

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2014/083222 A1

(43) Fecha de publicación internacional
5 de junio de 2014 (05.06.2014)

WIPO | PCT

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

C04B 35/624 (2006.01) **B82Y 30/00** (2011.01)
C04B 35/52 (2006.01) **G01N 27/00** (2006.01)
H01M 4/00 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2013/070780

(22) Fecha de presentación internacional:

11 de noviembre de 2013 (11.11.2013)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P201231869

30 de noviembre de 2012 (30.11.2012)

ES

(71) Solicitante: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES];
Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores: **FERNANDEZ SANCHEZ, Cesar**; Instituto de Microelectrónica de Barcelona. (IMB-CNM). Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra, Barcelona (ES). **GICH GARCIA, Marti**; Instituto de Microelectrónica de Barcelona. (IMB-CNM). Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra, Barcelona (ES). **ROIG SERRA, Anna**; Instituto de Microelectrónica

de Barcelona. (IMB-CNM). Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra, Barcelona (ES). **COTET, Liviu Cosmin**; Instituto de Microelectrónica de Barcelona. (IMB-CNM). Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra, Barcelona (ES).

(74) Mandatario: **UNGRIA LÓPEZ, Javier**; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).

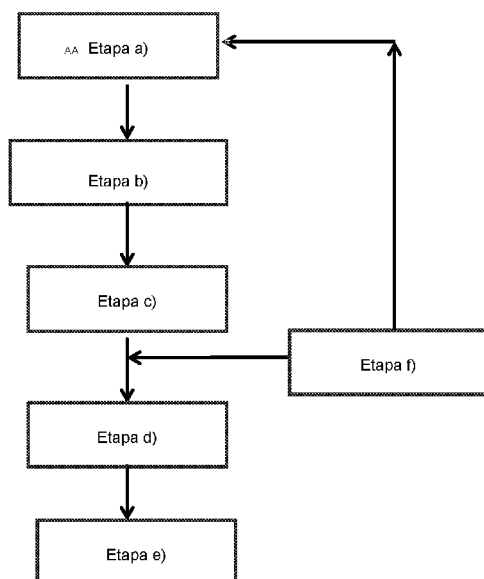
(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL COMPRISING A POROUS MATRIX OF AMORPHOUS CARBON AND BI NANOPARTICLES, WHICH CAN BE OBTAINED USING A SOL-GEL METHOD, PRODUCTION METHOD THEREOF AND USE OF SAME

(54) Título : MATERIAL COMPUESTO QUE COMPRENDE UNA MATRIZ POROSA DE CARBÓN AMORFO Y NANOPÁRTICULAS DE BI OBTENIBLE MEDIANTE UN PROCEDIMIENTO SOL-GEL, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y SU USO



AA Step

FIG. 1

(57) Abstract: The invention relates to a composite material comprising a porous matrix of amorphous carbon having a pore size of between 2 and 1000 nm and containing a homogenous arrangement of embedded spherical nanoparticles, having a size of between 5 and 500 nm, of at least one metal element that is Bi in the tetragonal crystalline phase, which can be obtained using a method that comprises at least the following steps: a) preparing a sol-gel liquid composition in the form of a solution containing at least one organic precursor of the matrix in a solvent; b) depositing the liquid solution in a mould or on a support in the form of a layer or microstructure; c) condensing the liquid solution containing the organic precursor in the mould or the support until a wet organic gel is obtained; d) drying the wet gel; and e) pyrolysing the gel in an inert atmosphere at a temperature equal to or greater than 800°C. According to the invention, at least one precursor of Bi is added either: in the first step (a), said precursor(s) being dissolved in the solvent together with the organic precursor in order to form part of the sol-gel composition; or in the third step (c), impregnating the wet organic gel with a solution of the precursor of Bi in a solvent prior to drying. The material has a Bi surface area of between $2.5 \cdot 10^2 \text{ cm}^2/\text{g}$ and $2.5 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}$, and the matrix has an intrinsic accessible porosity of between 10% and 95% in relation to the non-porous amorphous carbon.

(57) Resumen:

[Continúa en la página siguiente]

WO 2014/083222 A1



IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

La presente invención se refiere a un material compuesto que comprende una matriz porosa de carbono amorfo con un tamaño de poro comprendido entre 2 y 1000 nm, en la que se encuentran embebidas y distribuidas homogéneamente nanopartículas esféricas de tamaño comprendido entre 5 y 500 nm de al menos un elemento metálico que es Bi en fase cristalina tetragonal, obtenible mediante un procedimiento que comprende al menos las siguientes etapas: a) preparar una composición líquida sol-gel en forma de solución que contiene al menos un precursor orgánico de la matriz en un solvente; b) depositar la solución líquida dentro de un molde o sobre un soporte en forma de capa o microestructura; c) condensar la solución líquida que contiene el precursor orgánico en el molde o en el soporte, hasta dar lugar a un gel orgánico húmedo; d) secar el gel húmedo; y e) someter el gel a pirólisis, en atmósfera inerte a una temperatura igual o superior a 800°C; donde al menos un precursor del Bi se adiciona en la primera etapa a) disolviéndose en el solvente junto al precursor orgánico para formar parte de la composición sol-gel, o se adiciona en la tercera etapa c) impregnando el gel orgánico húmedo con una solución del precursor de Bi en un solvente antes del secado; y donde el material presenta un área superficial de Bi comprendida entre $2.5 \cdot 10^2 \text{ cm}^2/\text{g}$ y $2.5 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}$, la matriz presenta una porosidad intrínseca accesible comprendida entre 10% y 95% respecto al carbono amorfo no poroso.

DESCRIPCIÓN

MATERIAL COMPUESTO QUE COMPRENDE UNA MATRIZ POROSA DE CARBÓN AMORFO Y
NANOPARTÍCULAS DE BI OBTENIBLE MEDIANTE UN PROCEDIMIENTO SOL-GEL,
PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y SU USO

Campo de la invención

La invención se encuadra en el área de la tecnología de ciencia de
materiales y su sector de aplicación son los dispositivos para la
detección electroquímica de contaminación por metales pesados en
soluciones acuosas. Concretamente, se refiere a un procedimiento de
preparación de carbón poroso nanoestructurado con nanopartículas
metálicas y a su aplicación en el campo de los sensores
electroquímicos.

Estado de la técnica

En el área de los dispositivos para detección electroquímica de
contaminación como son metales pesados, la innovación se dirige
principalmente al desarrollo de sistemas portátiles cada vez más
sensibles, con menores límites de detección y para una gama más amplia
de analitos. También se intenta desarrollar sistemas que permitan
hacer medidas en tiempo real sobre el terreno por parte de personal no
especializado. Los sensores de tipo electroquímico están entre los
mejor posicionados para responder a estas necesidades, debido a que
son dispositivos baratos, de respuesta rápida, sensibles, de bajo
consumo, que requieren de una instrumentación sencilla y de bajo
coste. Sin embargo para responder a las demandas del mercado, es
necesario que se produzcan avances que permitan mejorar sus
prestaciones en términos de fiabilidad, costes (para poder fabricarlos
de usar y tirar), y empleo de materiales no contaminantes, para
aplicaciones particulares. Estos avances son especialmente demandados
en el campo del control medioambiental y de alimentos y,
particularmente, en el desarrollo de dispositivos para la medida de
metales pesados, a causa del aumento de las concentraciones de metales
pesados en el medio natural provocado por actividades antropogénicas.

Actualmente los metales pesados en aguas se analizan en laboratorios centralizados por técnicas de absorción atómica. Una alternativa establecida a nivel de laboratorio es la técnica llamada voltamperometría de redisolución anódica (ASV, del inglés *Anodic Stripping Voltammetry*). Es una técnica electroquímica que se basa en la amalgama de los analitos con otro metal presente en el electrodo de trabajo. El metal que se ha venido utilizando en ASV es el Hg pero la legislación es cada día más estricta en su utilización en todos los ámbitos debido a su elevada toxicidad. La posibilidad de substituir en este tipo de aplicación el Hg por Bi, que no presenta problemas para el medio ambiente, ha sido ampliamente estudiada en la última década (Švancara, I.; Prior, C.; Hočevar, S. B.; Wang, J., A Decade with Bismuth-Based Electrodes in Electroanalysis. *Electroanalysis* 2010, 22 (13), 1405-1420). Actualmente, los expertos del área de los electrodos de Bi consideran que las mayores perspectivas de desarrollo e innovación se centran en la miniaturización de los dispositivos y los nuevos tipos de ensamblajes de Bi para los mismos. Se requiere avanzar en la fabricación de electrodos de Bi, los cuales están basados actualmente en la electrodeposición de capas de Bi sobre diferentes materiales de carbono o electrodos de capa gruesa que emplean pastas de Bi u otros materiales compuestos, debido a sus limitadas prestaciones o a su proceso de fabricación.

