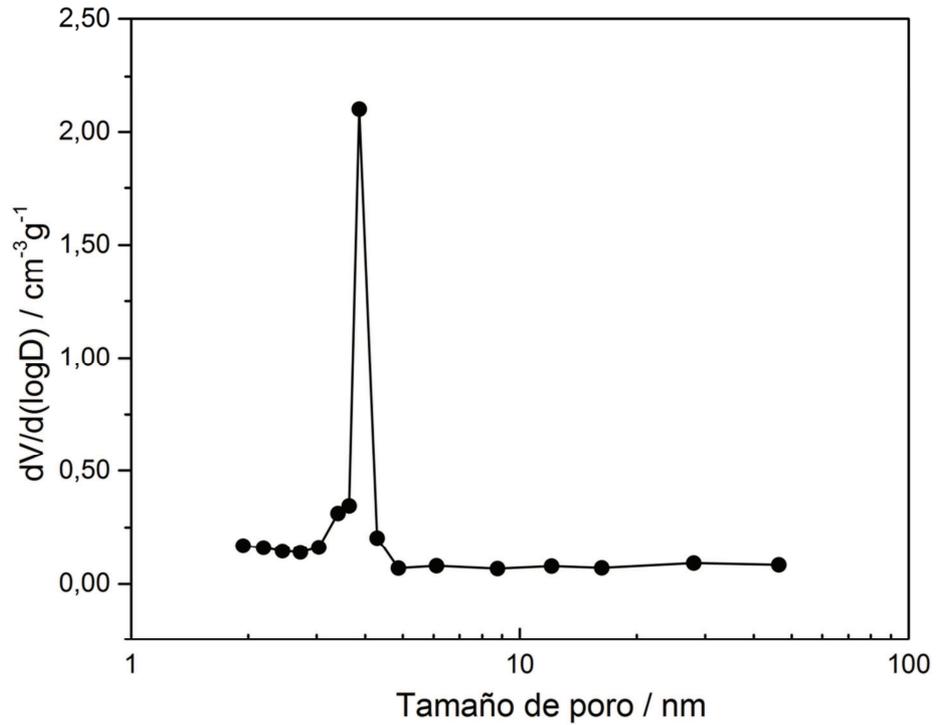


Fig. 13

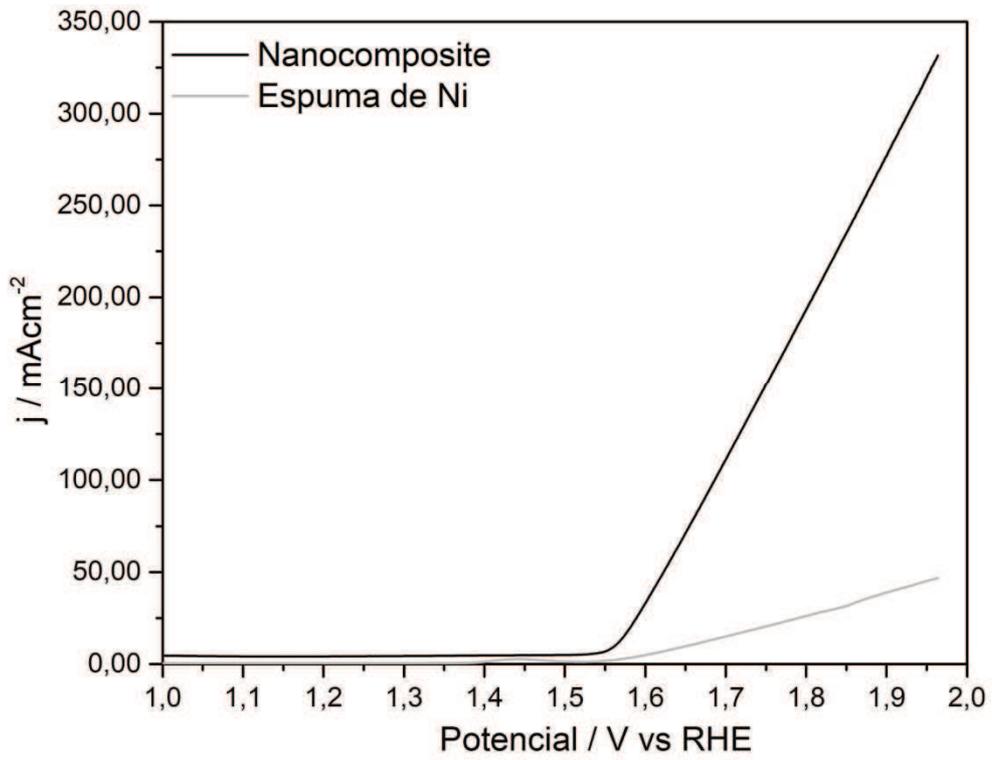


