

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 989 716**

51 Int. Cl.:

B01J 23/46	(2006.01) H01G 11/32	(2013.01)
B01J 23/44	(2006.01) H01M 4/92	(2006.01)
B01J 21/18	(2006.01) B01J 35/23	(2014.01)
B01J 35/00	(2014.01) B01J 35/30	(2014.01)
B01J 37/00	(2006.01) B01J 35/61	(2014.01)
B01J 37/04	(2006.01) B01J 35/64	(2014.01)
B01J 37/08	(2006.01) B01J 23/42	(2006.01)
B01J 37/02	(2006.01)	
B01J 37/32	(2006.01)	
H01G 11/24	(2013.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2017** **E 17156991 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2024** **EP 3363538**

54 Título: **Un procedimiento de preparación de un material compuesto de carbono mesoporoso que comprende nanopartículas metálicas y utilización del mismo como catalizador**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.11.2024

73 Titular/es:

TECHNISCHE UNIVERSITÄT BERLIN (100.0%)
Strasse des 17. Juni 135
10623 Berlin, DE

72 Inventor/es:

BERNSMEIER, DENIS;
KRÄHNERT, RALPH y
SACHSE, RENÉ

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 989 716 T3

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

DESCRIPCIÓN

Un procedimiento de preparación de un material compuesto de carbono mesoporoso que comprende nanopartículas metálicas y utilización del mismo como catalizador

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un material compuesto de carbono mesoporoso que comprende una fase de carbono mesoporoso y nanopartículas metálicas preformadas situadas dentro de dicha fase de carbono mesoporoso. La presente invención también se refiere a un material compuesto de carbono mesoporoso y a un sustrato que comprende una película de dicho material compuesto de carbono mesoporoso. Además, la presente invención se refiere al uso de un material compuesto de carbono mesoporoso según la presente invención.

Las combinaciones de nanopartículas metálicas y carbono son catalizadores de uso frecuente.

Típicamente, estos catalizadores se generan impregnando un soporte de carbono con una especie precursora iónica y reduciendo posteriormente el precursor. Alternativamente, el soporte de carbono también puede impregnarse con nanopartículas ya preparadas tras su síntesis. Sin embargo, entonces es difícil distribuir uniformemente estas partículas en el sistema poroso del soporte. En este enfoque también es difícil conseguir una morfología de poros adecuada que se ajuste al tamaño y la composición de las partículas. En muchos casos, los catalizadores basados en carbono se generan utilizando agentes aglutinantes que pueden bloquear los poros y las nanopartículas por igual.

DENIS BERNISMEIER ET AL: "Highly Active Binder-Free Catalytic Coatings for Heterogeneous Catalysis and Electrocatalysis: Pd on Mesoporous Carbon and Its Application in Butadiene Hydrogenation and Hydrogen Evolution", ACS CATALYSIS, vol. 6, nº 12, 11 de noviembre de 2016 (2016-11-11), páginas 8255-8263, divulga un procedimiento de preparación de un compuesto de carbono mesoporoso.

En consecuencia, fue un objeto de la presente invención proporcionar una forma mejorada y económica de producir catalizadores basados en carbono que incluyan nanopartículas metálicas.

Este objeto se resuelve mediante un procedimiento de preparación de un material compuesto de carbono mesoporoso que comprende una fase de carbono mesoporoso y nanopartículas metálicas preformadas situadas dentro de dicha fase de carbono mesoporoso, el procedimiento que comprende los pasos:

a) Proporcionar una solución de precursores de material compuesto de carbono, dicha solución de precursores de material compuesto de carbono comprende un agente director de estructura capaz de formar micelas o estructuras laminares, uno o varios componentes de precursores de carbono polimerizables y un primer disolvente;

b) inducir la polimerización de dicha solución de precursores de material compuesto de carbono para formar una dispersión de polímero en dicho primer disolvente, y separar dicho polímero de dicho primer disolvente;

c) proporcionar nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas;

d) mezclar dicho polímero y dichas nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas, en el que, durante dicha mezcla, ya sea, dicho polímero o dichas nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas o ambos se dispersan en un segundo disolvente;

e) estabilizar la mezcla del paso d) sometiéndola a un tratamiento térmico de estabilización en el intervalo de 80°C a 120°C, preferentemente de 90°C a no°C, más preferentemente en torno a 100°C;

f) someter el producto del paso e) a un tratamiento térmico de carbonización en el intervalo de 500°C a 1.000°C, preferentemente de 600°C a 800°C.

En una realización, el procedimiento comprende además un paso

– aplicar la mezcla resultante del paso d) a un sustrato para formar una película polimérica que tenga micelas o estructuras laminares y nanopartículas metálicas en su interior, paso que se realiza entre los pasos d) y e).

En otra realización, el procedimiento comprende además un paso

– secar la mezcla resultante del paso d) para obtener un sólido, paso que se realiza entre los pasos d) y e).

En una realización, dicho agente director de estructura capaz de formar micelas o estructuras laminares es una molécula anfifílica, preferiblemente un tensioactivo, más preferiblemente un tensioactivo seleccionado entre tensioactivos no iónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos aniónicos o tensioactivos zwitteriónicos o mezclas de los mismos.

En una realización, dicha molécula anfifílica es un tensioactivo, preferiblemente un tensioactivo no iónico, más preferiblemente un copolímero en bloque, incluso más preferiblemente un poloxámero.

En una realización, dichos componentes precursores de carbono polimerizables comprenden al menos un compuesto fenólico y, opcionalmente, al menos un compuesto aldehído reticulable, en el que dicho al menos un compuesto aldehído reticulable se añade a dicha solución durante el paso a) o al principio del paso b).

5 En una realización, dicho al menos un compuesto fenólico se selecciona entre fenol, catecol, resorcinol, dihidroquinona, cloroglucinol, cresol, halofenol, aminofenol, ácido hidroxibenzoico y dihidroxibifenilo.

10 En una realización, dicho al menos un compuesto aldehído reticulable se selecciona entre formaldehído, organoaldehídos y organodialdehídos, representados por las fórmulas HCHO , R-CHO y OHC-R-CHO , respectivamente, en las que R es un enlace, un grupo hidrocarbonilo rectilíneo, ramificado o cíclico, que puede ser saturado o insaturado, que contiene típicamente al menos 1, 2 o 3 átomos de carbono y hasta 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de carbono, preferentemente formaldehído.

En una realización, dichas nanopartículas metálicas preformadas son nanopartículas de uno o más metales seleccionados de Sn, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Cr, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, preferentemente de Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Os y Ru, más preferentemente de Pd, Ru, Rh e Ir.

15 En una realización, dichas nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas no incluyen nanopartículas de carbono, como negros de carbono, cebollas de carbono, fullerenos, nanodiamantes de carbono y nanobuds de carbono.

En una realización, dichas nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas tienen un núcleo metálico de uno o varios metales seleccionados entre Sn, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Cr, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt estabilizados por un catión de amonio cuaternario u otro agente estabilizador iónico.

20 En otro aspecto, la presente invención también se refiere a un material compuesto de carbono mesoporoso como se define en las reivindicaciones adjuntas.

En otro aspecto, la presente invención también se refiere al sustrato definido en las reivindicaciones adjuntas.

25 En otro aspecto, la presente invención también se refiere al uso de un material compuesto de carbono mesoporoso según la presente invención o de un sustrato según la presente invención, como catalizador, preferentemente en catálisis heterogénea y/o electrocatálisis, más preferentemente como catalizador en una reacción de evolución del hidrógeno o en celdas de combustible, o para preparar un condensador eléctrico, o para preparar electrodos, convertidores catalíticos, sensores o dispositivos de almacenamiento de gas.

30 Los presentes inventores han ideado un procedimiento de preparación de un material compuesto de carbono mesoporoso que incluye nanopartículas metálicas, en el que las nanopartículas metálicas preformadas se mezclan con polímero(s) a partir del cual se va a preparar la fase de carbono mesoporoso. Según las realizaciones de la invención, el (los) polímero(s) se fabrica(n) a partir de una solución de precursores de material compuesto de carbono cuya solución comprende un agente director de estructura capaz de formar micelas o estructuras laminares tales como laminillas, uno o varios componentes precursores de carbono polimerizables y un primer disolvente adecuado. El agente director de estructura capaz de formar micelas o estructuras laminares es, en una realización, una molécula anfifílica, preferentemente un tensioactivo. Dicho tensioactivo puede ser un tensioactivo aniónico, un tensioactivo catiónico, un tensioactivo zwitteriónico, un tensioactivo no iónico o mezclas de cualquiera de los anteriores. Ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados son los alquil sulfatos, alquil sulfonatos, alquil fosfatos y alquil carboxilatos. Ejemplos específicos de alquil sulfatos son el lauril sulfato de amonio, el lauril sulfato de sodio y los alquil-éter sulfatos relacionados, como el laureth sulfato de sodio y el myreth sulfato de sodio. Otros ejemplos de tensioactivos aniónicos son el estearato de sodio, el lauroil sarcosinato de sodio, el nonanoato de perfluoro y el octanoato de perfluoro. Ejemplos de tensioactivos catiónicos son el bromuro de cetrimonio, el cloruro de cetilpiridinio, el cloruro de benzalconio, el cloruro de bencetonio, el cloruro de dimetil dioctadecilamonio y el bromuro de dioctadecildimetilamonio. Ejemplos de tensioactivos zwitteriónicos son los fosfolípidos, como la fosfatidilserina, la fosfatidilcolina, la fosfatidiletanolamina y la esfingomielina. Otros ejemplos son el (3-[(3-colamidopropil)dimetilamonio]-1-propanosulfonato) (CHAPS), la cocamidopropilhidroxisultaina y la cocamidopropilbetaína. Ejemplos de tensioactivos no iónicos son los polietilenglicolalquiléteres, los glucosidoalquiléteres, los polietilenglicolcolitilfeniléteres, los polietilenglicolalquiléteres, los glicerolalquiléteres, los polioxi-etilenglicolesorbitánalquiléteres, los copolímeros en bloque, por ejemplo, de polietilenglicol y polipropilenglicol, como los poloxámeros, y la amina de sebo polietoxilada. Copolímeros en bloque adecuados son, por ejemplo, los copolímeros tribloque de poli(óxido de etileno)-b-poli(óxido de propileno)-b-poli(óxido de etileno) (PEO-b-PPO-b-PEO)

50 poliestireno-b-poli(4-vinilpiridina) (PS-b-P4VP)

poliestireno-b-poli(óxido de etileno) (PS-b-PEO)

también:

Poli(óxido de etileno)-b-poli(butadieno)-b-poli(óxido de etileno) (PEO-b-PB-b-PEO), Poli(óxido de propileno)-b-poli(óxido de etileno)-b-poli(óxido de propileno) (PPO-PEO-PPO),

Poli(óxido de etileno)-b-poli(isobutileno)-b-poli(etilenoóxido) (PEO-PIB-PEO), Poli(etileno)-b-poli(óxido de etileno) (PE-PEO),

Poli(isobutileno)-b-poli(óxido de etileno) (PIB-PEO)

Poli(etileno-co-butileno)-b-poli(etilenoóxido) (PEB-PEO),

5 o mezclas de los mismos.