Por otra parte, en las últimas décadas se ha progresado mucho en la miniaturización de celdas electroquímicas y actualmente se pueden utilizar electrodos con geometrías planares que permiten analizar volúmenes de muestra de unos pocos microlitros. Estas tecnologías, adaptadas de la industria microelectrónica, son eficaces y de bajo coste aunque sólo permiten la fabricación de dispositivos de metal, óxidos metálicos o silicio. Ésta es una importante limitación ya que el carbono es el material mejor adaptado para fabricar electrodos para medidas electroquímicas. Aunque se pueden fabricar electrodos planares de carbono por serigrafía, esta técnica no permite fabricar eficazmente motivos por debajo de 50 μm . En este sentido un alternativa sería utilizar técnicas de fabricación no convencionales que sean más versátiles como por ejemplo aquellas englobadas en la llamada litografía blanda (del inglés *soft lithography*; Xia, Y. N.;

Whitesides, G. M., Soft lithography. Annual Review of Materials Science 1998, 28, 153-184). Con estas técnicas no fotolitográficas se replican estructuras mediante moldes flexibles de bajo coste que permiten estructurar líquidos y resinas. Así, por ejemplo, con estos
5 métodos se han obtenido microelectrodos de carbono a partir de la pirólisis de resinas poliméricas (Kovarík, M. L.; Torrence, N. J.; Spence, D. M.; Martin, R. S., Fabrication of carbon microelectrodes with a micromolding technique and their use in microchip-based flow analyses. Analyst 2004, 129 (5), 400-405). Sin embargo, la adhesión de
10 estas resinas a los substratos de silicio comúnmente utilizados no es óptima y los motivos se despegan, hecho que hasta la fecha ha impedido el desarrollo comercial de este tipo de productos en el campo de los sensores.

15 Existen diferentes patentes relacionadas con los sensores electroquímicos basados en bismuto, la mayor parte de ellas relacionadas con el desarrollo de capas de Bi sobre otros materiales conductores. En la patente US8128794 B2 de Rhee et al. se especifica que la capa de bismuto incluye partículas de Bi de entre 6 y 300 nm
20 (US8128794 B2: Rhee, C. K.; Lee, M. K.; Uhm, Y. R.; Lee, H. M.; Park, J. J.; Lee, G.; Chae, E. J.; Chang Kyu, R.; Eun Jin, C.; Gyoung-Ja, L.; Hi Min, L.; Jin Ju, P.; Min Ku, L.; Young Rang, U.; Eom, Y.; Lee, C.; Lee, S.; Hong, S. M.; Lee, J. K.; Kim, J. M. Water pollution sensor for detecting heavy metal, has bismuth powders included bismuth
25 layer formed on portion of exposed conductive layer formed on polymer film base material). Sin embargo, el objeto de la invención es en este caso un sensor y no un proceso como el que aquí se propone para obtener el material compuesto activo que forma parte de un sensor similar. Para la presente invención también es pertinente la solicitud
30 de patente CN102211183 (A) que se refiere a un material de Bi nanoestructurado con tamaños de partícula de 50-100 nm (Bai, H.; Li, J.; Lu, X.; Wang, C.; Xi, G.; Yan, Y.; Yang, H. Nanostructured bismuth material for bismuth-modified electrode, comprises hexagonal crystalline phase containing spherical bismuth nanoparticles). Sin
35 embargo se especifica que la fase de Bi que se obtiene es hexagonal, siendo la que se obtiene en esta invención tetragonal. El método de preparación es en este caso a partir de una solución de sales de Bi e

hidrato de hidracina tratadas entre 120 y 180°C. Asimismo, es importante notar que estas nanopartículas no son soportadas en una matriz de carbono sino que dichas nanopartículas son utilizadas directamente para preparar el transductor

5

Por otra parte, la preparación de xerogeles y aerogeles de carbono es bien conocida (CN 102211183 A). La incorporación de dopantes como P, B, As, Sb en este tipo de materiales a escala molecular, es decir sin formar agregados de mayor tamaño como nanopartículas, ha sido ya descrita en US5358802 (Meyer et al.) para su utilización en electrodos de intercalación en pilas. La incorporación de 5-10% en peso de Pt, Rh, Ir, Pd formando agregados iguales o inferiores a 1 micra en aerogeles de Carbono para la aplicación como electrodos en dispositivos de conversión de energía también ha sido divulgada en este último documento referenciado.

15

Tal y como se ha expuesto, en el campo de los sensores de metales pesados por ASV basados en la utilización de electrodos de Bi existe la necesidad de poder disponer de sistemas portátiles, libres de materiales contaminantes, que permitan hacer medidas in-situ, utilizando electrodos de usar y tirar y que requieran un mínimo consumo de reactivos. Además se desea aumentar la sensibilidad y límite de detección de estos sistemas. Para ello es necesario poder:

20

25

- Reducir el tamaño de los electrodos - miniaturización.
- Disminuir los costes de producción de los electrodos.
- Mejorar la sensibilidad de los electrodos.
- Aumentar el número de analitos que se pueden analizar de forma simultánea.

30

La presente invención pretende dar respuesta a estas necesidades, mediante un material compuesto constituido por una matriz porosa de carbono amorfo en la que se encuentran embebidas nanopartículas de Bi que se obtiene mediante un procedimiento sol-gel para ser utilizado en electrodos. Con el fin de facilitar la adhesión a determinados soportes sólidos, la invención se refiere también al procedimiento que

35

hace posible que el material obtenido contenga además una segunda matriz, interpenetrada con la matriz de carbono.

Descripción general de la invención

5

Un primer objeto de la presente invención está constituido por un material compuesto que comprende una matriz porosa de carbono amorfo con un tamaño de poro comprendido entre 2 y 1000 nm, en la que se encuentran embebidas y distribuidas homogéneamente nanopartículas esféricas de tamaño comprendido entre 5 y 500 nm de al menos un elemento metálico que es Bi en fase cristalina tetragonal, obtenible mediante un procedimiento que comprende al menos las siguientes etapas, esquematizadas en la Figura 1:

10

- a) preparar una composición líquida sol-gel en forma de solución que contiene al menos un precursor orgánico de la matriz en un solvente;
- b) depositar la solución líquida dentro de un molde, o sobre un soporte en forma de capa o microestructura;
- c) condensar la solución líquida que contiene el precursor orgánico en el molde o en el soporte, hasta dar lugar a un gel orgánico húmedo;
- d) secar el gel húmedo; y
- e) someter el gel a pirólisis, en atmósfera inerte a una temperatura igual o superior a 800°C;

15

20

25

30

donde al menos un precursor del Bi se adiciona en la primera etapa a) disolviéndose en el solvente junto al precursor orgánico para formar parte de la composición sol-gel, o se adiciona en la tercera etapa c) impregnando el gel orgánico húmedo con una solución del precursor de Bi en un solvente antes del secado; y donde el material presenta un área superficial de Bi comprendida entre $2.5 \cdot 10^2$ cm²/g y $2.5 \cdot 10^5$ cm²/g y la matriz presenta una porosidad intrínseca accesible comprendida entre 10% y 95% respecto al carbono no poroso (medido por adsorción de nitrógeno).

35

Gracias al proceso descrito de obtención del material, éste presenta una distribución homogénea de las nanopartículas en la matriz. Debe

entenderse que las partículas están "distribuidas homogéneamente" porque no se encuentran aglomeradas en uno o varios puntos de la matriz, de tal forma que tomando cualquier parte de material la distribución de las mismas es similar, tal como se representa en la

5 Figura 2. En el material obtenido con el proceso descrito, la presencia de nanopartículas (en particular de Bi) distribuidas y dispersas sin formar agregados en todo el volumen de una matriz porosa de carbono amorfo hace que en comparación con los electrodos de Bi convencionales, se tenga una mayor área superficial accesible de Bi

10 que en otras geometrías para una misma cantidad total de Bi, contribuyendo a disminuir el coste y a favorecer una mayor sensibilidad en la detección de metales pesados. Por ejemplo, comparando con las capas delgadas de Bi también utilizadas como electrodos para este tipo de sensores se puede estimar que el área

15 superficial para 1 g de Bi en forma de capa de espesor 50 nm o bien en forma de nanopartículas de 50 nm de diámetro es un orden de magnitud superior para estas últimas.

Otras ventajas son:

- 20
- El material obtenido presenta una porosidad intrínseca entre un 10 y un 95 % que puede ser beneficiosa para la aplicación.
 - El material obtenido presenta una conductividad eléctrica intrínseca entre $1 \cdot 10^{-3}$ S/m y $2.5 \cdot 10^4$ S/m suficiente para su
 - 25 utilización en análisis por diferentes técnicas voltamperométricas.
 - Permite obtener directamente las nanopartículas de Bi metálico, a diferencia de otros métodos reportados en la literatura en los que se utiliza óxido de Bi que debe ser posteriormente reducido para poder proceder a la detección de metales pesados.