Fig. 14

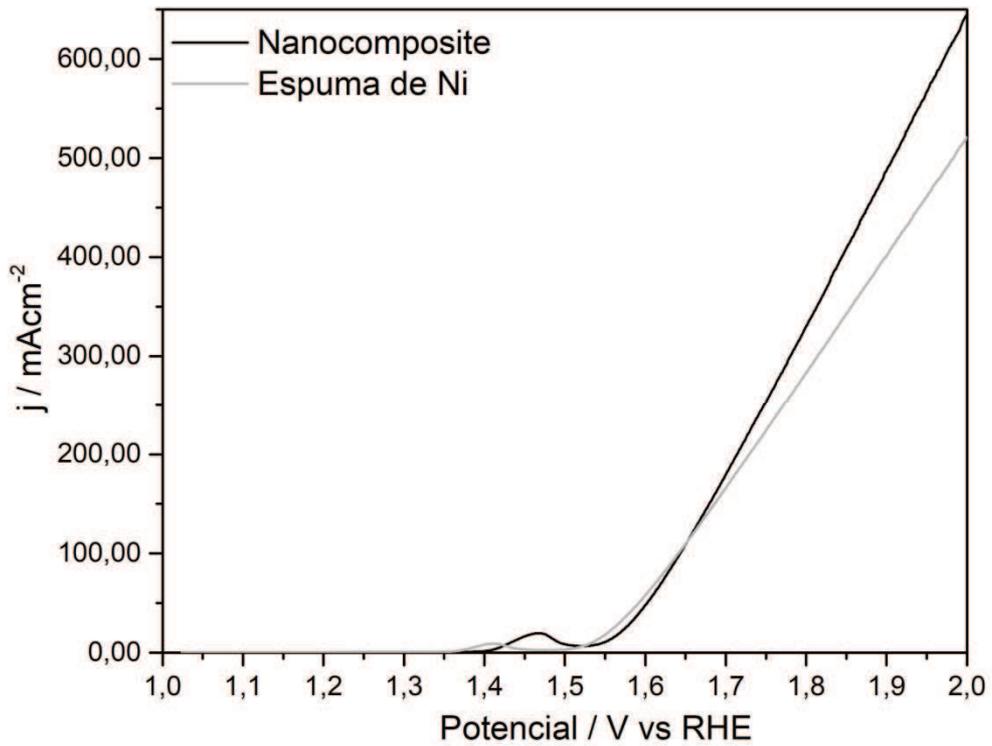


Fig. 15

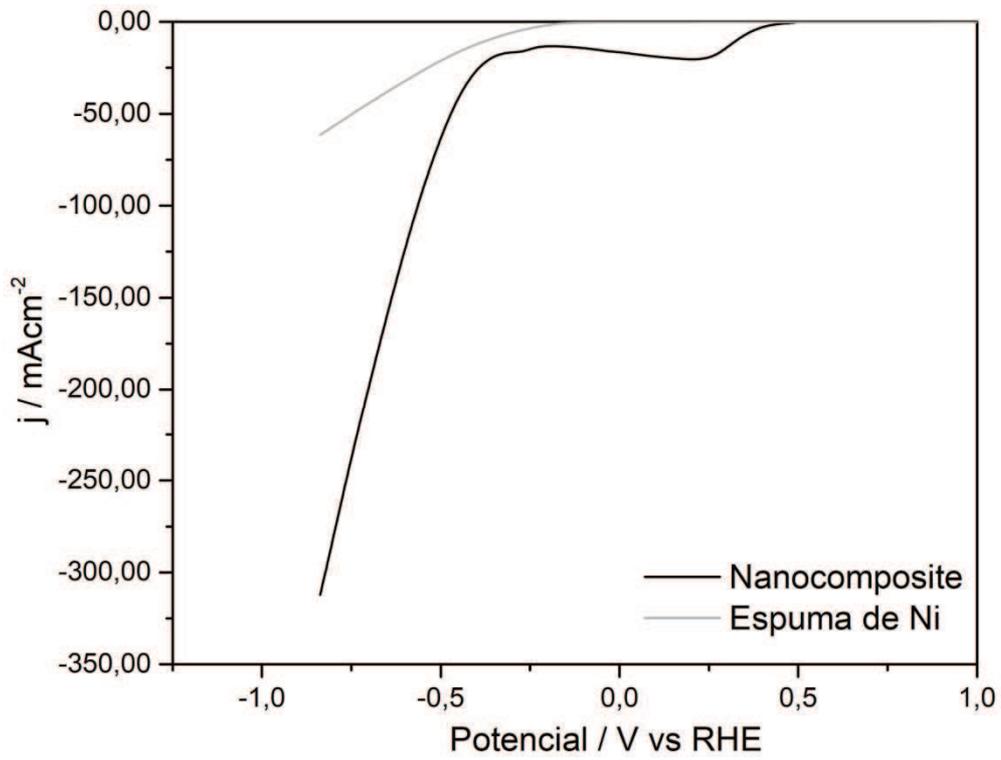