Las micelas formadas por el agente director de estructura pueden adoptar cualquier forma, por ejemplo, pueden ser esféricas, globulares, elipsoidales o cilíndricas. En algunas realizaciones, el agente director de estructura también puede formar estructuras distintas de las micelas, como laminillas.

10 Sin querer estar limitados por ninguna teoría, los presentes inventores creen que la presencia de un agente director de estructura en la solución de precursores de material compuesto de carbono permite la generación de una fase polimérica estructurada en la que las micelas y/o estructuras laminares generadas por el agente director de estructura están incluidas en el polímero que se forma a partir de los componentes precursores de carbono polimerizables. Se cree que estas micelas y/o estructuras laminares actúan como estructuras de templado. Dado que, posteriormente, se eliminan las estructuras de templado (por ejemplo, las micelas), los espacios que dejan son los espacios porosos

15 dentro de la fase de carbono mesoporoso.

El término "mesoporoso", tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a la presencia de poros cuyo diámetro medio está comprendido en el rango de 2 nm - 50 nm, preferiblemente entre 2 nm a 20 nm, más preferiblemente entre 4 nm a 10 nm.

20 Según realizaciones de la presente invención, la solución de precursores de material compuesto de carbono cuya solución comprende un agente director de estructura, uno o varios componentes precursores de carbono polimerizables y un primer disolvente adecuado, se induce a polimerizar para formar una dispersión de polímero en dicho disolvente.

Según realizaciones de la presente invención, un primer disolvente adecuado es un disolvente prótico, por ejemplo, un disolvente que tiene una o varias de las siguientes cualidades: Permite el enlace de hidrógeno, es decir, la formación de enlaces de hidrógeno; hay hidrógeno ácido presente, aunque un disolvente prótico también puede ser un ácido muy débil; y es capaz de disolver sales. Ejemplos típicos adecuados de primeros disolventes adecuados de acuerdo con las realizaciones de la presente invención son alcoholes inferiores como etanol, metanol, etc., agua y, opcionalmente, otro(s) ácido(s) presente(s) (véase también más adelante). Típicamente, en las realizaciones de la presente invención, la polimerización se lleva a cabo hasta que se forman agrupaciones de polímeros que pueden separarse del primer disolvente mediante, por ejemplo, centrifugación. Típicamente, estas agrupaciones tienen un tamaño y una estructura tales que son (también) dispersables en el segundo disolvente que se utiliza posteriormente en el paso d). En algunas realizaciones, el período de tiempo durante el cual se permite que la solución de precursores de material compuesto de carbono polimerice para formar una dispersión de polímero en el primer disolvente está en el intervalo de 1 minuto a 60 minutos, preferiblemente de 5 minutos a 30 minutos, más preferiblemente de 10 minutos a 20 minutos. En una realización, el paso b) del procedimiento según la presente invención se lleva a cabo hasta que los componentes precursores de carbono polimerizables forman agrupaciones de polímeros que son de un tamaño para permanecer dispersables en dicho segundo disolvente (que se utiliza en el paso d). En una realización, la separación del polímero del primer disolvente se realiza por centrifugación o sedimentación, preferiblemente centrifugación. Después de que el polímero se haya separado del primer disolvente, en algunas realizaciones, puede lavarse opcionalmente, por ejemplo, con un disolvente acuoso, y separarse a continuación de la solución de lavado. En algunas realizaciones, dicho(s) paso(s) opcional(es) de lavado y separación puede(n) repetirse una o varias veces. En una realización, el primer disolvente se selecciona entre agua, etanol, metanol, propanol y sus mezclas. Opcionalmente, también hay presente un ácido o una base (véase más adelante).

45 En una realización, uno o varios componentes precursores de carbono polimerizables comprenden al menos un compuesto fenólico y, opcionalmente, al menos un compuesto aldehído reticulable, en el que, preferiblemente, dicho al menos un compuesto aldehído reticulable se añade a dicha solución de precursores de material compuesto de carbono durante el paso a) o al comienzo del paso b).

Según realizaciones de la presente invención, muchos compuestos fenólicos son útiles. Algunos ejemplos son el fenol, el catecol, el resorcinol, la dihidroquinona, el cloroglucinol, los cresoles, los halofenoles, los aminofenoles, los ácidos hidroxibenzoicos y los dihidroxibifenilos.

50

En una realización, la solución de precursores de material compuesto de carbono puede comprender inicialmente, durante el paso a), sólo al menos un compuesto fenólico y dicho primer disolvente, mientras que dicho al menos un compuesto aldehído reticulable se añade posteriormente al comienzo del paso b), y la polimerización se induce mediante la adición de dicho al menos un compuesto aldehído reticulable y/o mediante la adición de un componente ácido a la solución de precursores de material compuesto de carbono (véase también más adelante).

55

En una realización, dicha solución de precursores de material compuesto de carbono, durante el paso a) sólo contiene un compuesto fenólico como componente precursor de carbono polimerizable, un componente ácido y dicho primer disolvente; y, al comienzo del paso b), dicho al menos un compuesto aldehído se añade a dicha solución.

En estas realizaciones mencionadas, el componente ácido, si está presente, también puede sustituirse por un componente básico. Los ejemplos de componentes básicos adecuados son múltiples, que incluyen, pero no limitado a hidróxido alcalino, como hidróxido sódico o potásico, o carbonato alcalino, como carbonato sódico.

En algunas realizaciones, el componente ácido o el componente básico también pueden estar ausentes de la solución de precursores de material compuesto de carbono. Sin querer estar limitados por ninguna teoría, los inventores creen que dicho componente ácido o componente básico, sin embargo, actúa como catalizador y acelera la reacción de polimerización.

De acuerdo con realizaciones de la presente invención, el al menos un compuesto aldehído reticulable se selecciona entre formaldehído, organoaldehídos y organodialdehídos. Según realizaciones de la presente invención, los organoaldehídos y organodialdehídos están representados por las fórmulas $R-CHO$ y $OHC-R-CHO$, respectivamente, en las que R es un grupo hidrocarbilo de cadena recta, ramificado o cíclico, que puede ser saturado o insaturado y típicamente contiene al menos 1, 2 o 3 átomos de carbono y hasta 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de carbono. Además, con los compuestos organodialdehído, R también puede ser un enlace, en cuyo caso, el compuesto organodialdehído es glioxal. Ejemplos adecuados de organoaldehídos incluyen acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, valeraldehído, hexanal, crotonaldehído, acroleína, benzaldehído y furfural. Ejemplos de organodialdehídos adecuados incluyen glioxal, malondialdehído, succinaldehído, glutaraldehído, adipaldehído, pimelaldehído, suberaldehído, sebacaldehído, dialdehído de ciclopentano, tereftaldehído y furfuraldehído.

En algunas realizaciones del procedimiento de la presente invención, en el primer disolvente, también puede incluirse o añadirse un componente ácido (o un componente básico) en o a la solución de precursores de material compuesto de carbono. Puede estar presente ya durante el paso a) o añadirse posteriormente durante el paso b). Puede ser cualquier ácido o base lo suficientemente fuerte como para acelerar la reacción de polimerización, en particular una reacción entre compuestos fenólicos y aldehídos, por ejemplo, compuestos de diona. La adición de dicho componente ácido o básico puede ocurrir durante el paso a) o el paso b).

En algunas realizaciones, el ácido es un ácido débil, como un ácido orgánico débil, por ejemplo, ácido acético, ácido propiónico o ácido cítrico, o un ácido inorgánico débil, por ejemplo, ácido fosfórico. En otras realizaciones, el ácido es un ácido fuerte, como un ácido mineral, como ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido yodhídrico, ácido sulfúrico o ácido triflúrico.

La solución de precursores de compuestos de carbono, según realizaciones de la presente invención, se induce a polimerizar para formar una dispersión de polímero en el primer disolvente.

Según realizaciones de la presente invención, en el paso c), se proporcionan nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas. De acuerdo con las realizaciones de la presente invención, dichas nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas se mezclan en el paso d) con dicho polímero (generado en el paso b)). Durante dicha mezcla, hay un segundo disolvente presente y, preferiblemente, el primer disolvente está ausente. En una realización, durante el mezclado del paso d), dicho polímero o dichas nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas, o ambos, se dispersan en dicho segundo disolvente. Por ejemplo, el polímero seco resultante del paso b), es decir, el polímero sustancialmente libre de dicho primer disolvente, puede mezclarse con dichas nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas que a su vez están dispersas en dicho segundo disolvente. Alternativamente, el polímero resultante del paso b) puede volver a dispersarse en dicho segundo disolvente y mezclarse con nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas que se encuentren a su vez en estado seco. Alternativamente, tanto el polímero como las nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas pueden dispersarse en dicho segundo disolvente y las dos dispersiones pueden mezclarse. Si las nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas se dispersan en dicho segundo disolvente, forman, preferentemente, una dispersión o suspensión coloidal. Tales nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas, cuando se dispersan en dicho segundo disolvente, se denominan también en el presente documento "nanopartículas metálicas coloidales estabilizadas preformadas" o "nanopartículas metálicas coloidales estabilizadas".

En una realización, dicho segundo disolvente es un disolvente orgánico aprótico, preferiblemente con un momento dipolar eléctrico débil. En una realización, dicho segundo disolvente es un éter cíclico con 4-6 átomos de C. En una realización preferente, dicho segundo disolvente es tetrahidrofurano (THF).

El término "preformado", tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere al hecho de que dichas nanopartículas no se generan in situ durante una reacción de polimerización como el paso b) o durante un paso de pirólisis/carbonización como el paso f), sino que se han generado antes, preferiblemente antes del paso d). De acuerdo con las realizaciones de la presente invención, las nanopartículas metálicas coloidales son nanopartículas metálicas preformadas que están presentes en forma de coloide cuando se absorben/contienen en dicho segundo disolvente. Alternativamente, las nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas pueden existir en estado seco.