30

La obtención del material compuesto mediante el procedimiento descrito presenta también las siguientes ventajas de la química sol-gel: es económico, de rápida realización y presenta un rendimiento elevado. Por otra parte, en la química sol-gel se parte de precursores en

35 solución que reaccionan y forman un sólido poroso conservando la forma y el volumen que líquido adquiere en el recipiente que lo contiene. Esto conlleva otra ventaja al hacer posible la producción de

electrodos directamente mediante procesos que utilizan precursores líquidos como el *spin-coating*, *dip-coating*, el *spray-coating* o la litografía blanda. Con estas técnicas se pueden rebajar los costes de producción gracias a un mejor aprovechamiento del material de partida y a la simplificación del proceso (menos etapas y más simples) y en algunas de ellas (*spin-coating*, *dip-coating*) se pueden depositar capas de espesor controlable o incluso microestructuras de geometrías predefinidas. Así, el uso de estas técnicas, que el objeto de la invención hace posible, presenta otras ventajas en comparación con procesos actualmente utilizados para la definición de los electrodos como la serigrafía de pasta de carbono. Estas son la posibilidad de conseguir una mayor resolución en la definición de los electrodos o incluso permitir fabricar geometrías de electrodos hasta ahora inviables.

Otra ventaja de la obtención del material compuesto mediante el proceso definido reside en la versatilidad del método sol-gel, que admite ligeras modificaciones en la química del sistema para a) integrar otros elementos de interés (como se explicará más adelante, por ejemplo Sb) en las nanopartículas metálicas y formar aleaciones o estructuras más complejas, como una corteza alrededor de ellas, b) funcionalizar la matriz de carbono para poder detectar otro tipo de contaminantes, por ejemplo añadiendo en el sol inicial otros precursores adicionales, o bien modificar sus características físicas para hacer posible su adherencia a un determinado sustrato.

Un segundo objeto de la presente invención es el propio método de obtención del material compuesto antes descrito, es decir, un método sol-gel que comprende al menos las siguientes etapas y que presenta las ventajas comentadas aquí:

- a) preparar una composición líquida sol-gel en forma de solución que contiene al menos un precursor orgánico de la matriz en un solvente;
- b) depositar la solución líquida dentro de un molde, o sobre un soporte en forma de capa o microestructura;

c) condensar la solución líquida que contiene el precursor orgánico en el molde o en el soporte, hasta dar lugar a un gel orgánico húmedo;

d) secar el gel húmedo; y

5 e) someter el gel a pirólisis, en atmósfera inerte a una temperatura igual o superior a 800°C,

donde al menos un precursor del Bi se adiciona en la primera etapa a) disolviéndose en el solvente junto al precursor orgánico para formar parte de la composición sol-gel, o se adiciona en la tercera etapa c) 10 impregnando el gel orgánico húmedo con una solución del precursor de Bi en un solvente antes del secado.

Un tercer objeto de la presente invención es un polvo constituido a partir del material compuesto descrito anteriormente, que (tras 15 molienda) presenta una granulometría de tamaño comprendido entre 1 y 15 micras.

Asimismo, constituye otro objeto de la presente invención el uso del material compuesto descrito anteriormente para la fabricación de 20 transductores electroquímicos, en el caso más especial siendo el transductor electroquímico un electrodo.

De esta forma, la presente invención engloba asimismo el transductor electroquímico constituido a partir del material compuesto descrito en 25 la presente memoria, en el cual el material compuesto constituye el elemento activo.

Descripción detallada de la invención

30 Según una primera forma de realización de la invención, el precursor del Bi metálico se introduce en la composición líquida sol-gel que se prepara en la primera etapa, quedando atrapado en la matriz orgánica que se forma durante la condensación-gelificación en la tercera etapa. En esta realización, el precursor de Bi está presente en la 35 composición líquida sol-gel en un porcentaje comprendido entre 1% y 20% en masa total de dicha composición.

Según una segunda forma de realización del proceso, el precursor de Bi se introduce en la matriz orgánica al final de la tercera etapa de condensación y antes de llevar a cabo las etapas cuarta y quinta de secado y tratamiento térmico. En este caso, se procede preferiblemente a la impregnación del gel orgánico con una solución en la que se ha disuelto al menos un precursor a base de Bi en un solvente. La concentración molar en precursor a base de Bi de dicha solución se encuentra preferiblemente entre 0.01 M y 0.4 M, y más preferiblemente entre 0.02 y 0.2 M.

10

El precursor de Bi metálico es preferentemente seleccionado dentro del grupo compuesto por sales de este metal, como pueden ser nitratos, carbonatos, cloruros, acetatos, hidróxidos y óxidos.

15 En un modo preferido, el precursor orgánico de la matriz de carbono es seleccionado entre derivados del benceno y aldehídos. Más preferentemente, el derivado del benceno es resorcinol (benceno-1,3-diol) y el aldehído es un formaldehído. En cualquier caso, con cualquier precursor orgánico de la matriz, éste constituye
20 preferentemente entre 0.01% y 95% en masa total de la composición sol-gel, o todavía más preferiblemente entre 3% y 60 % de la masa total de la composición sol-gel.

Debe entenderse en el ámbito de la presente invención que el solvente
25 en el que se disuelve el precursor de Bi metálico, ya sea al añadirse en la primera etapa o en la tercera, es cualquier solvente capaz de disolver dicho precursor. Preferiblemente, el solvente de la composición líquida sol-gel (y en su caso, el solvente en el que se diluye el precursor de Bi metálico si se añade mediante impregnación
30 del gel) puede ser seleccionado dentro del grupo compuesto por agua, un alcohol, ácido acético y cualquier mezcla de los mismos. En una realización particular y preferida, el solvente del precursor orgánico en la primera etapa es diferente al solvente del Bi cuando éste se adiciona en la tercera etapa por impregnación.

35

Para promover la condensación de los precursores orgánicos y la formación posterior del gel puede ser necesaria la inclusión de

catalizadores en la composición sol-gel. Estos catalizadores, que tienen por objeto aumentar el pH de la solución son preferentemente carbonato sódico e hidróxido amónico (Na_2CO_3 y NH_4OH).

- 5 También en un caso preferido, se añade además a la composición líquida sol-gel al menos un agente seleccionado dentro del grupo compuesto por: un segundo agente de control de pH, un agente modificador inductor de porosidad, y un agente de control de la viscosidad de la composición sol-gel, y cualquier combinación de los mismos.

10

En lo que se refiere al volumen del recipiente o molde, debe indicarse que este aspecto no resulta relevante para la consecución del método y puede adquirir cualquier valor que tenga interés en el proceso de producción industrial del material, si bien es cierto que debido a la química sol-gel cualquier experto sabe que tamaños excesivos pueden hacer inviable el proceso descrito. Por esta razón, en una variante de la invención la composición sol-gel se deposita siendo líquida en un molde o recipiente que la contenga de un volumen preferiblemente inferior a 2000 ml, más preferiblemente inferior a 500 ml, y más

15 preferiblemente todavía de entre 20 y 200 ml. El recipiente suele cerrarse herméticamente y se mantiene a un temperatura preferible de entre 20°C y 80°C, más preferiblemente todavía entre 50°C y 70°C hasta que se produce la condensación completa de los precursores orgánicos y se forma un gel.

25

La obtención del material nanocompuesto de carbono mediante su condensación en un molde es muy adecuada cuando se desean obtener transductores por serigrafía o, en general, electrodos convencionales.

- 30 En una otra variante de la invención la composición sol-gel se deposita en forma de capa sobre la totalidad o una parte de un soporte o sustrato mediante cualquier técnica apropiada para un depósito en fase líquida conocidas por expertos en la materia, entre los que se pueden citar de manera preferible las técnicas de *spin-coating*, *dip-coating* o *spray-coating*.
- 35

En este caso el depósito se debe efectuar cuando la viscosidad de la

composición sol-gel es la adecuada para la técnica de depósito empleada. En este sentido, como la viscosidad del sol aumenta de forma exponencial a medida que pasa el tiempo y por tanto se puede hacer el depósito de la capa en condiciones óptimas seleccionando como
5 instante de depósito aquel en que la viscosidad de la solución sea la más conveniente según el método empleado. En esta variante no se toman medidas para evitar la evaporación del solvente, la cual facilita el proceso de gelificación aumentando la velocidad a la que se produce la condensación de la matriz orgánica. En esta invención se entiende que
10 "depositar en solo parte del soporte" comprende cualquier forma de nano, micro o macro estructuración de la capa como por ejemplo la que se puede conseguir por litografía, disolución selectiva, impresión por chorro de tinta, o cualquier otro sistema conocido por el experto en la materia capaz de generar una estructuración de la capa dando lugar
15 a zonas recubiertas por la composición sol-gel y otras que no lo son.

El soporte sobre el que se deposita la composición líquida sol-gel puede ser seleccionado dentro del grupo compuesto por materiales plásticos como el poliéster o el polietileno tereftalato; alúmina,
20 vidrio o silicio. Preferiblemente, el espesor de la capa a depositar sobre el soporte es inferior a 100 micras, siendo más preferiblemente inferior a 10 micras.

La obtención del material nanocompuesto de carbono mediante su
25 deposición en forma de capa sobre un soporte o substrato es idónea para la fabricación de electrodos miniaturizados de capa fina, ya que dichos electrodos se preparan directamente del método que aquí se describe.