Fig. 16

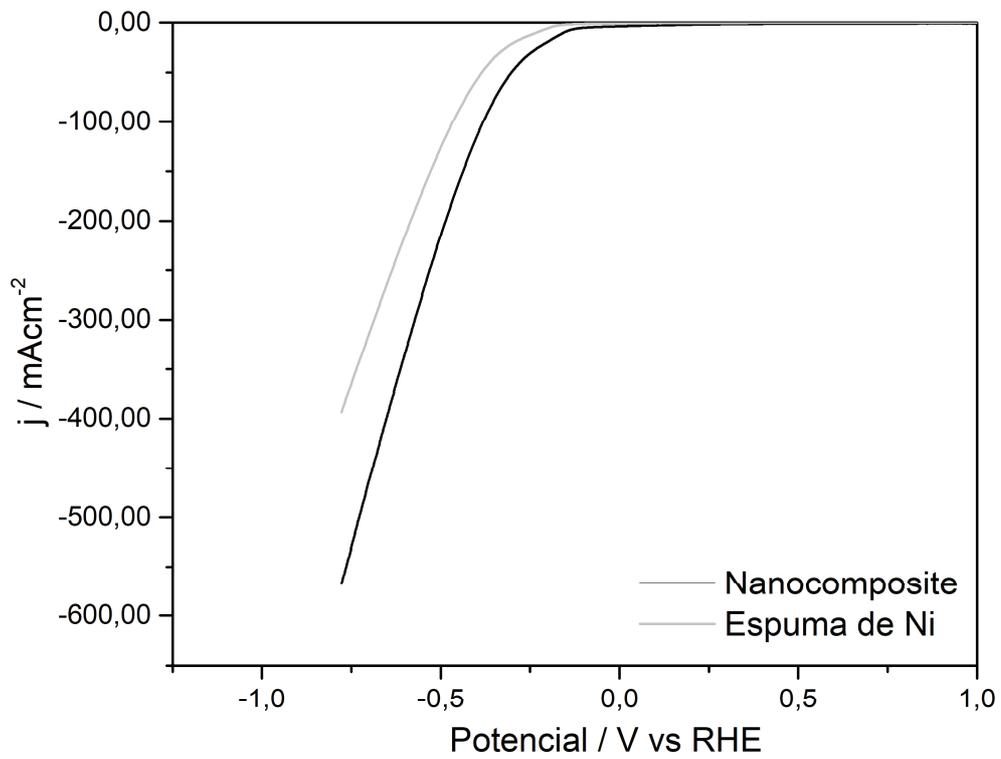


Fig. 17