A partir de dicho estado seco, las nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas pueden volver a dispersarse en un disolvente, como por ejemplo el segundo disolvente. Típicamente, las nanopartículas que se utilizan de acuerdo con las realizaciones de la presente invención consisten en uno o varios metales seleccionados entre Sn, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Cr, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd y Pt. En algunas realizaciones, la presente invención también prevé el uso de varios metales o aleaciones dentro de dichas nanopartículas metálicas. Se prefieren especialmente las combinaciones de dos metales, como Pt más Ru o Rh más Ru. En una realización, el metal o metales de estas nanopartículas metálicas son metales electroquímicamente nobles. Preferiblemente, el/los metal(es) de las nanopartículas metálicas de acuerdo con las realizaciones de la presente invención tienen un punto de fusión (puntos de fusión) que es (son) superior(es) a la temperatura más baja que se utiliza(n) en el(los)(s) paso(s) de tratamiento térmico de carbonización. En una realización, el punto o puntos de fusión de las nanopartículas metálicas de la presente invención es superior al punto de fusión del Cu. En una realización, el punto de fusión del metal en las nanopartículas metálicas de acuerdo con las realizaciones de la presente invención es superior a 600°C. Tal como se utiliza en el presente documento, el término "nanopartícula" también se abrevia a veces como "NP". Por ejemplo, una nanopartícula de platino puede abreviarse como PtNP. Una nanopartícula de una combinación de platino y rutenio también se denomina PtRuNP. Una nanopartícula metálica no especificada de acuerdo con la presente invención también puede denominarse en ocasiones "MeNP".

En una realización, la nanopartícula metálica no es una nanopartícula metálica monometálica de Pt. El término nanopartícula, tal y como se utiliza en el presente documento, se refiere a una partícula cuyo tamaño medio está en el intervalo de 1 nm a 20 nm. En las nanopartículas metálicas coloidales preformadas según la presente invención, hay una cubierta protectora de un agente estabilizador iónico que rodea la nanopartícula metálica, cuya cubierta protectora permite la dispersión/solución de la nanopartícula metálica dentro de un disolvente.

En una realización de la presente invención, el agente estabilizador iónico es un catión de amonio cuaternario, por ejemplo, un catión de alquil amonio cuaternario o un catión de aril amonio cuaternario. Un ejemplo de dicho catión de amonio cuaternario adecuado es el catión de amonio tetraoctilo, como por ejemplo en el compuesto trietilhidroborato de amonio tetraoctilo.

Las nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas según la presente invención pueden prepararse de acuerdo con procedimientos conocidos por un experto en la materia, como por ejemplo los divulgados en las patentes EE.UU. 6.531.304 o EE.UU. 5.580.492. Según este ejemplo, dichas nanopartículas metálicas estabilizadas se preparan haciendo reaccionar sales metálicas, haluros, pseudohaluros, alcoholatos, carboxilatos o acetilacetatonatos de metales de los grupos 6 - 11 de la Tabla Periódica con compuestos organometálicos protolizables. Alternativamente, los coloides de metales de transición de los grupos 6 - 11 de la Tabla Periódica, sintetizados por otros procedimientos, por ejemplo, coloides protegidos contra la corrosión de metales preciosos de Fe, Co, Ni o sus aleaciones, pueden hacerse reaccionar con compuestos organometálicos. La cubierta protectora de los materiales de partida coloidales así preparados contiene enlaces reactivos metal-carbono que pueden reaccionar con compuestos modificadores, como alcoholes, ácidos carboxílicos, polímeros, poliéteres, polialcoholes, polisacáridos, azúcares, tensioactivos, silanoles, carbonos ácidos, óxidos o hidróxidos inorgánicos. Ejemplos de tales compuestos modificadores son el 1-decanol, el ácido 2-hidroxipropiónico, el ácido cis-9-octadecenoico, el trifenilsilanol, la glucosa, el polietilenglicol, la polivinilpirrolidona, y diversos tensioactivos, como los tensioactivos catiónicos, aniónicos, anfífilicos o no iónicos, por ejemplo cloruro de di(hidrosebo)dimetilamonio, laurildimetilcarboximetilamonio betaína, Na-cocoamidoetil-N-hidroxietilglicinato, decaetilenglicolhexadeciléter, polietilenglicoldodeciléter, monolaurato de sorbitano polioxietilenado.

Otra forma de preparar nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas según la presente invención se produce reduciendo una sal de un metal seleccionado entre Sn, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Cr, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd y Pt y combinaciones de los mismos, en presencia de tetraalquil amonio triorganohidroboratos, por ejemplo tetraoctil amonio trietilhidroborato, tetrabutil amonio trietilhidroborato o, más generalmente tetra(alquilo) amonio trietilhidroborato, donde alquilo = C1-C10-alquilo, preferiblemente C4-C8-alquilo.

En una realización, el agente estabilizador iónico es un catión de alquil amonio cuaternario o un catión de alquil fosfonio cuaternario, teniendo el alquilo de 4 a 10 átomos de carbono en la cadena. Sin querer estar limitados a ninguna teoría, los presentes inventores creen que estos agentes consiguen una estabilización mediante interacción electrostática y/o estérica.

De acuerdo con realizaciones de la presente invención, después de que el polímero y las nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas se hayan mezclado, dicha mezcla se somete a un tratamiento térmico de estabilización. Típicamente, dicho tratamiento térmico de estabilización consiste en exponer la mezcla a una temperatura en el intervalo de 80°C a 120°C, preferiblemente entre 90°C a 110°C, y más preferiblemente a una temperatura en torno a 100°C, por ejemplo, entre 99°C a 101°C. El objetivo de este tratamiento térmico de estabilización es aumentar el grado de reticulación del polímero. Típicamente, dicho paso de tratamiento térmico de estabilización se realiza durante un período de tiempo de un minuto a 24 horas, preferiblemente de 20 minutos a 12 horas, preferiblemente de 60 minutos a 5 horas.

Tras el tratamiento térmico de estabilización, el producto resultante se somete a un paso de tratamiento térmico de carbonización. Dicho paso de tratamiento térmico de carbonización se realiza para convertir en carbono el polímero o polímeros previamente inducidos y el agente o agentes directores de estructura capaces de formar micelas, así como

las micelas o estructuras laminares. Dicho tratamiento térmico de carbonización implica típicamente la exposición del material a carbonizar a una temperatura superior a 400°C, y dicho tratamiento térmico de carbonización tiene lugar preferiblemente en presencia de una atmósfera inerte sustancialmente libre y sin oxígeno. Las posibles atmósferas inertes en las que puede realizarse dicho tratamiento térmico de carbonización incluyen gases inertes como N₂ y gases nobles, pero también CO, CO₂, H₂, CH₄ y combinaciones de los mismos. En una realización, dicha atmósfera inerte para el tratamiento térmico de carbonización es una mezcla de un gas inerte, como argón, complementado con un aditivo ligeramente reductor, como H₂ y/o CO, NH₃, o CH₄. En una realización, la atmósfera inerte es una atmósfera de argón con 2-6% de H₂, preferiblemente aproximadamente 4% de H₂. En una realización, cualquiera de las atmósferas inertes mencionadas puede utilizarse también en una o varias de los pasos precedentes, como el paso d) y/o en el paso e). En una realización, el intervalo de temperatura al que se produce el paso de tratamiento térmico de carbonización está en el intervalo de entre q.oo°C a 1.500°C, preferiblemente entre 600°C a 800°C.

El paso de tratamiento térmico de carbonización se realiza preferiblemente durante un período de tiempo comprendido entre 5 minutos a 240 minutos, preferentemente entre 20 minutos a 180 minutos.

También debe tenerse en cuenta que, de acuerdo con las realizaciones de la presente invención, la mezcla resultante del paso d) puede aplicarse a un sustrato para formar una película de polímero que tenga nanopartículas metálicas estabilizadas y micelas/estructuras laminares en su interior, y dicho paso se realiza entre los pasos d) y e). En otra realización, la mezcla resultante del paso d) también puede secarse para producir un sólido. De nuevo, este paso de secado se realiza entre los pasos d) y e). Este secado puede realizarse de varias formas, por ejemplo, por secado por atomización o liofilización, o simplemente secado al aire.

Sin querer estar limitados por ninguna teoría, los presentes inventores creen que, mediante el paso de tratamiento térmico de carbonización, la estructura porosa o cavernosa que se genera en el polímero por las micelas formadas, debido a la presencia de dichas micelas dentro del polímero, se convierte en una estructura porosa dentro del polímero con espacios vacíos, es decir, porosa en la que permanecen las nanopartículas metálicas preformadas. Los períodos típicos de tratamiento térmico de carbonización están en el intervalo de 5 minutos a 240 minutos, preferiblemente entre 20 minutos a 180 minutos.

También debe tenerse en cuenta que, en una realización, después de que la solución de precursores de material compuesto de carbono se haya inducido a polimerizar para formar una dispersión de polímero en el primer disolvente, y después de que el polímero se haya separado de dicho primer disolvente, dicho polímero resultante puede secarse, por ejemplo, liofilizarse, para su almacenamiento, y posteriormente puede tomarse de nuevo en un disolvente adecuado, por ejemplo, el segundo disolvente, para su manipulación posterior.

En realizaciones de la presente invención, durante el paso d) dicho polímero y dichas nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas se mezclan, en el que dicho paso d) ocurre en presencia de dicho segundo disolvente y en ausencia de dicho primer disolvente. Cabe señalar que dicho primer disolvente y dicho segundo disolvente son diferentes. Por lo tanto, en realizaciones preferidas, para la ejecución del paso d), dicho polímero o dichas nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas, o ambos, se proporcionan en forma dispersa en dicho segundo disolvente. Por lo tanto, a modo de ejemplo, dicho polímero puede proporcionarse en forma seca y dichas nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas pueden proporcionarse en forma dispersa en dicho segundo disolvente, y a continuación pueden mezclarse. Alternativamente, dicho polímero puede proporcionarse en forma dispersa en dicho segundo disolvente y dichas nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas pueden proporcionarse en forma seca, y éstas pueden mezclarse posteriormente. En otra realización, tanto dicho polímero y dichas nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas pueden proporcionarse en forma dispersa en dicho segundo disolvente y pueden mezclarse posteriormente. En cualquier caso, durante el paso d), ya no está presente dicho primer disolvente.

En una realización, dicho segundo disolvente es un disolvente aprótico, preferiblemente un disolvente orgánico aprótico con un momento dipolar eléctrico débil. En realizaciones preferidas, dicho segundo disolvente es un bien cíclico, preferiblemente con 4-6 átomos de C en el anillo. Un ejemplo particularmente adecuado para dicho segundo disolvente es el tetrahidrofurano (THF).