30 La etapa de secado del gel se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o bien calentando a temperaturas más elevadas. En otra variante de la invención el secado del gel puede realizarse utilizando tecnologías de fluidos supercríticos, mediante el intercambio del solvente atrapado en los poros del gel húmedo por CO₂ líquido y su
35 posterior extracción en condiciones supercríticas tal y como se describe en la literatura (Pekala, R. W., Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. Journal of Materials

Science 1989, 24 (9), 3221-3227).

Según la forma de realización preferida de la invención, la etapa de pirólisis se realiza en una atmosfera inerte (de gas Argón o Nitrógeno) a una temperatura entre 800°C y 1000°C, más preferentemente a una temperatura de 900°C. La duración del tratamiento a la temperatura de pirólisis está preferentemente comprendida entre 1 y 4 horas, siendo más preferentemente todavía de 2 horas.

En un caso preferido, las partículas de Bi de forma esférica presentan preferentemente un tamaño (diámetro medio) comprendido entre los 30 nm y los 300 nm, siendo dicho tamaño medio más preferentemente de 60 nm. La forma y el tamaño de las nanopartículas se han medido mediante microscopia electrónica de barrido (Figura 3).

En un caso preferido de la invención, las nanopartículas de Bi comprenden además otros elementos metálicos seleccionados entre Sb, Cu y su combinación. Dichos elementos metálicos son adicionados a la composición sol-gel por medio de precursores que los contienen, y de la misma forma que en el caso del bismuto: en la primera etapa a) disolviéndose en el solvente junto al precursor orgánico para formar parte de la composición sol-gel, o en la tercera etapa c) impregnando el gel orgánico húmedo con una solución del precursor o precursores de Sn y/o Cu en el solvente antes del secado. El precursor o precursores de Cu y Sb son seleccionados dentro del grupo de sales de estos metales compuesto por nitratos, carbonatos, cloruros, acetatos, hidróxidos y óxidos.

En una realización preferida de la invención, el material compuesto comprende además una segunda matriz interpenetrada con la matriz de carbono, que es una matriz de SiO₂ y que se añade al precursor del carbono en la primera etapa mediante al menos un precursor de SiO₂.

El precursor de Si es seleccionado dentro del grupo de compuestos formado por alcóxido de Si, tetracloruro de Si, silicato de amonio, ácido silícico, silicato sódico, ortosilicato de sodio, pirosilicato de sodio y cualquier combinación de los mismos. Los alcóxidos de

Silicio se seleccionan dentro del grupo compuesto por tetramethoxisilano, tetraetoxiortosilano, (3-mercaptopropil)-trimetoxisilano, (3-aminopropil)triethoxisilano, N-(3-triméthoxysilylpropyl)-pyrrole, 3-(2,4-dinitrofenilamino)propiltriethoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimethoxisilano, feniltriethoxisilano y metiltriethoxisilano.

La relación molar entre el precursor de SiO₂ y el precursor orgánico de la matriz de carbono en la solución líquida sol-gel que se prepara en la primera etapa del procedimiento está comprendida entre 0.1 y 0.5.

También de manera preferida, el material compuesto objeto de interés es obtenible mediante un procedimiento en el que además se funcionaliza la matriz de carbono mediante la disolución de los precursores pertinentes en la etapa de formación del sol (etapa a) según la descripción general de la invención).

El material obtenido se caracteriza por el hecho de poder ser utilizado en la detección de pequeñas concentraciones de metales pesados tales como Cd, Pb, Zn, Cu y Ni en solución, como puede ser el agua. Por esta razón, dicho material compuesto tiene como fin preferido formar parte de la composición de transductores electroquímicos, constituyendo el elemento activo del mismo que va a reaccionar y determinar la concentración de los metales pesados. Dicho elemento activo convierte el transductor electroquímico en un sensor. En el caso más preferido, el sensor tiene la capacidad de detección selectiva mediante técnicas voltamperométricas de redisolución anódica (ASV) de metales pesados seleccionados entre los citados aquí: Cd, Pb, Zn, Cu y Ni en solución.

En una realización preferida, el transductor electroquímico es un transductor miniaturizado y se fabrica mediante una única etapa que consiste en depositar el material compuesto por litografía blanda sobre un substrato adecuado (materiales plásticos como el poliéster o el polietileno tereftalato; alúmina, vidrio o silicio). En otra realización preferida, el transductor electroquímico es un transductor

miniaturizado y se fabrica mediante deposición de una o más capas de espesor inferior a 10 micras del material compuesto por deposición mediante una de las técnicas seleccionadas entre *spin-coating*, *dip-coating*, *spray-coating*.

5

Descripción de las figuras

La **Figura 1** presenta un esquema del procedimiento de preparación del material compuesto objeto de la invención.

10

Etapa a): Preparación de la composición líquida sol-gel.

Etapa b): Deposición del sol-gel en el molde o el soporte.

Etapa c): Condensación-gelificación de la composición líquida.

Etapa d): Secado del gel.

15 Etapa e): Pirólisis del gel.

Etapa f): Adición de precursores de Bi metálico a la composición líquida sol-gel o impregnación del gel líquido condensado con una solución de precursores de Bi metálico en solvente.

20 La **Figura 2** muestra un difractograma de Rayos X del material compuesto obtenido con el proceso objeto de la invención.

La **Figura 3** muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido del material compuesto obtenido con el proceso objeto de la invención.

25

En la **Figura 4** se presentan la curvas voltamperométricas de onda cuadrada que demuestran la detección electroquímica simultánea por ASV de concentraciones de Cd, Pb, Zn y Cu a una concentración de 50 ppb.

30 En la **Figura 5** y la **Figura 6** se presentan la curvas voltamperométricas que demuestran la detección electroquímica por ASV de concentraciones de Cd y Pb entre 10 ppb y 80 ppb y entre 2 ppb y 10 ppb, respectivamente.

35 Ejemplos

A continuación se especifican los detalles de la síntesis de

materiales compuestos objeto de la presente invención, y se analizan sus propiedades para la detección de metales pesados como material activo de un sensor mediante ASV.

5 Ejemplo 1. Preparación de un material compuesto según la presente invención.

Precursores empleados:

- 10 - R: Resorcinol de la empresa Sigma Aldrich de pureza >99.0 %
- F: Solución de Formaldehído al 37 % en peso en Agua con 10-15% de Metanol (estabilizante) de la empresa Sigma Aldrich
- $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de la Empresa Sigma Aldrich de pureza >98%
- Agua destilada (H_2O)
- 15 - Ácido acético (CH_3COOH) de pureza >99.7 %
- Na_2CO_3 de Sigma Aldrich de pureza >99.95 %

Se preparó una solución con la siguiente composición molar inicial:

20 1 R, 2 F, 18.9 H_2O , 0.01 Na_2CO_3

30 ml de esta composición sol-gel se vertieron en un recipiente que se cerró herméticamente con un tapón a este efecto y se mantuvo en una estufa a 60°C. Al cabo de aproximadamente 2 h se había formado un gel.

25 El gel se mantuvo 24 h más en la estufa a 60°C. Se extrajo el gel de su recipiente y se rompió en trozos irregulares cuya mayor dimensión tenía entre 1 y 2 cm los cuales se sumergieron durante 2 h en CH_3COOH .

Se preparó una solución 0.2 M de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en CH_3COOH . Se sacaron
30 los trozos de gel sumergidos en CH_3COOH durante al menos 2 h y se sumergieron durante 1h en esta solución.

Los trozos de gel orgánico impregnados con la solución de Nitrato de Bi se extrajeron de la misma y se pusieron en un cristizador que se
35 situó debajo de una campana de extracción para proceder a la evaporación del CH_3COOH , durante 24 h.

Se procedió al tratamiento de pirólisis del gel seco en un horno tubular en una atmósfera de Nitrógeno con un flujo de 120 cc/min. Se calentó el material de temperatura ambiente hasta 350°C a una
5 velocidad de 100°C/h. Durante 30 minutos el material se mantuvo a 350°C y a continuación se volvió a calentar hasta 600°C a 100°C/h y de 600°C hasta 900°C a 200°C/h. El material se mantuvo a 900°C durante 2h y a continuación se enfrió hasta temperatura ambiente a 350°C/h.

10 El material resultante es una matriz de carbono amorfo que contiene nanopartículas de Bi tal como se aprecia en el difractograma de la Fig. 2, en la que se muestra como los datos experimentales se han podido ajustar mediante el método Rietveld considerando únicamente el Bi tetragonal como fase cristalina. Dicho ajuste ha mostrado que el
15 tamaño medio de las partículas se sitúa alrededor de los 60 nm. Esta microestructura queda confirmada por la imagen de microscopia electrónica de barrido y el correspondiente histograma de tamaños de partículas de la Figura 3.

20 Se observó, tanto en el material aquí obtenido como en los correspondientes a los ejemplos que siguen, las nanopartículas de Bi se encuentran recubiertas por una capa de óxido de Bi (Bi_2O_3). Se trata de un óxido que se forma espontáneamente al entrar el material en contacto con el aire después de la etapa de pirolisis en atmósfera
25 inerte. También se comprobó que en cualquier proceso de medida electroquímica empleando este material la capa de óxido que recubre las nanopartículas se reduce y se convierte en Bi metálico, por lo que su existencia no interfiere en la medida.