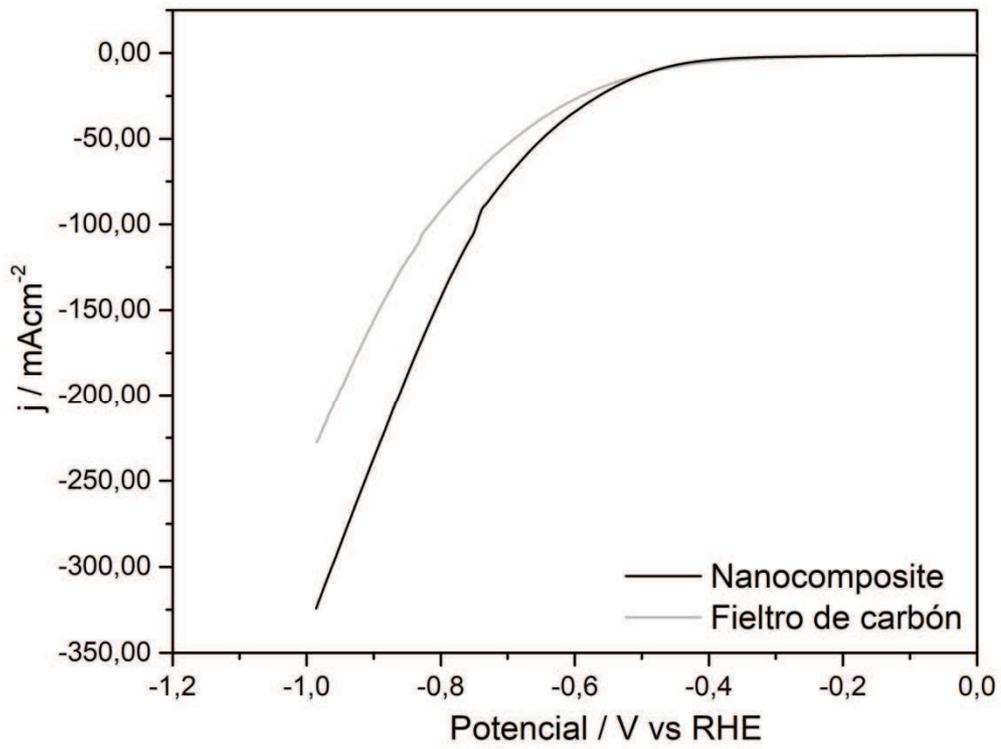


Fig. 18

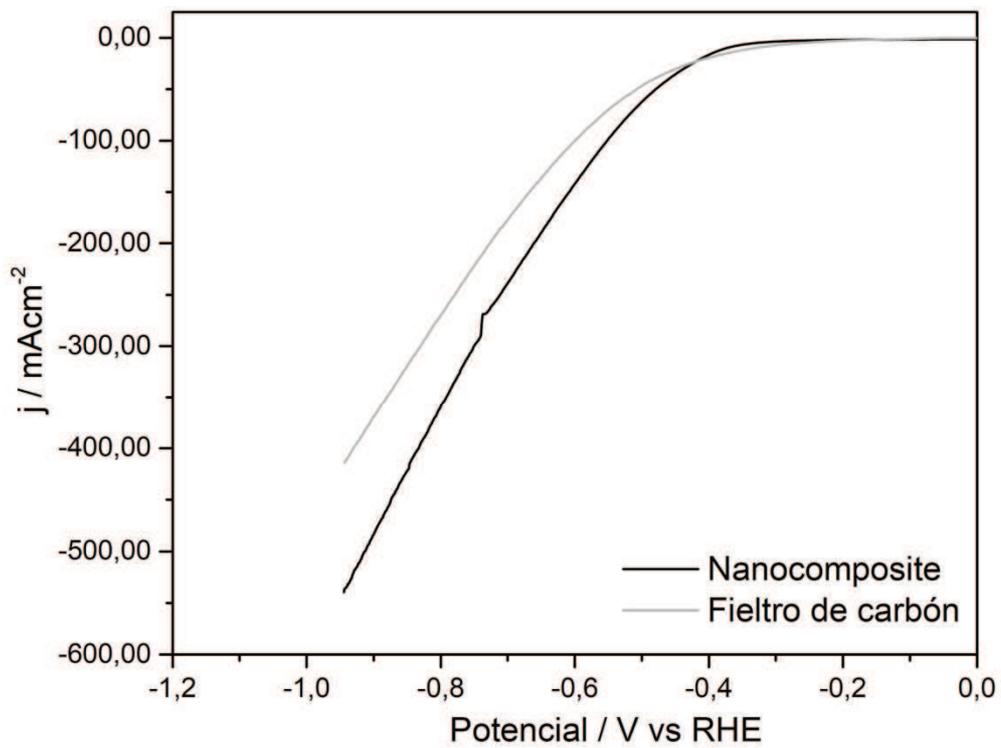


Fig. 19