En una realización, la mezcla de polímero y de nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas se aplica sobre un sustrato, para formar una película sobre el mismo, que posteriormente se somete a un tratamiento térmico de estabilización y a un tratamiento térmico de carbonización. En otras realizaciones, la mezcla de polímero y de nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas se seca, por ejemplo, por atomización, para obtener una sustancia sólida o en polvo que posteriormente se somete a un tratamiento térmico de estabilización y a un tratamiento térmico de carbonización. En cualquier caso, el material compuesto de carbono mesoporoso resultante es conductor de la electricidad y puede utilizarse como catalizador, ya sea en forma de película sobre un sustrato o como polvo. Ejemplos de este tipo de catálisis son la catálisis heterogénea o la electrocatálisis. Un ejemplo particular en el que pueden utilizarse los materiales compuestos de carbono mesoporoso según la presente invención es la reacción de evolución del hidrógeno (HER), una de las reacciones parciales en la electrólisis del agua. Además, el material compuesto de carbono mesoporoso según la presente invención también puede utilizarse como condensador eléctrico.

De acuerdo con las realizaciones de la presente invención, las nanopartículas metálicas preformadas que se encuentran dentro de la fase de carbono mesoporoso del material compuesto de carbono mesoporoso son nanopartículas metálicas de uno o varios de los siguientes metales: Sn, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Cr, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd y Pt. Ejemplos de nanopartículas metálicas que comprenden más de un metal son las nanopartículas que comprenden una aleación o combinación de Fe y Co, de Pt y Cu, de Pt y Ru, de Pt, Rh, de Pt y Pd, y de Rh y Ru.

De acuerdo con las realizaciones de la presente invención, los materiales compuestos de carbono mesoporoso preparados por el procedimiento de acuerdo con la presente invención se denominan también a veces en el presente documento carbono mesoporoso ordenado (OMC) con nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas en su interior. Como ejemplo, "PdNP/OMC" se refiere a un carbono mesoporoso ordenado (material compuesto) en el que se distribuyen nanopartículas de paladio. En términos generales, los materiales compuestos de acuerdo con la presente invención también pueden denominarse "MeNP/OMC". Cuando los materiales compuestos de acuerdo con la presente invención se preparan como una película, dicha película muestra un alto grado de ordenación de los poros, está libre de grietas y muestra un espesor de película homogéneo. La aplicación de dichas películas puede realizarse mediante cualquier procedimiento adecuado, como el recubrimiento por atomización, el recubrimiento por inmersión, el raspado, las técnicas de Langmuir-Blodgett, el moldeado, en particular el moldeado por goteo, el recubrimiento por rotación, el recubrimiento por barra y otras técnicas comparables.

Dentro de los materiales compuestos de acuerdo con la presente invención, las nanopartículas conservan su tamaño, están bien distribuidas dentro de la matriz de carbono mesoporoso y permiten así una alta accesibilidad de las respectivas especies metálicas. Las mediciones de fisisorción muestran una elevada superficie y porosidad de los materiales compuestos de acuerdo con la presente invención. Los materiales compuestos presentan un alto grado de micro y mesoporosidad. Una evaluación/análisis basado en el modelo de la teoría funcional de la densidad no local (NLDFT) muestra una abundante presencia de mesoporos de plantilla con un diámetro de poro de aproximadamente 5 nm. Los materiales compuestos de acuerdo con la presente invención tienen un alto grado de ordenación de los poros, con un espaciado d del plano (110) de aproximadamente 7,6 nm, lo que indica una fuerte contracción de la película en la dirección de la normal de la película de aproximadamente el 50% durante la eliminación de la plantilla y la carbonización. Las caracterizaciones electroquímicas muestran que los materiales compuestos de acuerdo con la presente invención tienen una actividad catalítica sobresaliente, por ejemplo, en la reacción de evolución del hidrógeno (HER). Los materiales compuestos de acuerdo con la presente invención pueden utilizarse como catalizadores, preferentemente en catálisis heterogénea y/o electrocatálisis.

A modo de ejemplo, pueden utilizarse como catalizador en una reacción de evolución del hidrógeno (HER) durante la electrólisis del agua, o pueden utilizarse como catalizador en celdas de combustible, por ejemplo, en celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC), en la reacción de oxidación del hidrógeno (HOR) y/o en la reacción de reducción del oxígeno (ORR). Por ejemplo, materiales compuestos bimetálicos según la presente invención, por ejemplo, materiales compuestos basados en Ru Pt según la presente invención son particularmente buenos para tales propósitos. En las realizaciones de la presente invención, los materiales compuestos también pueden utilizarse como electrodos, convertidores catalíticos, sensores, condensadores o dispositivos de almacenamiento de gas.

La invención se describe ahora con más detalle haciendo referencia a las figuras, en las que

La Figura 1 muestra una realización de un procedimiento de acuerdo con la presente invención. Más específicamente, en este ejemplo, una solución de precursores de material compuesto de carbono comprende un poloxámero, por ejemplo, Pluronic® F127, como agente director de estructura que es capaz de formar micelas, resorcinol como compuesto fenólico y formaldehído como compuesto aldehídico reticulable. Las nanopartículas metálicas coloidales preformadas son PdNP coloidales (es decir, nanopartículas de paladio) en THF.

La Figura 2 muestra una realización de un procedimiento de acuerdo con la presente invención, a saber, el procedimiento de síntesis de películas mesoporosas de carbono ordenadas con nanopartículas de Rh preformadas incorporadas.

La Figura 3 muestra un análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de nanopartículas de rodio depositadas sobre una rejilla de Cu recubierta de carbono.

La Figura 4 muestra el análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) de una película ordenada de carbono mesoporoso con nanopartículas de rodio incorporadas después de la carbonización a 700°C en H₂/Ar.

La Figura 5 muestra un análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de una película ordenada de carbono mesoporoso con nanopartículas de rodio incorporadas después de la carbonización a 700°C en H₂/Ar.

La Figura 6 muestra una caracterización por fisisorción de un polvo de PtNP/OMC, carbonizado a 700°C.

La Figura 7 muestra una caracterización por dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS) de una película de RuPtNP/OMC, carbonizada a 700°C en H₂/Ar.

La Figura 8 muestra una caracterización electroquímica de una película de MeNP/OMC chapada con F127.

Más específicamente, la figura 1 muestra la preparación de PdNP/OMC, utilizando un poloxámero como agente director de la estructura, resorcinol como compuesto fenólico y formaldehído como compuesto aldehídico reticulable.

La Figura 2 muestra una realización del procedimiento de síntesis empleado para películas de carbono mesoporoso ordenadas con nanopartículas de Rh preformadas incorporadas. Para sintetizar el agente reductor trietilhidroborato de tetraoctilamonio ($\text{N}(\text{octil})_4\text{BEt}_3\text{H}$), se disuelve bromuro de amonio tetraoctilo en THF y se añade trietilhidroborato de potasio en THF bajo atmósfera inerte. La mezcla se enfría hasta 0 °C. Después de 20 horas se separa el KBr como precipitado blanco por filtración y se lava. El RhCl_3 como precursor metálico se disuelve en THF. Mientras se agita, se añade la solución de $\text{N}(\text{octil})_4\text{BEt}_3\text{H}$ recién preparada al precursor metálico disuelto. Transcurridas 24 horas, pueden emplearse las nanopartículas coloidales estabilizadas.

Para la síntesis del precursor polimérico, el resorcinol y la plantilla de poros Pluronic F127 se disolvieron en EtOH hasta obtener una solución clara. A continuación, se añadió HCl 3 M y se agitó el tubo durante 30 minutos. A continuación, se añadió una solución de formaldehído (37% en agua) con agitación continua. Diez minutos después de la adición de formaldehído se separó un precipitado blanco mediante centrifugación y se desechó la solución restante. El precipitado blanco se lavó con agua y se centrifugó de nuevo dos veces. La fase polímero/plantilla obtenida se liofilizó posteriormente durante 12 h para eliminar todos los componentes volátiles.

Para la síntesis de la película RhNP/OMC, el precursor polimérico liofilizado se disolvió en THF bajo atmósfera de Ar y se agitó durante 10 min. Se añadió el coloide RhNP en THF. La mezcla se agitó durante otros 10 min. La suspensión negra homogénea resultante se empleó para colar la película. Las películas de catalizador se depositaron por inmersión a temperatura ambiente en atmósfera de Ar dentro de una caja de guantes. Los sustratos recubiertos se transfirieron a un horno de secado y, a continuación, se trataron durante 12 h a 100 °C en aire para estabilizar la película. Las películas estabilizadas se transfirieron a un horno tubular y se calentaron con 3 K/min en flujo de H_2/Ar (4 % de volumen de H_2) a 700 °C, manteniendo esta temperatura durante 3 h. Las películas se enfriaron de forma natural hasta temperatura ambiente en flujo de H_2/Ar .

La Figura 3 muestra el análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de nanopartículas de rodio depositadas sobre una rejilla de Cu recubierta de carbono. a) Micrografía TEM, junto con una imagen TEM en alta resolución de una partícula (recuadro). La distancia determinada de 2,2 Å puede asignarse a la distancia del plano (111) de red del rodio cúbico (PDF: 01-087-0714). b) Se determinó el diámetro de 360 partículas y se representó en un histograma. El diámetro medio es de $1,9 \pm 0,4$ nm. Se pueden sintetizar nanopartículas pequeñas, monodispersas y estables.

La Figura 4 muestra el análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) de una película ordenada de carbono mesoporoso con nanopartículas de rodio incorporadas después de la carbonización a 700 °C en H_2/Ar . a) Imagen SEM de vista superior. Las zonas redondas más oscuras corresponden a mesoporos chapados y las pequeñas manchas más claras pueden atribuirse a nanopartículas de Rh. b) Imagen SEM de sección transversal de una película con un espesor de aproximadamente 265 nm.

Las películas muestran un alto grado de ordenación de los poros. Las películas no presentan grietas y presentan un espesor homogéneo.

La Figura 5 muestra el análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de una película ordenada de carbono mesoporoso con nanopartículas de rodio incorporadas después de la carbonización a 700 °C en H_2/Ar . a) Micrografía TEM, junto con una imagen TEM en alta resolución de una partícula (recuadro). La distancia determinada de 2,2 Å puede asignarse a la distancia del plano (111) de red del rodio cúbico (PDF: 01-087-0714). b) Se determinó el diámetro de 90 partículas y se representó en un histograma. El diámetro medio es de $1,9 \pm 0,6$ nm.