30 **Ejemplo 2.** Estudio de las propiedades electroquímicas del material compuesto preparado en el Ejemplo 1.

El material resultante de la pirólisis se molió durante 5 minutos en pasta mediante un mortero de bolas Retzsch y se mezcló con una
35 parafina a razón de 1 g de material por 0.4 ml de parafina. Una pequeña cantidad de esta pasta se comprimió en un cilindro de teflón con una barrita de acero, de modo que la pasta quedase enrasada en uno de los

extremos del cilindro y así poder comprobar su eficacia como electrodo de trabajo para la detección de metales pesados.

La detección de Cd y Pb del material se comprobó en soluciones acuosas tamponadas a pH 4.5 de diferente concentración de estos metales utilizando la técnica de ASV, donde la redisolución se realizó por voltamperometría de onda cuadrada. Se empleó un tiempo de acumulación de 120 s a -1.3 V, haciendo un barrido de -1.3 V hasta +0.8 V con una frecuencia de 20 Hz, una amplitud de 25 mV y un paso de 5 mV. Se utilizó un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y uno de Pt como electrodo auxiliar. Los picos de oxidación del Pb y el Cd para diferentes concentraciones se presentan en las Figuras 4 y 5.

Ejemplo 3. Preparación de un segundo material compuesto según la presente invención.

Precursores empleados:

- R: Resorcinol de la empresa Sigma Aldrich de pureza >99.0 %
- F: Solución de Formaldehído al 37 % en peso en Agua con 10-15% de Metanol (estabilizante) de la empresa Sigma Aldrich
- $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de la Empresa Sigma Aldrich de pureza >98%
- Agua destilada (H_2O)
- Ácido acético (CH_3COOH) de pureza >99.7 %
- Glicerol Formal (GF) (47% 5-hydroxy-1,3-dioxane, 33% 4-hydroxymethyl-1,3-dioxolane)

Se preparó una solución con la siguiente composición molar:

1 R, 2 F, 3.85 CH_3COOH , 0.57 NH_4OH , 6.36 GF, 0.14 Bi

Para ello se disolvió primero la cantidad de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 5 ml GF para obtener una concentración 0.25 M y a esta mezcla se le añadió R y después F. El pH de la mezcla se aumentó desde 2 hasta 4 con una solución acuosa de NH_4OH para favorecer la formación del gel. Después de añadir el NH_4OH , el sol se puede volver ligeramente opaco y el pH se

puede ajustar con CH_3COOH , lo que hace que se redisuelvan los precipitados obteniéndose un sol completamente transparente. Estas mezclas se vertieron en un recipiente que se cerró herméticamente con un tapón a este efecto y se mantuvo en una estufa a 60°C . En menos de 5 12 h se había formado un gel. El gel se mantuvo 24 h más en la estufa a 60°C . Se extrajo el gel de su recipiente y se rompió en trozos irregulares cuya mayor dimensión tenía entre 1 y 2 cm y se pusieron en un cristallizador que se situó debajo de una campana de extracción para proceder al secado del gel durante 24h. El gel seco se pirolizó y 10 caracterizó como en el ejemplo 1 obteniéndose resultados comparables. El estudio de las propiedades electroquímicas del material compuesto resultante se realizó en las mismas condiciones descritas en el ejemplo 2, obteniéndose resultados comparables.

15 **Ejemplo 4.** Preparación de un tercer material compuesto según la presente invención.

Precursores empleados:

- 20 - R: Resorcinol de la empresa Sigma Aldrich de pureza $>99.0\%$
- F: Solución de Formaldehído al 37% en peso en Agua con $10-15\%$ de Metanol (estabilizante) de la empresa Sigma Aldrich
- $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de la Empresa Sigma Aldrich de pureza $>98\%$
- Agua destilada (H_2O)
- 25 - Acido acético (CH_3COOH) de pureza $>99.7\%$
- (3-Aminopropil)triétoxissilano (APTES) de pureza $>98\%$
- Etanol Absoluto (EtOH)

Se preparó una solución con la siguiente composición molar:

30

1 R, 2 F, 9.62 CH_3COOH , 1.23 APTES, 53.23 EtOH , 0.02 Bi

Para ello se disolvió primero la cantidad de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en CH_3COOH y 35 se añadió el solvente (EtOH) y el APTES para luego disolver el R y finalmente añadir la solución de F. El sol se vertió en un recipiente

que se cerró herméticamente con un tapón a este efecto y se mantuvo en una estufa a 60°C. En menos de 1 h se había formado un gel. El gel se mantuvo 24 h más en la estufa a 60°C. Se extrajo el gel de su recipiente y se rompió en trozos irregulares cuya mayor dimensión

5 tenía entre 1 y 2 cm y se pusieron en un cristalizador que se situó debajo de una campana de extracción para proceder al secado del gel durante 24h. El gel seco se pirolizó y caracterizó como en los ejemplos 1 y 3 obteniéndose resultados corables. El estudio de las propiedades electroquímicas del material compuesto resultante se

10 realizó en las mismas condiciones descritas en el ejemplo 2, obteniéndose resultados comparables.

REIVINDICACIONES

1. Un **material compuesto** que comprende una matriz porosa de carbono amorfo con un tamaño de poro comprendido entre 2 y 1000 nm, en la que se encuentran embebidas y distribuidas homogéneamente nanopartículas esféricas de tamaño comprendido entre 5 y 500 nm de al menos un elemento metálico que es Bi en fase cristalina tetragonal, obtenible mediante un procedimiento que comprende al menos las siguientes etapas:

- a) preparar una composición líquida sol-gel en forma de solución que contiene al menos un precursor orgánico de la matriz en un solvente;
- b) depositar la solución líquida dentro de un molde, o sobre un soporte en forma de capa o microestructura;
- c) condensar la solución líquida que contiene el precursor orgánico en el molde o en el soporte, hasta dar lugar a un gel orgánico húmedo;
- d) secar el gel húmedo; y
- e) someter el gel a pirólisis, en atmósfera inerte a una temperatura igual o superior a 800°C;

donde al menos un precursor del Bi se adiciona en la primera etapa a) disolviéndose en el solvente junto al precursor orgánico para formar parte de la composición sol-gel, o se adiciona en la tercera etapa c) impregnando el gel orgánico húmedo con una solución del precursor de Bi en un solvente antes del secado; y donde el material presenta un área superficial de Bi comprendida entre $2.5 \cdot 10^2 \text{ cm}^2/\text{g}$ y $2.5 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}$ y la matriz presenta una porosidad intrínseca accesible comprendida entre 10% y 95% respecto al carbono no poroso.

2. Material compuesto según la reivindicación 1, donde el precursor orgánico de la matriz de carbono es seleccionado entre derivados del benceno y aldehídos.

3. Material compuesto según la reivindicación anterior, donde el derivado del benceno es resorcinol y el aldehído es un formaldehído.

4. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el precursor orgánico de la matriz constituye entre 0.01% y 95% en masa total de la composición sol-gel.
- 5 5. Material compuesto según la reivindicación anterior, donde el precursor orgánico de la matriz constituye entre 3% y 60% en masa total de la composición sol-gel.
6. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones
10 anteriores, donde el solvente de la composición líquida sol-gel es seleccionado dentro del grupo compuesto por agua, un alcohol, ácido acético y cualquier mezcla de los mismos.
7. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones
15 anteriores, donde se añade a la solución líquida sol-gel al menos un catalizador para favorecer la condensación y formación del gel y aumentar el pH, siendo seleccionado entre carbonato sódico e hidróxido amónico.
- 20 8. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde se añade a la solución líquida sol-gel al menos un agente seleccionado dentro del grupo compuesto por: un segundo agente de control de pH, un agente modificador inductor de porosidad, y un agente de control de la viscosidad de la composición sol-gel y
25 cualquier combinación de los mismos.
9. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el volumen del molde es inferior a 2000 ml.
- 30 10. Material compuesto según la reivindicación anterior, donde el volumen del molde está comprendido entre 20 y 200 ml.
11. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la condensación en el molde se realiza a una
35 temperatura comprendida entre 20°C y 80°C.
12. Material compuesto según la reivindicación anterior, donde la

condensación en el molde se realiza a una temperatura comprendida entre 50°C y 70°C.

13. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el soporte sobre el que se deposita la solución líquida sol-gel es seleccionado dentro del grupo formado por materiales plásticos seleccionados entre poliéster o polietileno tereftalato; alúmina, vidrio y silicio.
14. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y 13, donde la solución sol-gel se deposita sobre el soporte mediante una de las técnicas seleccionadas dentro del grupo compuesto por *spin-coating*, *dip-coating* y *spray-coating*.
15. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, 13 y 14, donde la capa de la solución líquida sol-gel se deposita con un espesor inferior a 100 micras.
16. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y 13 a 15, donde la solución sol-gel se deposita únicamente sobre parte del soporte mediante una de las técnicas seleccionadas dentro del grupo compuesto por litografía, disolución selectiva e impresión por chorro de tinta.
17. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el secado se lleva a cabo mediante una de las técnicas seleccionadas dentro del grupo formado por: secado a temperatura ambiente, secado a temperatura superior a la temperatura ambiente y secado por técnica de fluidos supercríticos mediante CO₂.
18. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la pirólisis se realiza en una atmosfera inerte de gas Argón o Nitrógeno a una temperatura comprendida entre 800°C y 1000°C.
19. Material compuesto según la reivindicación anterior, donde la pirólisis se lleva a cabo a una temperatura de 900°C.

20. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la duración del tratamiento a la temperatura de pirólisis está comprendida entre 1 y 4 horas.

5

21. Material compuesto según la reivindicación anterior, donde la duración del tratamiento a temperatura de pirólisis es de 2 horas.

22. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las nanopartículas de Bi tienen un tamaño
10 comprendido entre 30 y 300 nm.

23. Material compuesto según la reivindicación anterior, donde las nanopartículas de Bi tienen un tamaño medio de 60 nm.

15

24. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el precursor de Bi metálico es al menos una sal de este metal, siendo dicha sal seleccionada dentro del grupo compuesto por nitratos, carbonatos, cloruros, acetatos, hidróxidos y óxidos.

20

25. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el precursor de Bi está presente en la solución líquida sol-gel en un porcentaje comprendido entre 1% y 20% en masa total de dicha composición cuando dicho precursor del Bi metálico se
25 introduce en la composición líquida sol-gel que se prepara en la primera etapa.

26. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, donde la solución de solvente con la que se impregna el gel
30 condensado en la tercera etapa antes del secado contiene el precursor de Bi metálico en una concentración molar comprendida entre 0.01 M y 0.4 M.

27. Material compuesto según la reivindicación anterior, donde la
35 concentración molar del precursor de Bi metálico está comprendida entre 0.02 y 0.2 M.

28. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las nanopartículas de Bi comprenden al menos un segundo elemento metálico seleccionado entre Sb, Cu y la combinación de los mismos.

5

29. Material compuesto según la reivindicación anterior, donde el segundo elemento metálico es adicionado a la composición en la primera etapa a) disolviéndose en el solvente junto al precursor orgánico para formar parte de la composición sol-gel, o se adiciona en la tercera
10 etapa c) impregnando el gel orgánico húmedo con una solución del precursor de Bi en un solvente antes del secado.

30. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 28 ó 29, donde el precursor o precursores de Cu y Sb son seleccionados
15 dentro del grupo de sales de estos metales compuesto por nitratos, carbonatos, cloruros, acetatos, hidróxidos y óxidos.

31. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el material compuesto comprende además una segunda
20 matriz interpenetrada con la matriz de carbono amorfo, que es una matriz de SiO₂ y que se añade al precursor del carbono en la primera etapa mediante al menos un precursor de Si.

32. Material compuesto según la reivindicación anterior, donde el
25 precursor de Si es seleccionado dentro del grupo de compuestos formado por alcóxido de Si, tetracloruro de Si, silicato de amonio, ácido silícico, silicato sódico, ortosilicato de sodio, piroxilicato de sodio y cualquier combinación de los mismos.

30 33. Material compuesto según la reivindicación anterior, donde los alcóxidos de Silicio se seleccionan dentro del grupo compuesto por tetramethoxisilano, tetraetoxiortosilano, (3-mercaptopropil)-trimetoxisilano, (3-aminopropil)triethoxisilano, N-(3-triméthoxysilylpropyl)-pyrrole, 3-(2,4
35 dinitrofenilamino)propiltriethoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimethoxisilano, feniltriethoxisilano y metiltriethoxisilano.

34. Material compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 31 a 33, donde la relación molar entre el precursor de Si y el precursor orgánico de la matriz de carbono en la solución líquida sol-gel que se prepara en la primera etapa del procedimiento está comprendida entre 0.1 y 0.5 M.

35. Un **método de obtención** del material compuesto descrito en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprende al menos las siguientes etapas:

a) preparar una composición líquida sol-gel en forma de solución que contiene al menos un precursor orgánico de la matriz en un solvente;

b) depositar la solución líquida dentro de un molde, o sobre un soporte en forma de capa o microestructura;

c) condensar la solución líquida que contiene el precursor orgánico en el molde o en el soporte, hasta dar lugar a un gel orgánico húmedo;

d) secar el gel húmedo; y

e) someter el gel a pirólisis, en atmósfera inerte a una temperatura igual o superior a 800°C,

donde al menos un precursor del Bi se adiciona en la primera etapa a) disolviéndose en el solvente junto al precursor orgánico para formar parte de la composición sol-gel, o se adiciona en la tercera etapa c) impregnando el gel orgánico húmedo con una solución del precursor de Bi en un solvente antes del secado.

36. Un **polvo constituido** a partir del material compuesto descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 34, que presenta una granulometría de tamaño comprendido entre 1 y 15 micras.

37. **Uso del material compuesto** descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 34 para la fabricación de transductores electroquímicos.

38. Uso según la reivindicación anterior, donde el transductor electroquímico es un electrodo del cual el material compuesto

constituye el elemento activo.

39. Uso según la reivindicación anterior, donde el electrodo es un sensor de detección mediante ASV de metales pesados en solución.

5

40. Uso según la reivindicación 37, donde el transductor electroquímico es un transductor miniaturizado y se fabrica mediante una única etapa que consiste en depositar el material compuesto por litografía blanda sobre un sustrato seleccionado dentro del grupo
10 formado por materiales plásticos seleccionados entre poliéster o polietileno tereftalato; alúmina, vidrio y silicio.

41. Uso según la reivindicación 37, donde el transductor electroquímico es un transductor miniaturizado y se fabrica mediante
15 deposición de una o más capas de espesor inferior a 10 micras del material compuesto por deposición mediante una de las técnicas seleccionadas entre *spin-coating*, *dip-coating* y *spray-coating*.

42. Un transductor electroquímico que comprende el material compuesto
20 descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 34 como elemento activo.

43. Transductor electroquímico según la reivindicación anterior, que es un sensor de detección de metales pesados en solución mediante ASV.

25

1/5

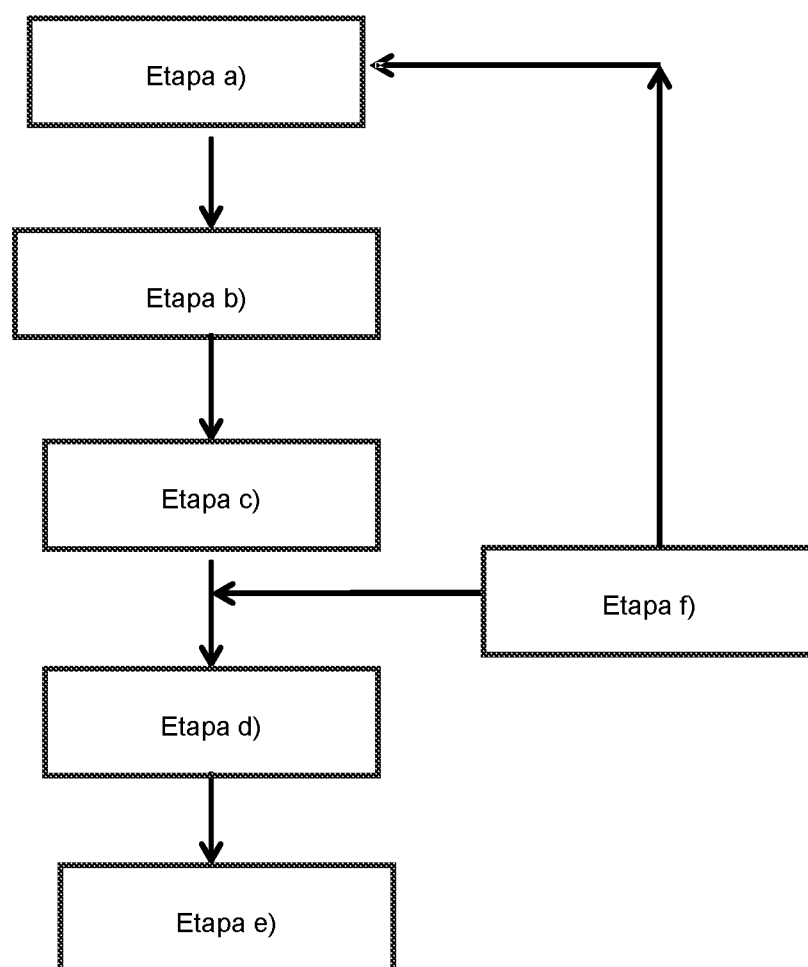
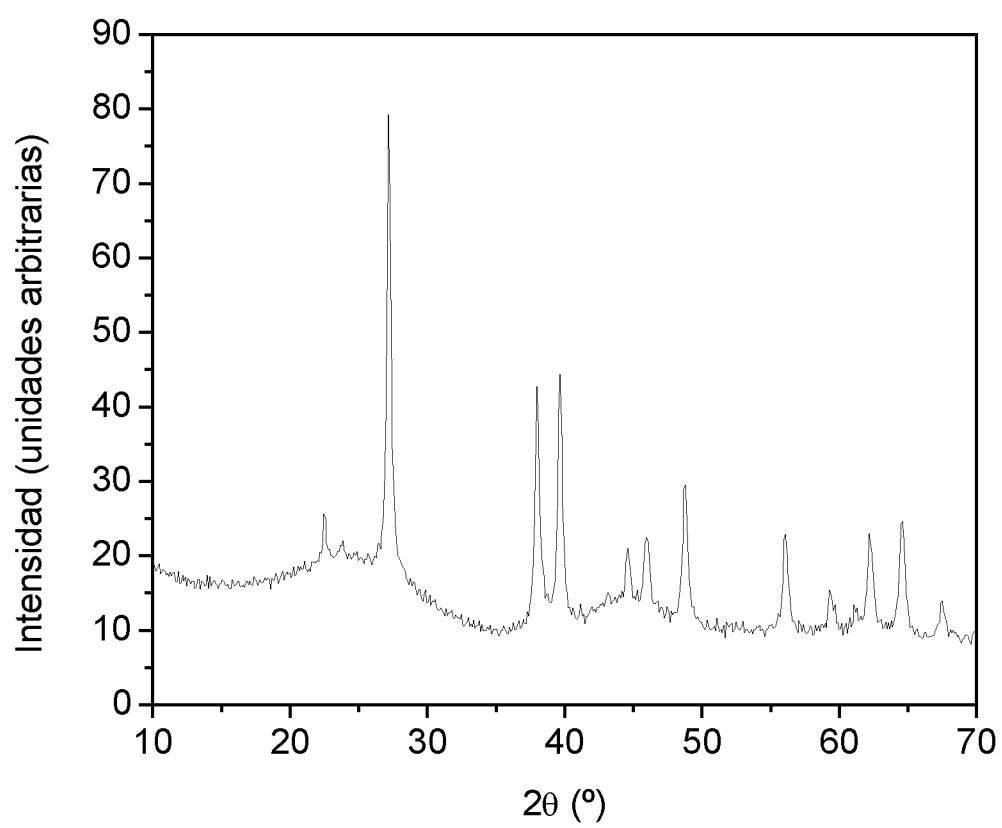