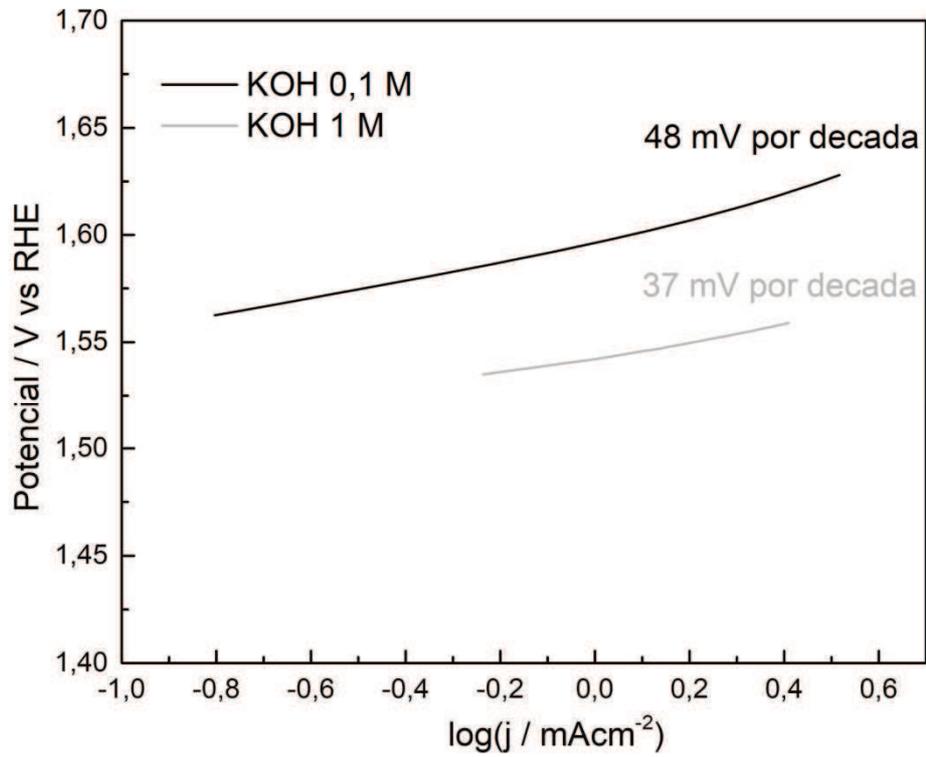


Fig. 20

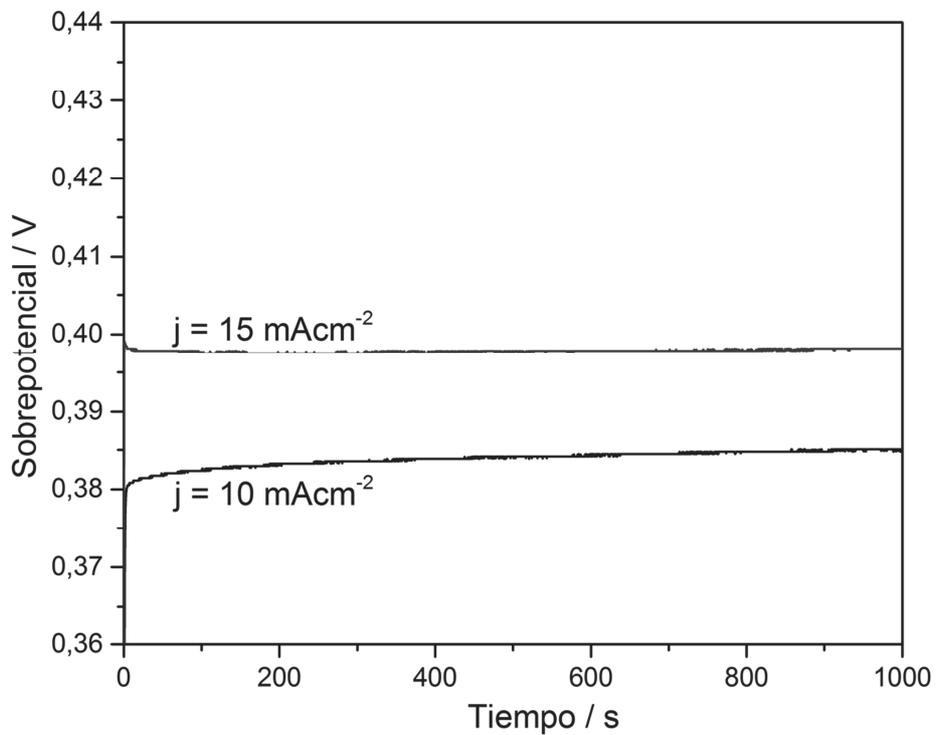