Tras la carbonización, las nanopartículas conservan su pequeño tamaño. Las partículas están bien distribuidas dentro de la matriz de carbono mesoporoso, lo que garantiza una alta accesibilidad de las especies metálicas.

La Figura 6 muestra la caracterización por fisisorción de un polvo de PtNP/OMC, carbonizado a 700 °C: a) isoterma de una medida de fisisorción de N_2 a 77K. b) evaluación NLDFT de la isoterma (a) con la suposición de una configuración cilíndrica de los poros. La superficie específica de la evaluación BET asciende a 613 m^2/g .

Las mediciones de fisisorción muestran una elevada área de superficie y porosidad de los materiales MeNP/OMC. Los materiales presentan un alto grado de micro y mesoporosidad. La evaluación NLDFT demuestra la abundante presencia de mesoporos chapados con un diámetro de poro de aproximadamente 5 nm.

La Figura 7 muestra la caracterización por dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS) de una película de RuPtNP/OMC, carbonizada a 700 °C en H_2/Ar : patrón 2D-SAXS registrado en modo transmisión con ángulos de incidencia de 90° (a) y 10° (b). a) El patrón muestra un anillo isotrópico que puede atribuirse a un valor de espaciado d de 13,4 nm para el plano (110) de una red mesoporosa. b) La medida SAXS en un ángulo inclinado muestra manchas de difracción en un anillo elipsoidal. Las manchas de dispersión pueden asignarse a los planos de red (101) y (110) de un sistema de poros cúbicos contraídos.

El análisis SAXS demuestra un alto grado de ordenación de los poros. El espaciado d del plano (110) asciende a 7,6 nm, lo que indica una fuerte contracción de la película en la dirección de la normal de la película de aproximadamente el 50% durante la eliminación de la plantilla y la carbonización.

- 5 La Figura 8 muestra la caracterización electroquímica de una película de MeNP/OMC chapada con F127. La actividad electrocatalítica se estudió mediante voltamperometría cíclica en H_2SO_4 0,5 M. a) 2^{do} ciclo de voltamperometría cíclica de las películas catalizadoras de MeNP/OMC y un catalizador de referencia comercial de Pt/C/Nafion, f) El sobrepotencial observado a -50 mA μgPt^{-1} .

- 10 Los estudios de rendimiento electrocatalítico de catalizadores bimetalicos PtRuNP/OMC en el régimen HER revelan una elevada actividad a bajas cargas de Pt. La Figura 8b muestra que un catalizador RuPtNP/OMC alcanza una densidad de corriente basada en masa de -50 mA μgPt^{-1} a un sobrepotencial de -28 mV. Un catalizador monometálico PtNP/OMC necesita un sobrepotencial que es aproximadamente dos veces mayor para alcanzar el mismo rendimiento. Un catalizador comercial de referencia Pt/Vulcan necesita un sobrepotencial que es tres veces superior.

Además, se hace referencia a los siguientes ejemplos que se dan para ilustrar, no para limitar la presente invención.

Ejemplos

15 Ejemplo 1 - Preparación de nanopartículas coloidales de metal (RhNP)

- El agente reductor Tetraoctilamoniotrietilhidroborato ($\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) H se sintetizó bajo atmósfera de Ar ($\text{O}_2 < 1$ ppm; $\text{H}_2\text{O} < 1$ ppm) en una guantera. Inicialmente se disolvieron 547 mg de TOAB en 1,2 ml de THF. Durante la agitación se añadieron 1,0 ml de solución de KBET_3H y se formó una precipitación blanca. La mezcla se agitó durante 1 h y se mantuvo herméticamente cerrada en un congelador (aproximadamente 0 °C) durante 20 horas. A continuación, la mezcla se llevó a temperatura ambiente en la guantera y se eliminó un precipitado blanco de KBr por filtración (filtro de jeringa, 5,0 μm , PTFE) y se lavó con 0,55 ml de THF. El filtrado y la solución de lavado se filtraron de nuevo (filtro de jeringa, 0,2 μm , nailon) y se obtuvo una solución incolora.

- 25 La síntesis del coloide RhNP se realizó bajo atmósfera de Ar en una guantera. Se dispersaron 14,8 mg de RhCl_3 en 8,2 ml de THF y se agitó durante 24 h a temperatura ambiente. El precursor se disolvió completamente en THF. A continuación, se añadieron 0,5 ml de solución de $\text{N}(\text{octil})_4\text{BET}_3\text{H}/\text{THF}$ recién preparada, tras lo cual la mezcla de RhCl_3/THF se ennegreció inmediatamente. La mezcla se agitó durante otras 24 horas y tras la filtración (filtro de jeringa de 0,2 μm , nailon) se obtuvo una solución coloidal homogénea de color negro.

Ejemplo 2 - Preparación de una solución de precursores de material compuesto de carbono y posteriormente de polímero

- 30 Inicialmente se disolvieron 1,1 g de resorcinol y 300 mg de la plantilla de poros Pluronic F127 en 4,5 mL de EtOH en un tubo de centrifuga hasta obtener una solución clara. A continuación, se añadieron 4,5 mL de HCl 3 M y se agitó el tubo durante 30 minutos. A continuación, se añadieron 1,2 ml de solución de formaldehído (37% en agua) con agitación continua. Unos cuatro minutos después, la solución se volvió turbia. Diez minutos después de la adición de formaldehído se separó un precipitado blanco mediante centrifugación (7.500 rpm, 10 min) y se desechó la solución restante. El precipitado blanco se lavó con agua y se centrifugó de nuevo dos veces. La fase polímero/plantilla obtenida se liofilizó posteriormente durante 12 h para eliminar todos los componentes volátiles, obteniéndose 855 mg de resina, que corresponden a aproximadamente el 32% de los componentes empleados (resorcinol, formaldehído, F127).

Ejemplo 3 - Mezcla de los productos de los ejemplos 1 y 2 y tratamiento posterior

- 40 Para la síntesis de la película RhNP/OMC se disolvió el precursor polimérico liofilizado en 2 ml de THF bajo atmósfera de Ar y se agitó durante 10 min. Se añadieron 8 ml de coloide RhNP en THF. La mezcla se agitó durante otros 10 min. La suspensión negra homogénea resultante se empleó para colar la película. Las películas de catalizador se depositaron por inmersión a temperatura ambiente en atmósfera de Ar dentro de una caja de guantes. La velocidad de retirada fue de 300 mm/min. Los sustratos recubiertos se transfirieron a un horno de secado y, a continuación, se trataron durante 12 h a 100 °C en aire para estabilizar la película. Las películas estabilizadas se transfirieron a un horno tubular que se purgó durante 2 horas con H_2/Ar (4 % de volumen de H_2). A continuación, el horno tubular se calentó con 3 K/min en flujo de H_2/Ar a 700 °C, manteniendo esta temperatura durante 3 h, y posteriormente se enfrió de forma natural hasta temperatura ambiente.

Ejemplo 4 - Preparación de nanopartículas coloidales de metal (PtNP)

- 50 El agente reductor Tetraoctilamoniotrietilhidroborato ($\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) se sintetizó bajo atmósfera de Ar ($\text{O}_2 < 1$ ppm; $\text{H}_2\text{O} < 1$ ppm) en una guantera. Inicialmente se disolvieron 549 mg de TOAB en 1,2 ml de THF. Durante la agitación se añadieron 1,0 ml de solución de KBET_3H y se formó una precipitación blanca. La mezcla se agitó durante 1 h y se mantuvo herméticamente cerrada en un congelador (aproximadamente 0°C) durante 20 horas. A continuación, la mezcla se llevó a temperatura ambiente en la guantera y se eliminó un precipitado blanco de KBr por filtración (filtro de jeringa, 5,0 μm , PTFE) y se lavó con 0,55 ml de THF. El filtrado y la solución de lavado se filtraron de nuevo (filtro de jeringa, 0,2 μm , nailon) y se obtuvo una solución incolora.

La síntesis del coloide PtNP se realizó bajo atmósfera de Ar en una guantera. Se dispersaron 52,7 mg de PtCl_2 en 5 ml de THF y se agitó durante 24 h a temperatura ambiente. El precursor se disolvió sólo parcialmente y quedó visible un precipitado marrón. A continuación, se añadió 1 ml de $\text{N}(\text{octil})_4\text{BET}_3\text{H}/\text{THF}$ recién preparado, tras lo cual la mezcla PtCl_2/THF se ennegreció inmediatamente. La mezcla se agitó durante otras 24 horas, durante las cuales se disolvió casi todo el precipitado. Tras la eliminación del precipitado (filtración, filtro de jeringa de 0,2 μm , nylon) se obtuvo una solución coloidal negra homogénea.

Ejemplo 5 - Preparación de una solución de precursores de material compuesto de carbono y posteriormente de polímero

Inicialmente se disolvieron 1,1 g de resorcinol y 300 mg de la plantilla de poros Pluronic F127 en 4,5 mL de EtOH en un tubo de centrifuga hasta obtener una solución clara. A continuación, se añadieron 4,5 mL de HCl 3 M y se agitó el tubo durante 30 minutos. A continuación, se añadieron 1,2 ml de solución de formaldehído (37% en agua) con agitación continua. Unos cuatro minutos después, la solución se volvió turbia. Diez minutos después de la adición de formaldehído se separó un precipitado blanco mediante centrifugación (7.500 rpm, 10 min) y se desechó la solución restante. El precipitado blanco se lavó con agua y se centrifugó de nuevo dos veces. La fase polímero/plantilla obtenida se liofilizó posteriormente durante 12 h para eliminar todos los componentes volátiles, obteniéndose 836 mg de resina, que corresponden a aproximadamente el 31% de los componentes empleados (resorcinol, formaldehído, F127).

Ejemplo 6 - Mezcla de los productos de los ejemplos 4 y 5 y tratamiento posterior

Para la síntesis de la película de PtNP/OMC se disolvió el precursor polimérico liofilizado en 3,3 ml de THF bajo atmósfera de Ar y se agitó durante 10 min. Se añadieron 1,7 ml de coloide de PtNP en THF. La mezcla se agitó durante otros 10 min. La suspensión negra homogénea resultante se empleó para colar la película. Las películas de catalizador se depositaron por inmersión a temperatura ambiente en atmósfera de Ar dentro de una caja de guantes. Se varió la velocidad de retirada (60, 150, 300 mm/min) para obtener películas de diferentes espesores. Los sustratos recubiertos se transfirieron a un horno de secado y, a continuación, se trataron durante 12 h a 100 °C en aire para estabilizar la película. Las películas estabilizadas se transfirieron a un horno tubular y se calentaron con 3 K/min en flujo de H_2/Ar (4 de % de volumen de H_2) a 700 °C, manteniendo esta temperatura durante 3 h, y enfriándose posteriormente de forma natural hasta temperatura ambiente.