FIG. 1

2/5

**FIG. 2**

3/5

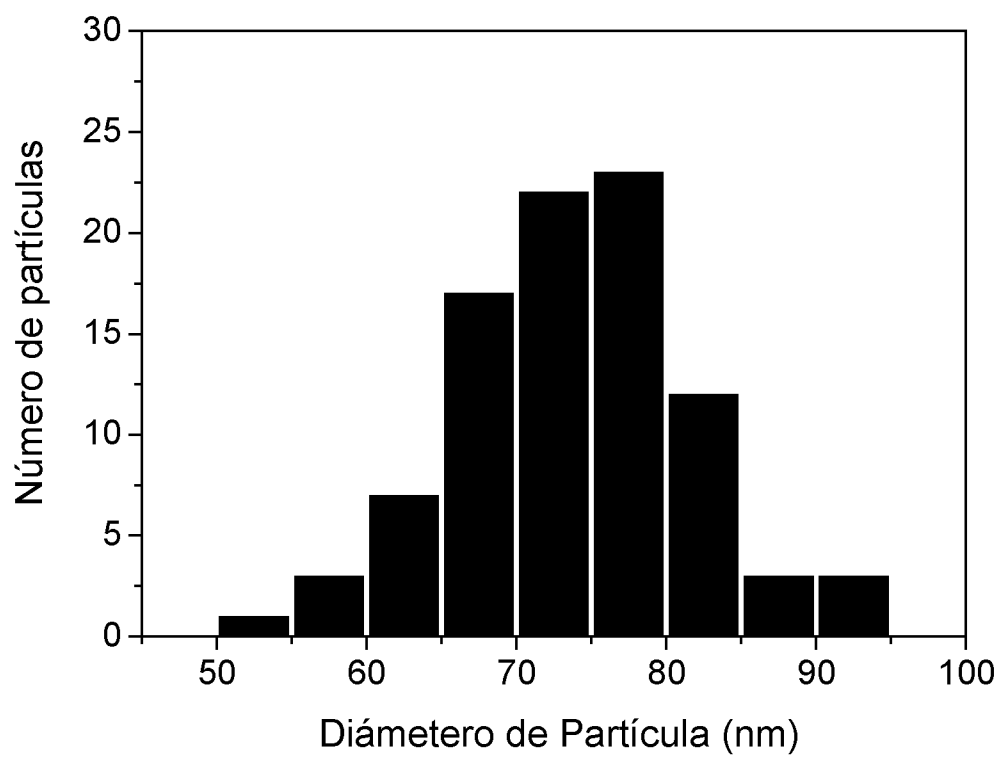
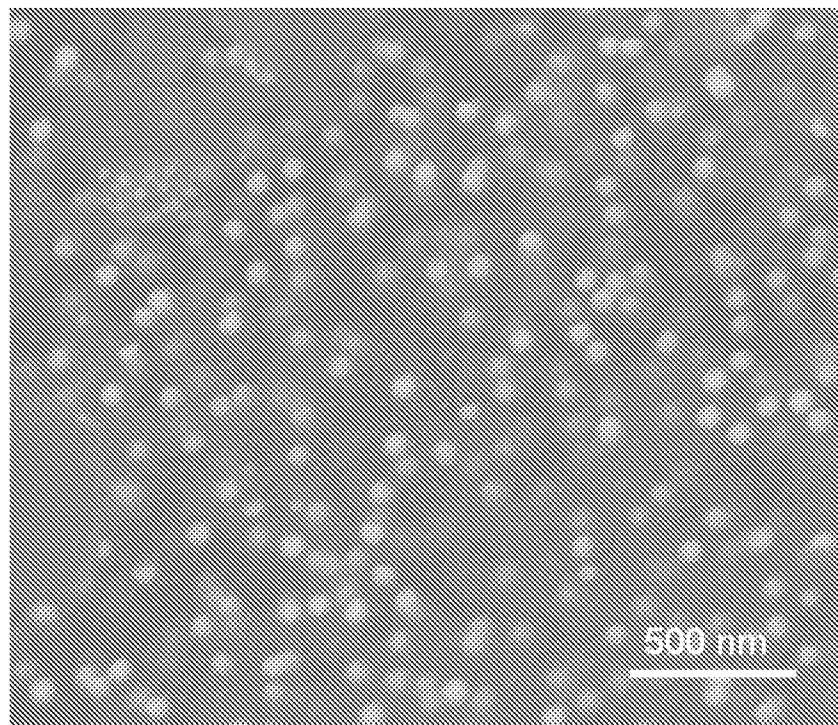