Fig. 21

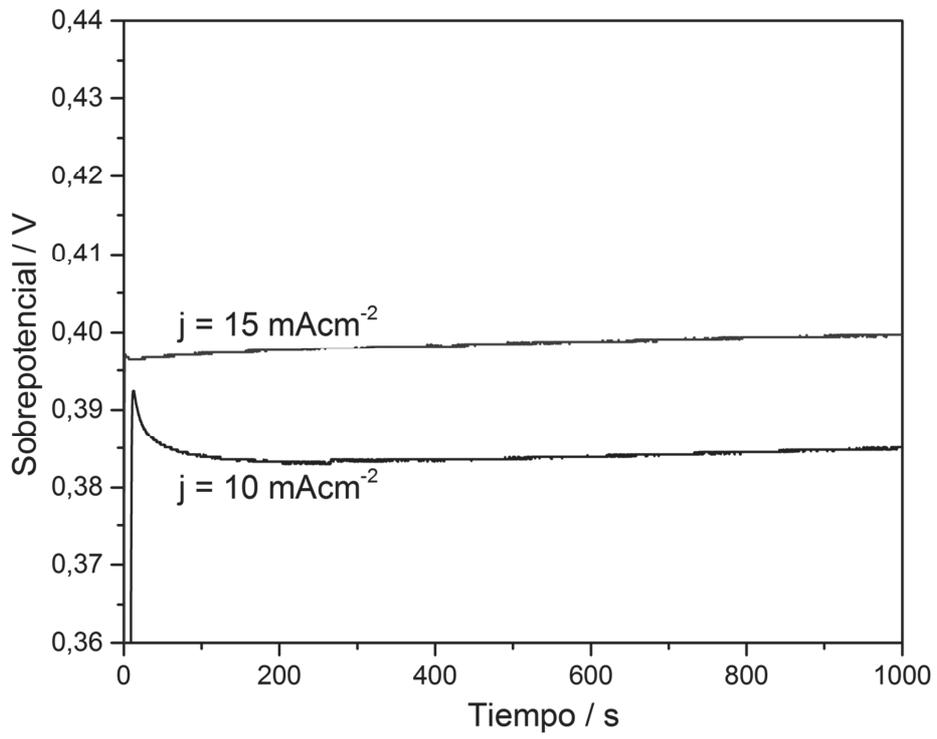
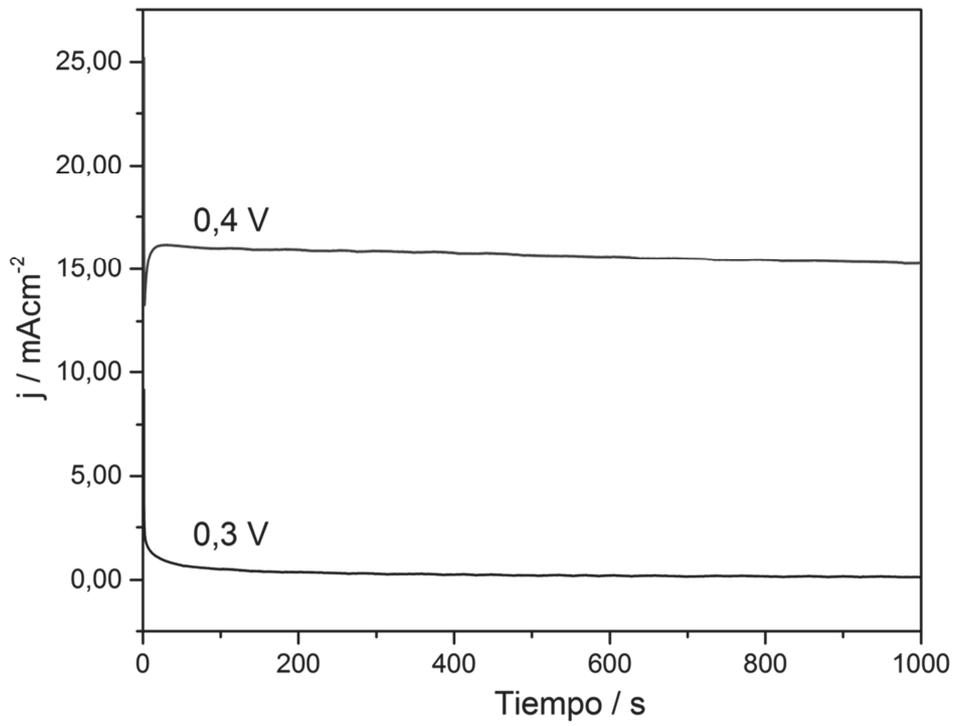