Ejemplo 7 - Análisis del material compuesto de carbono mesoporoso resultante

Experimental:

Las imágenes SEM se recogieron en un JEOL 7401F a 10 kV. Se empleó el programa Image J, versión 1.39u (<http://rsbweb.nih.gov/ij/>), para determinar los diámetros de los poros, los espesores de las películas, los tamaños de las nanopartículas y para obtener transformaciones rápidas de Fourier (FFT) de las imágenes. Las imágenes TEM se registraron en un FEI Tecnai G² 20 S-TWIN operado a 200 kV. Se depositaron PtNP coloidales o fragmentos de segmentos de película raspados sobre rejillas de cobre recubiertas de carbono.

El análisis SAXS de las películas de MeNP/OMC se midió en la línea de luz mySpot de BESSY con 12,518 keV y una distancia muestra-detector de 753,671 mm. Se empleó un detector marCCD de 3.072 x 3.072 px.

La conductividad eléctrica de los revestimientos de PtNP/OMC sobre sustratos de SiO_2 se midió con un electrómetro Keithley modelo 6517B que empleaba un cabezal de sonda de clavija de 8x8 con una secuencia de polaridad alterna de las patillas.

El sistema de poros de PtNP/OMC se analizó mediante isothermas de fisisorción de N_2 registradas a 77 K en muestras de polvo utilizando un Quantachrome Autosorb-iQ. Las muestras se desgasificaron en vacío a 150 °C durante 2 h antes del análisis de fisisorción. El área superficial y el tamaño de los poros se evaluaron con un Kernel de equilibrio NLDFT y un modelo que suponía poros cilíndricos. El área de superficie de las películas de MeNP/OMC recubiertas por ambas caras de obleas de Si pulidas por ambos lados se midió con fisisorción de Kr a 77 K utilizando un Autosorb-iQ (Quantachrome). Antes de la medición de la adsorción, las muestras se desgasificaron durante 2 h a 150 °C en vacío. El área de superficie se calculó mediante el procedimiento de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Los resultados del análisis microscópico se muestran en las figuras 3-5, los resultados de la fisisorción de N_2 se muestran en la figura 6, el análisis SAXS se muestra en la figura 7, y la actividad catalítica se muestra a modo de ejemplo en la figura 8. Además, en la tabla siguiente se muestran las áreas superficiales BET y los valores de conductividad medidos para algunos materiales compuestos según la presente invención:

Superficies BET y valores de conductividad de los materiales MeNP/OMC

Película MeNP/OMC	BET	BET	BET	conductividad
	m^2/m^2	m^2/g	m^2/cm^3	S/cm
RuNP	32	94	112	6,49

Película MeNP/OMC	BET	BET	BET	conductividad
	m ² /m ²	m ² /g	m ² /cm ³	
Ru _{0,5} Pt ₁ NP	31	135	154	7,3
Ru ₁ Pt ₁ NP	177	794	822	3,44
Ru ₃ Pt ₁ NP	190	802	1.058	12,26
Ru ₅ Pt ₁ NP	273	1.349	1.818	12,05
RhNP	196	474	818	9,33
PdNP	190	386	998	1,629E-05
RuRhNP	338	1.056	492	3,13
PtNP	483	925	976	4,46

En esta tabla, la masa de película por área (profundidad de masa) se calculó utilizando el software de análisis de películas STRATAGem (v 4.3) basado en espectros de rayos X de dispersión por longitud de onda (WDX) analizados con una microsonda electrónica JEOL JXA-8530F a 7 y a 10 kV. La profundidad de masa de cada elemento puede determinarse individualmente.

El área de superficie BET por superficie geométrica (m²/m²) puede derivarse simplemente como cociente de ambas áreas de superficie a partir de mediciones de fisisorción de películas de MeNP/OMC. El área de superficie BET por volumen de película (m²/cm³) puede obtenerse a partir de dicha área de superficie BET por superficie geométrica (m²/m²) dividiendo el valor por el espesor de la película determinado a partir de mediciones SEM de sección transversal. El área de superficie BET específica por masa (m²/g) puede obtenerse a partir de dicha área de superficie BET por superficie geométrica (m²/m²) dividiendo el valor por la profundidad de la masa derivada de la evaluación WDX/StrataGem.

Las características de la presente invención divulgadas en la especificación, en las reivindicaciones y/o en los dibujos adjuntos pueden, tanto por separado como en cualquier combinación de las mismas, ser materiales para realizar la invención en diversas formas de la misma. Otras modificaciones de las realizaciones preferidas son posibles sin salir del ámbito de la invención, que se define únicamente por las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de un material compuesto de carbono mesoporoso que comprende una fase de carbono mesoporoso y nanopartículas metálicas preformadas situadas dentro de dicha fase de carbono mesoporoso, comprendiendo el procedimiento los pasos:
 - 5 a) Proporcionar una solución de precursores de material compuesto de carbono, dicha solución de precursores de material compuesto de carbono comprende un agente director de estructura capaz de formar micelas o estructuras laminares, uno o varios componentes de precursores de carbono polimerizables y un primer disolvente;
 - b) inducir la polimerización de dicha solución de precursores de material compuesto de carbono para formar una dispersión de polímero en dicho primer disolvente, y separar dicho polímero de dicho primer disolvente;
 - 10 c) proporcionar nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas;
 - d) mezclar dicho polímero y dichas nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas, en el que, durante dicha mezcla, ya sea, dicho polímero o dichas nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas o ambos se dispersan en un segundo disolvente;
 - 15 e) estabilizar la mezcla del paso d) sometiéndola a un tratamiento térmico de estabilización en el intervalo de 80°C a 120°C, preferiblemente de 90°C a 110°C, más preferentemente en torno a 100°C;
 - f) someter el producto del paso e) a un tratamiento térmico de carbonización en el intervalo de 500°C a 1.000°C, preferentemente de 600°C a 800°C.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el procedimiento comprende además un paso
 - aplicar la mezcla resultante del paso d) a un sustrato para formar una película polimérica que tenga micelas o estructuras laminares y nanopartículas metálicas en su interior, paso que se realiza entre los pasos d) y e).
 - 20
3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el procedimiento comprende además un paso
 - secar la mezcla resultante de la etapa d) para obtener un sólido, etapa que se realiza entre las etapas d) y e).
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho agente director de estructura capaz de formar micelas o estructuras laminares es una molécula anfifílica, preferiblemente un tensioactivo, más preferiblemente un tensioactivo seleccionado entre tensioactivos no iónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos aniónicos o tensioactivos zwitteriónicos o mezclas de los mismos.
5. El procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicha molécula anfifílica es un tensioactivo, preferiblemente un tensioactivo no iónico, más preferiblemente un copolímero en bloque, aún más preferiblemente un poloxámero.
6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichos componentes precursores de carbono polimerizables comprenden al menos un compuesto fenólico y, opcionalmente, al menos un compuesto aldehído reticulable, en el que dicho al menos un compuesto aldehído reticulable se añade a dicha solución durante el paso a) o al principio del paso b).
7. El procedimiento según la reivindicación 6, en el que dicho al menos un compuesto fenólico se selecciona entre fenol, catecol, resorcinol, dihidroquinona, clorglucinol, cresol, halofenol, aminofenol, ácido hidroxibenzoico y dihidroxibifenilo.
8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6-7, en el que dicho al menos un compuesto aldehído reticulable se selecciona entre formaldehído, organoaldehídos y organodialdehídos, representados por las fórmulas HCHO , R-CHO y OHC-R-CHO , respectivamente, donde R es un enlace, un grupo hidrocarbonilo de cadena recta, ramificado o cíclico, que puede ser saturado o insaturado, que contiene típicamente al menos 1, 2 o 3 átomos de carbono y hasta 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de carbono, preferiblemente formaldehído.
9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichas nanopartículas metálicas preformadas son nanopartículas de uno o más metales seleccionados entre Sn, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Cr, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, preferentemente entre Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Os y Ru, más preferentemente entre Pd, Ru, Rh e Ir.
10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichas nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas no incluyen nanopartículas de carbono, tales como negros de carbono, cebollas de carbono, fullerenos, nanodiamantes de carbono y nanobuds de carbono.
11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichas nanopartículas metálicas estabilizadas preformadas tienen un núcleo metálico de uno o varios metales seleccionados entre Sn, Cu, Ag, Au, Zn,

Cd, Hg, Cr, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt estabilizados por un catión de amonio cuaternario u otro agente estabilizador iónico.

- 5 12. Un material compuesto de carbono mesoporoso que comprende una fase de carbono mesoporoso y nanopartículas metálicas preformadas situadas dentro de dicha fase de carbono mesoporoso, en el que dicha fase de carbono mesoporoso tiene poros con un tamaño medio en el intervalo de 2 nm a 50 nm, preferiblemente de 2 nm a 10 nm, más preferentemente de 2 nm a 6 nm,

en el que dichas nanopartículas metálicas preformadas no son nanopartículas monometálicas de Pt preformadas,

y en el que el material compuesto de carbono mesoporoso se prepara mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-11.

- 10 13. Un sustrato que comprende una película de material compuesto de carbono mesoporoso según la reivindicación 12, dicha película preferiblemente tiene un espesor en el intervalo de 50 nm a 10.000 nm, preferiblemente 50 nm a 2.000 nm, más preferiblemente 100 a 1.500 nm, aún más preferiblemente 100 nm a 1.000 nm.

- 15 14. Utilizar un material compuesto de carbono mesoporoso según la reivindicación 12 o de un sustrato según la reivindicación 13, como catalizador, preferiblemente en catálisis heterogénea y/o electrocatálisis, más preferiblemente como catalizador en una reacción de evolución de hidrógeno o en celdas de combustible, o para preparar un condensador eléctrico, o para preparar electrodos, convertidores catalíticos, sensores o dispositivos de almacenamiento de gas.