FIG. 3

4/5

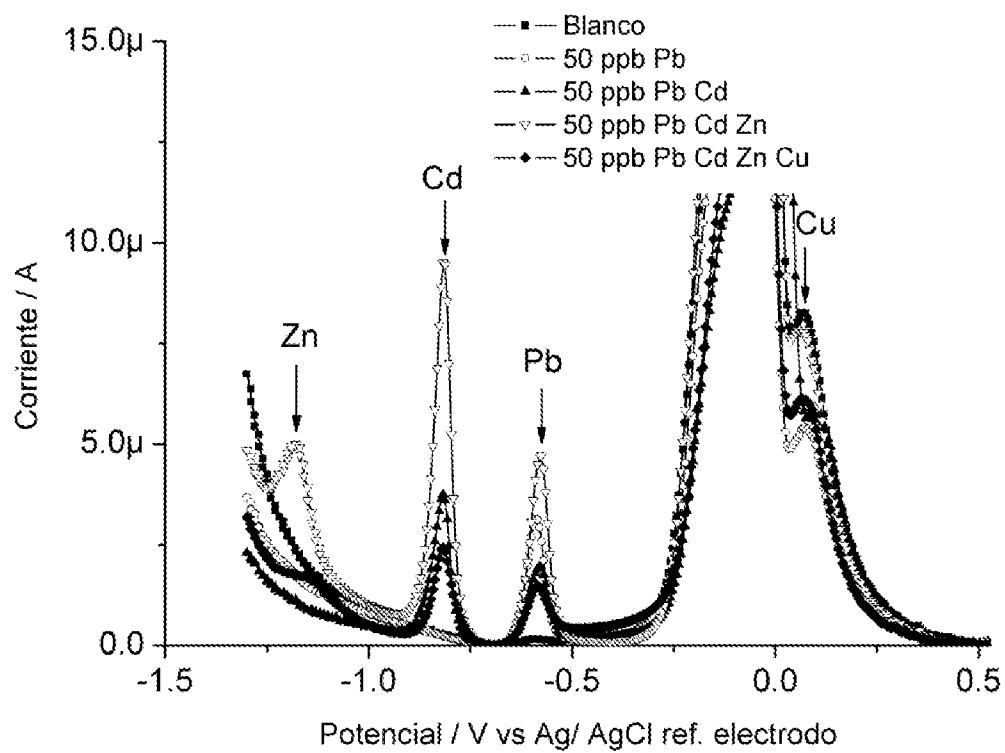


FIG. 4

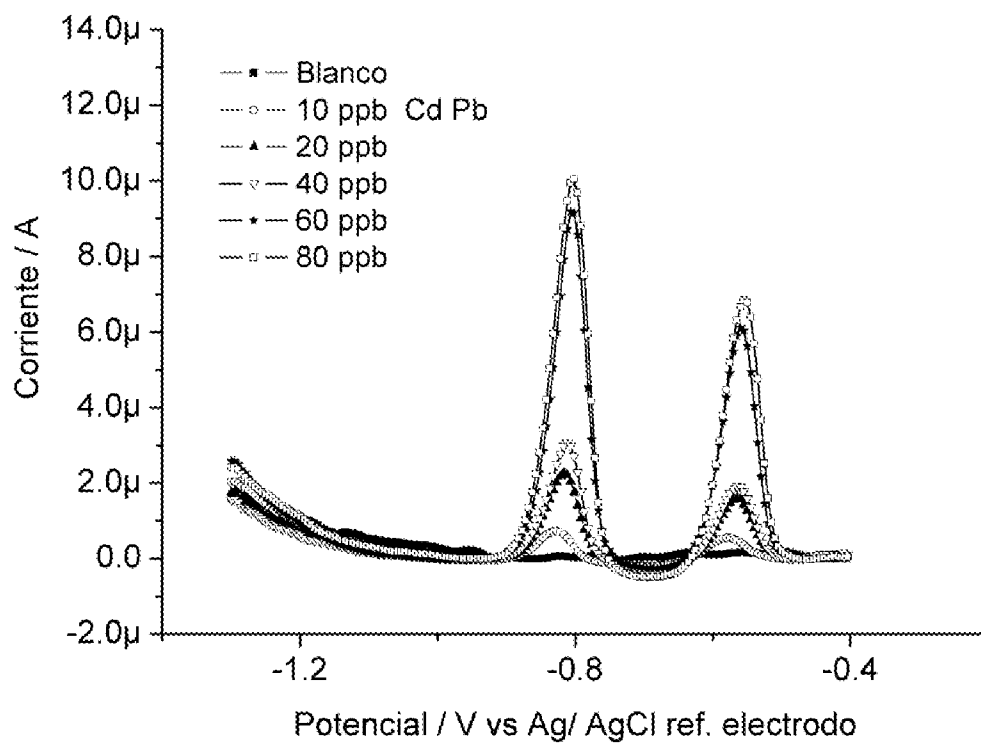


FIG. 5

5/5

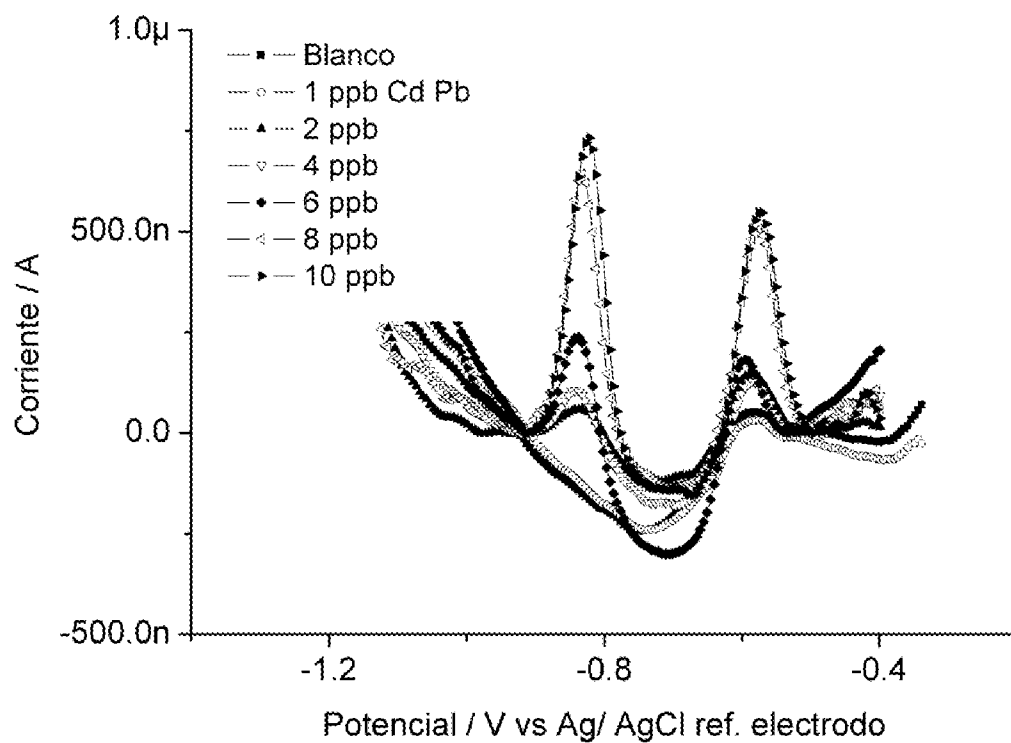


FIG. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/070780

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B, H01M, B82Y, G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	GICH, Martí, et al. "Facile synthesis of porous bismuth-carbon nanocomposites for the sensitive detection of heavy metals" Journal of Materials Chemistry A, 2013, vol. 1, no 37, p. 11410-11418; paragraph 2.	1-43
A	RICO M A G et al. "Modification of carbon screen-printed electrodes by adsorption of chemically synthesized Bi nanoparticles for the voltammetric stripping detection of Zn(II), Cd(II) and Pb(II)" 15-12-2009 TALANTA Vol.80 N°2 pags: 631 - 635; paragraphs 2.3.1-2.3.2.	1-43

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21/01/2014

Date of mailing of the international search report
(27/01/2014)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)

Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer

V. Balmaseda Valencia

Telephone No. 91 3493048

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/070780

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JUN HUA LUO et al. "Sensitive determination of Cd(II) by square wave anodic stripping voltammetry with in situ bismuth-modified multiwalled carbon nanotubes doped carbon paste electrodes" Journal of Electroanalytical Chemistry 26-10-2012 [online] Vol.689 pages 130-134; paragraphs 1, 2.3.2 and 3.2.	1-43
A	US 2005066574 A1 (COOPER JOHN F ET AL.) 31/03/2005, example 2, claim 1.	1-43

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2013/070780

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US2005066574 A1	31.03.2005	US2009017339 A1	15.01.2009
		US7811711 B2	12.10.2010
		KR20060131889 A	20.12.2006
		WO2005101553 A2	27.10.2005
		WO2005101553 A3	17.08.2006
		JP2007531221 A	01.11.2007
		EP1730803 A2	13.12.2006
		US7410718 B2	12.08.2008
		US2005066573 A1	31.03.2005
		US7261804 B2	28.08.2007
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/070780

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/624 (2006.01)

C04B35/52 (2006.01)

H01M4/00 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

G01N27/00 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2013/070780

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C04B, H01M, B82Y, G01N

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
P,X	GICH, Martí, et al. "Facile synthesis of porous bismuth-carbon nanocomposites for the sensitive detection of heavy metals" Journal of Materials Chemistry A, 2013, vol. 1, no 37, p. 11410-11418; apartado 2.	1-43
A	RICO M A G et al. "Modification of carbon screen-printed electrodes by adsorption of chemically synthesized Bi nanoparticles for the voltammetric stripping detection of Zn(II), Cd(II) and Pb(II)" 15-12-2009 TALANTA Vol.80 Nº2 pags: 631 - 635; apartados 2.3.1-2.3.2.	1-43

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
21/01/2014

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
27 DE ENERO DE 2014 (27/01/2014)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
V. Balmaseda Valencia

Nº de teléfono 91 3493048

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2013/070780

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	JUN HUA LUO et al. "Sensitive determination of Cd(II) by square wave anodic stripping voltammetry with in situ bismuth-modified multiwalled carbon nanotubes doped carbon paste electrodes" Journal of Electroanalytical Chemistry 26-10-2012 [online] Vol.689 páginas 130-134; apartados 1, 2.3.2 y 3.2.	1-43
A	US 2005066574 A1 (COOPER JOHN F ET AL.) 31/03/2005, ejemplo 2, reivindicación 1.	1-43

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2013/070780

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
US2005066574 A1	31.03.2005	US2009017339 A1	15.01.2009
		US7811711 B2	12.10.2010
		KR20060131889 A	20.12.2006
		WO2005101553 A2	27.10.2005
		WO2005101553 A3	17.08.2006
		JP2007531221 A	01.11.2007
		EP1730803 A2	13.12.2006
		US7410718 B2	12.08.2008
		US2005066573 A1	31.03.2005
		US7261804 B2	28.08.2007
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C04B35/624 (2006.01)

C04B35/52 (2006.01)

H01M4/00 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

G01N27/00 (2006.01)