Fig. 22





21 N.º solicitud: 201731106

22 Fecha de presentación de la solicitud: 12.09.2017

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

51 Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ZHAO, D. et al. "Iron imidazolate framework as precursor for electrocatalysts in polymer electrolyte membrane fuel cells". Chemical Science 2012, Volumen 3, Número 11, páginas 3200-3205. [Disponible en línea el 30.07.2012]. DOI: 10.1039/c2sc20657a. ISSN en línea: 2041-6539. Ver página 3200, resumen e introducción; página 3201, columna 1; página 3202, resultados y discusión; página 3203, columna 2 y tabla 1; página 3205, columna 1.	1-45
X	US 2014/0093790 A1 (LIU, D.-J. et al.) 03.04.2014, Párrafos [0011], [0028]-[0031].	1-5
X	US 2007/0202038 A1 (YAGUI, O.M. et al.) 30.08.2007, Párrafos [0004]-[0005].	1-5
A	KARAGIARIDI, O. et al. "Opening ZIF-8: A Catalytically Active Zeolitic Imidazolate Framework of Sodalite Topology with Unsubstituted Linkers". Journal of the American Chemical Society 2012, Volumen 134, Número 45, páginas 18790-18796. [Disponible en línea el 22.10.2012]. DOI: 10.1021/ja308786r. ISSN en línea: 1520-5126. Ver páginas 18790-18791, resumen e introducción; página 18792, esquema 1.	1-45
A	JIANG, H.-L. et al. "From Metal-Organic Framework to Nanoporous Carbon: Toward a Very High Surface Area and Hydrogen Uptake". Journal of the American Chemical Society 2011, Volumen 133, Número 11, páginas 11854-11857. [Disponible en línea 13.07.2011]. DOI: 10.1021/ja203184k. ISSN en línea: 1520-5126. Ver página 11854, resumen y columna 2; página 11855, esquema 1.	1-45
A	MA, S. et al. "Cobalt Imidazolate Framework as Precursor for Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts". Chemistry: A European Journal 2011, Volumen 17, Número 7, páginas 2063-2067. [Disponible en línea 07.01.2011]. DOI: 10.1002/chem.201003080. ISSN en línea: 1521-3765. Ver página 2063, columna 1, párrafo 1; página 2064, figura 1; página 2065, tabla 1; página 2066, esquema 1.	1-45

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
29.06.2018

Examinador
G. Esteban García

Página
1/3



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

21 N.º solicitud: 201731106

22 Fecha de presentación de la solicitud: 12.09.2017

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

51 Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	GADIPELLI, S. & GUO, Z.X. "Tuning of ZIF-Derived Carbon with High Activity, Nitrogen Functionality, and Yield - A Case for Superior CO ₂ Capture". ChemSusChem 2015, Volumen 8, Número 12, páginas 2123-2132. [Disponible en línea 27.04.2015]. DOI: 10.1002/cssc.201403402. ISSN en línea: 1864-564X. Ver página 2123, resumen; página 2125, figura 2; página 2126, tabla 1; página 2131, sección experimental.	1-45
A	LANCHAS, M. et al. "A direct reaction approach for the synthesis of zeolitic imidazolate frameworks: template and temperature mediated control on network topology and crystal size". Chemical Communications 2012, Volumen 48, Número 79, páginas 9930-9932. [Disponible en línea el 13.08.2012]. DOI: 10.1039/C2CC34787C. ISSN: 1359-7345.	1-45

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
29.06.2018

Examinador
G. Esteban García

Página
2/3

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07F15/02 (2006.01)
C01B39/02 (2006.01)
C01B39/52 (2006.01)
B01J20/20 (2006.01)
B01J20/30 (2006.01)
B01J29/072 (2006.01)
B01J23/745 (2006.01)
B82Y30/00 (2011.01)
B82Y40/00 (2011.01)

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

C07F, C01B, B01J, B82Y

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

INVENES, EPODOC, WPI, TXTE, CAPLUS, NPL, XPESP, EMBASE, MEDLINE, BIOSIS, PUBMED (NCBI), GOOGLE SCHOLAR