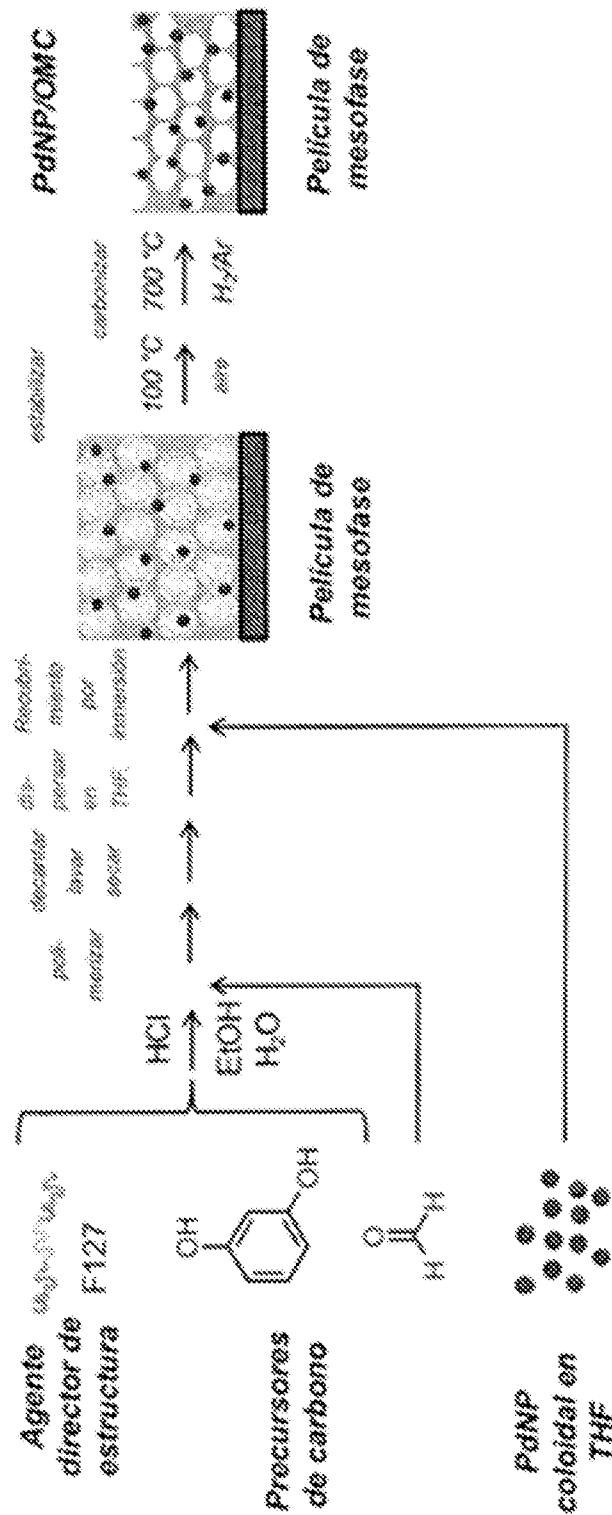


Figura 1

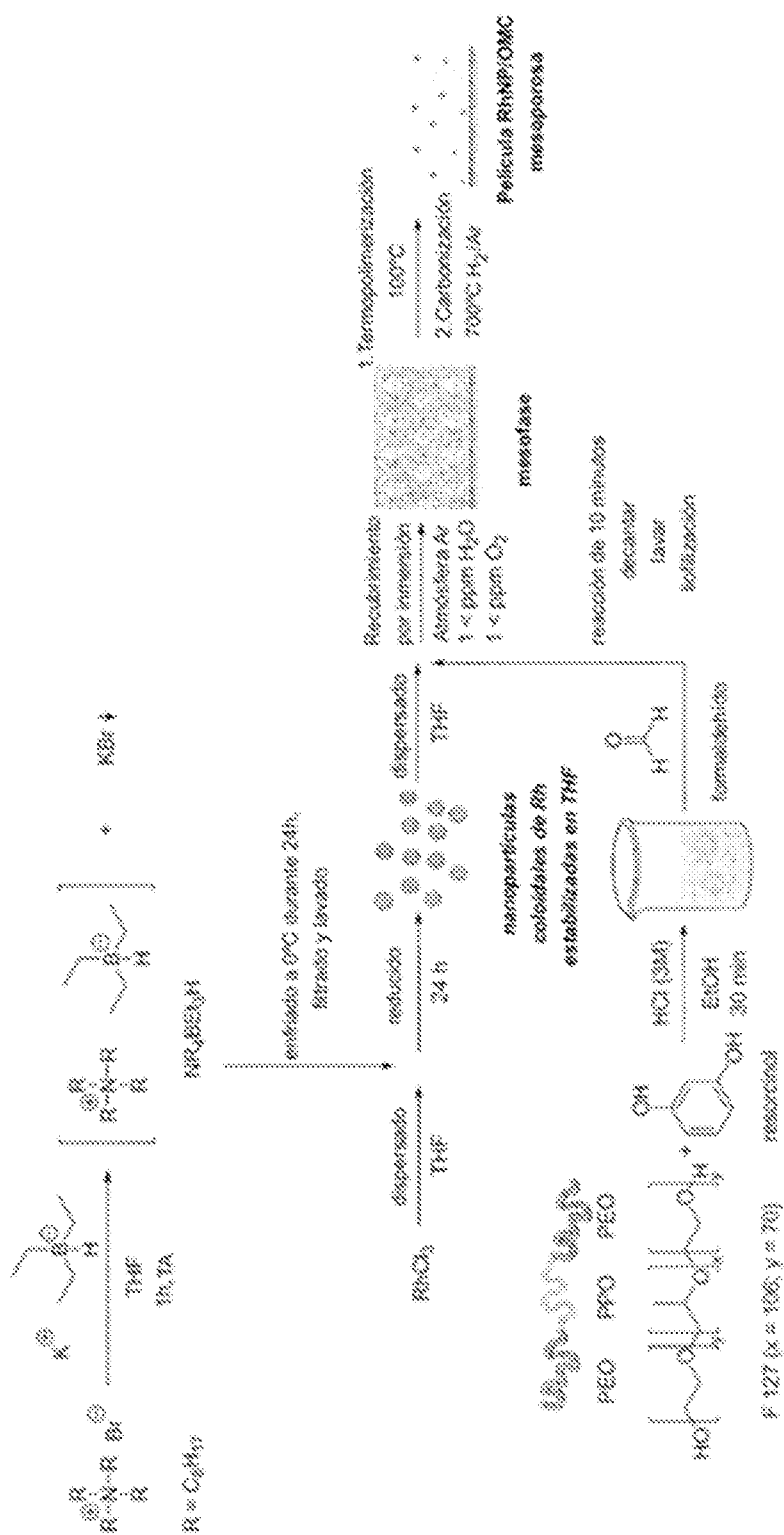


Figura 2

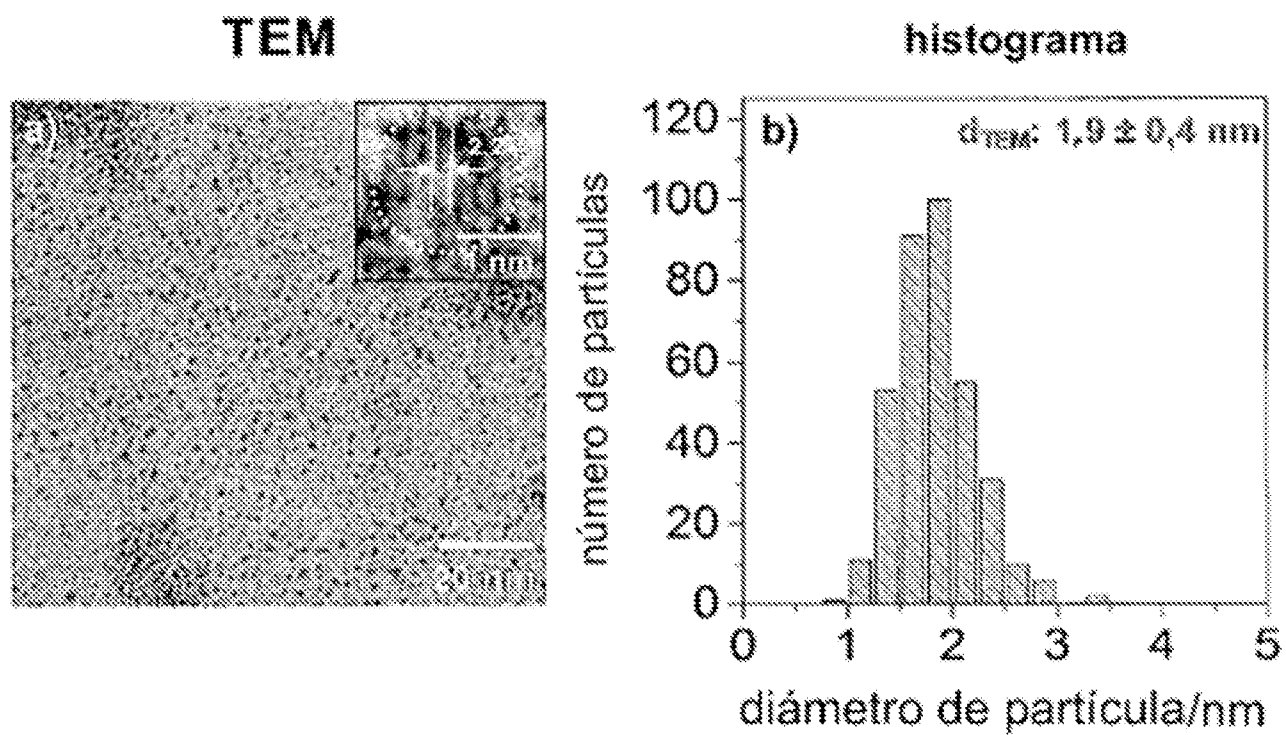


Figura 3

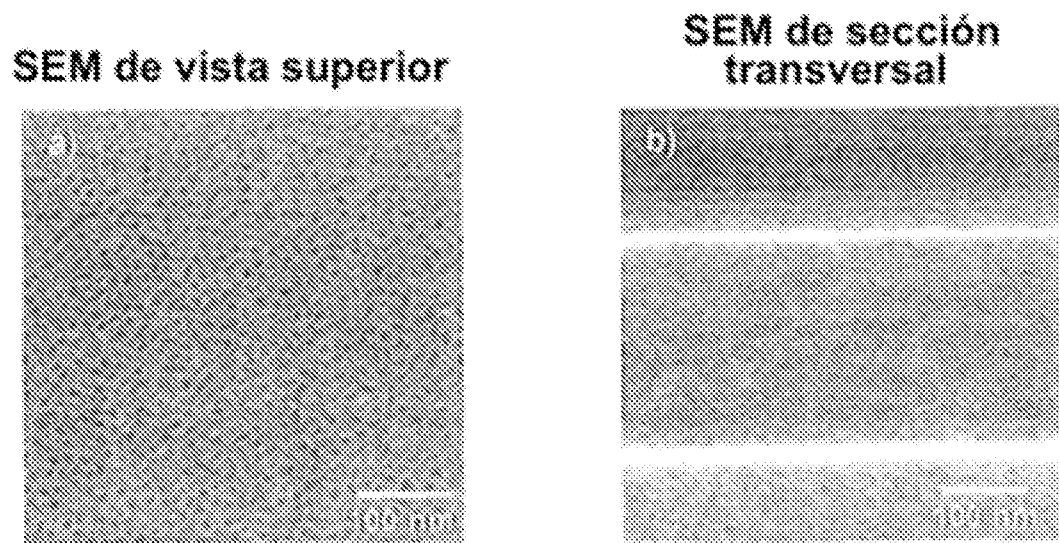


Figura 4

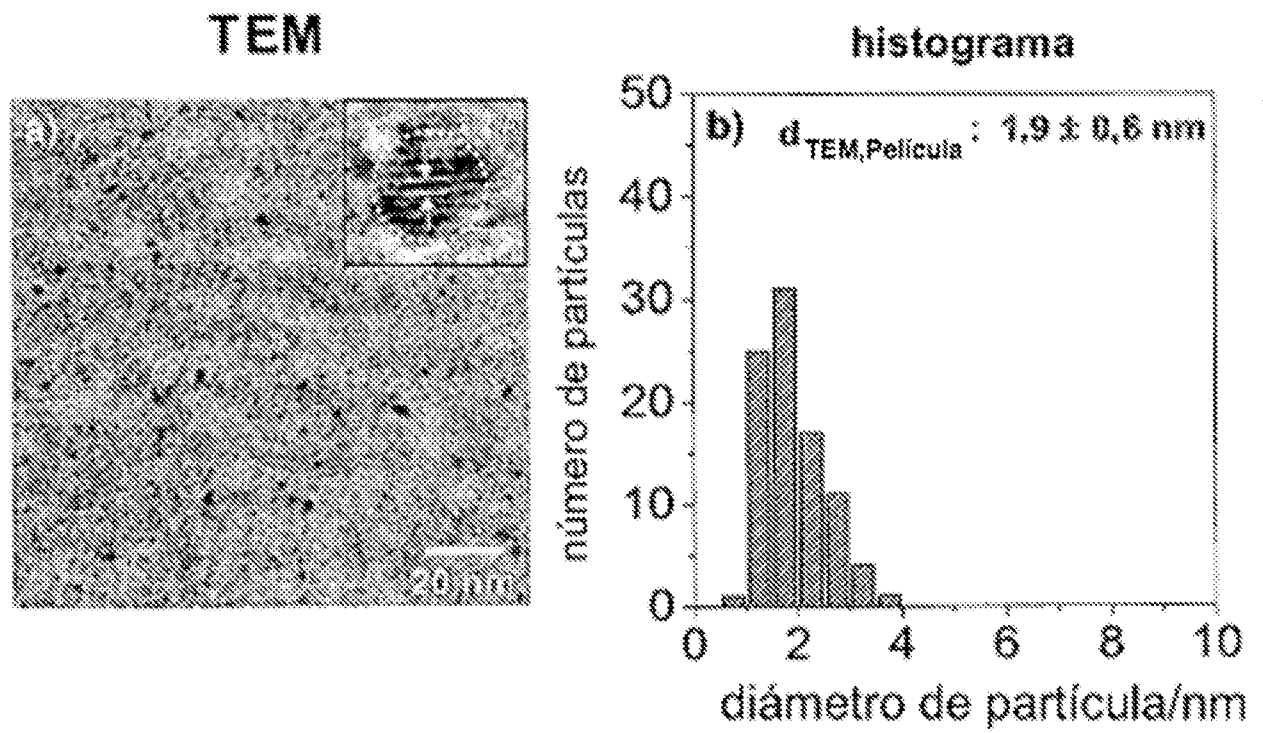
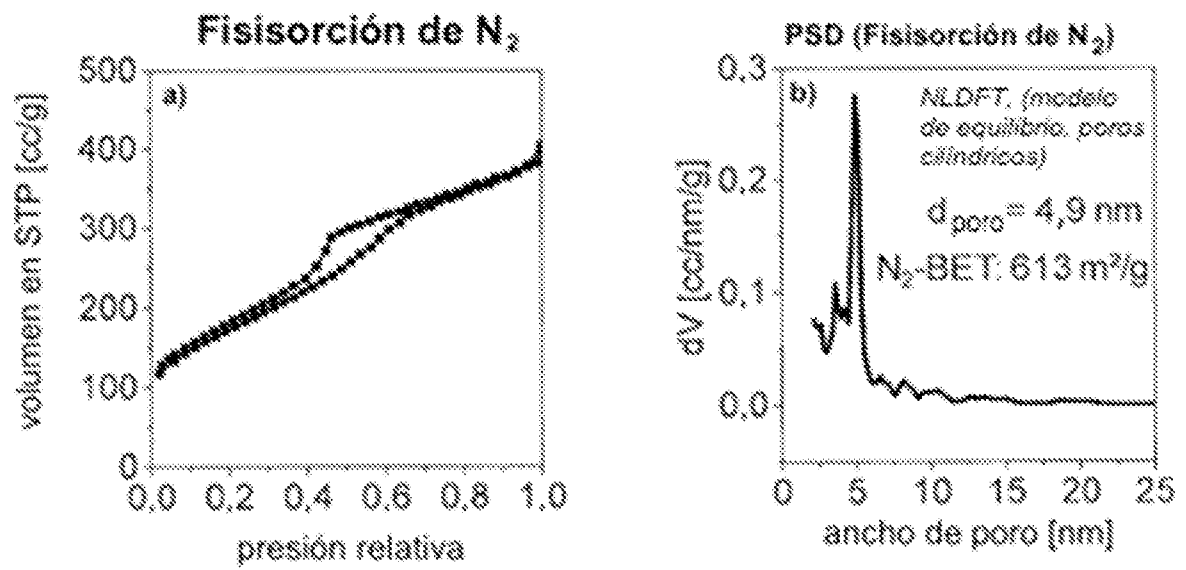


Figura 5

**Figura 6**

Mediciones SAXS en modo de transmisión

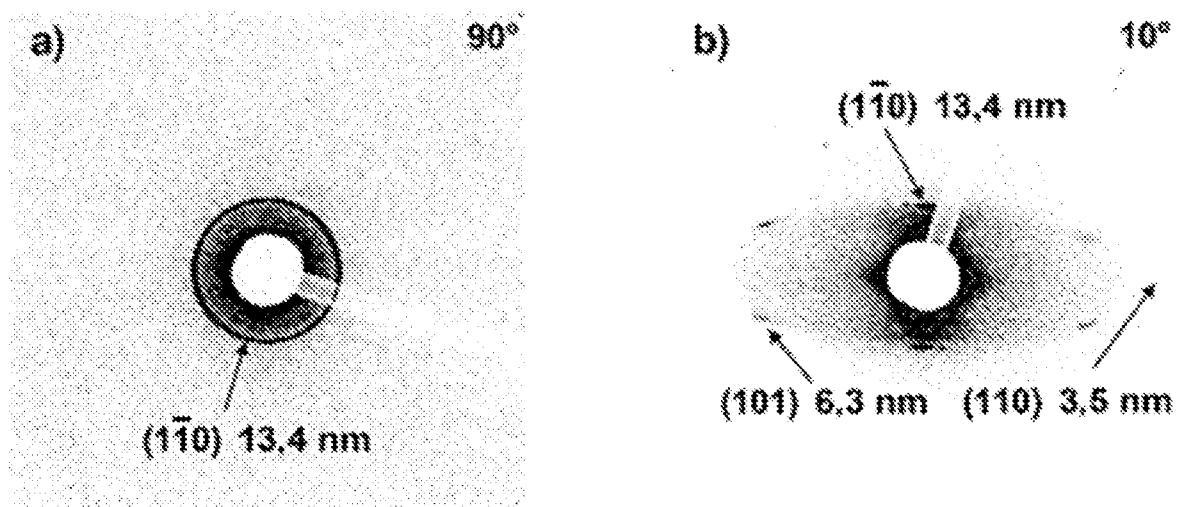


Figura 7

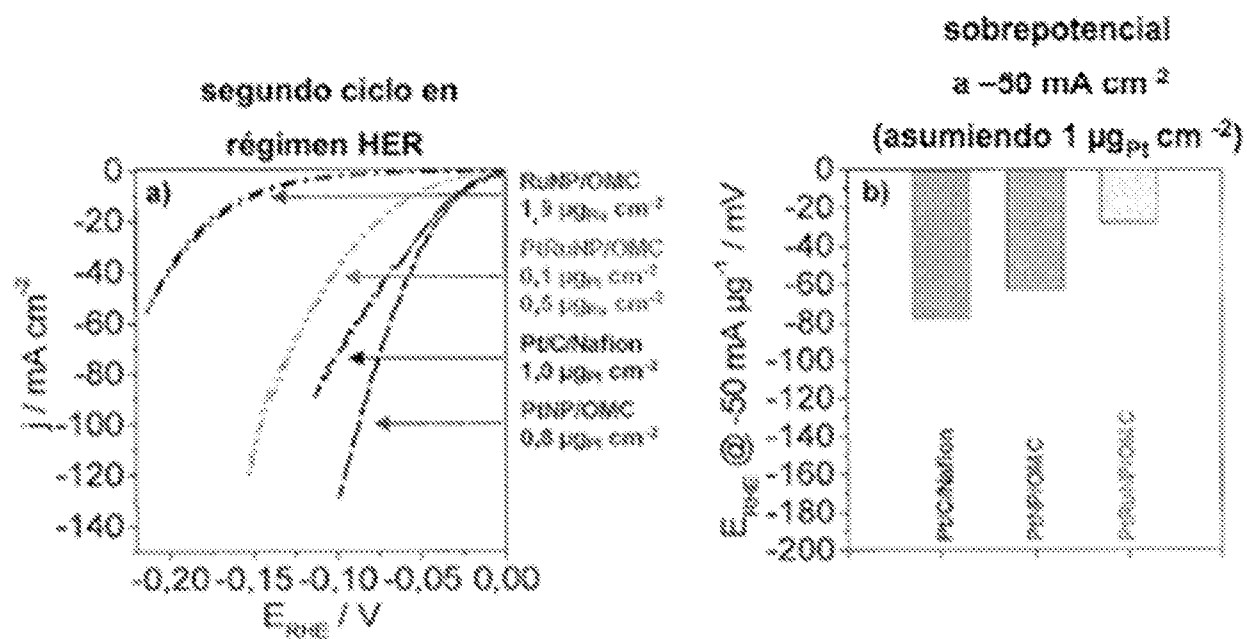


Figura 8