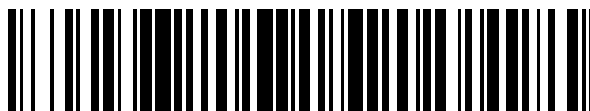


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 577 282**

51 Int. Cl.:

H01M 4/92

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2013** **E 13773855 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016** **EP 2803101**

54 Título: **Catalizador selectivo para electrodos en pila de combustible, en particular para la electrorreducción de oxígeno, un sistema electroquímico que lo contiene, y su uso, así como un procedimiento para aumentar la constante de red cristalina de paladio metálico**

30 Prioridad:

30.07.2012 PL 40016912
07.06.2013 PL 40425213

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.07.2016

73 Titular/es:

UNIWERSYTET WARSZAWSKI (100.0%)
Ul. Krakowskie Przedmiescie 26/28
00-927 Warszawa, PL

72 Inventor/es:

LEWERA, ADAM;
JURCZAKOWSKI, RAFAL y
POLCZYNSKI, PIOTR

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 577 282 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

Catalizador selectivo para electrodos en pila de combustible, en particular para la electrorreducción de oxígeno, un sistema electroquímico que lo contiene, y su uso, así como un procedimiento para aumentar la constante de red cristalina de paladio metálico

- 5 La presente invención proporciona un catalizador para electrodos en pila de combustible, un sistema electroquímico que lo contiene y una pila de combustible que contiene el mismo.

El paladio metálico es un catalizador heterogéneo empleado habitualmente utilizado, en particular, en las reacciones de reducción, hidrogenación y deshidrogenación. Por ejemplo, en la descripción de la patente CH344720A se desveló un procedimiento para la preparación de 9a-halo-alopregnan-17a-oil-3,20-dionas, que empleó paladio en carbón como catalizador de hidrogenación. Además, la publicación de la patente US2002004621A presenta un procedimiento que emplea paladio adsorbido en un sustrato sólido como catalizador para la reacción de eliminación de diolefinas C10-C16 por hidrogenación selectiva. No obstante, la eficacia y selectividad de dicho catalizador de paladio sigue siendo insatisfactoria, en particular, para las reacciones en las que han de incrementarse dichos parámetros. En la última década, se llevó a cabo una extensa búsqueda dirigida al diseño de un catalizador de paladio modificado caracterizado por las propiedades mencionadas previamente. Por ejemplo, la descripción del documento WO-04026474 desvela un nuevo catalizador de paladio preparado en un procedimiento de tres etapas que comprende, entre otros, el tratamiento térmico a alta temperatura de paladio en un soporte sólido junto con otros metales, tales como Mg o Al, que se convierten en óxidos y funcionan como cocatalizadores y aislantes. Un catalizador de este tipo resulta útil por ejemplo en reacciones de hidrogenación, en las que presenta una selectividad satisfactoria y una larga vida útil. Sin embargo, el catalizador no encuentra utilidad en otras reacciones catalizadas habitualmente por paladio, y el procedimiento para su preparación es lento y costoso. Otro documento de la patente JP-2003275593 desvela, a su vez, un catalizador de paladio soportado que podría prepararse fácilmente por medio de dispositivos de electrolisis. No obstante, este catalizador se caracteriza asimismo por una elevada selectividad deseada solo en una reacción de hidrogenación, que no se acompaña por una reacción de hidrogenólisis indeseada.

- 25 Por consiguiente, el problema de concebir un sistema de catalizador fácil de preparar, altamente selectivo, útil para diversas clases de reacción y que retiene la utilidad durante un periodo prolongado mientras proporciona alta eficiencia sigue aún presente. El problema es crucial, especialmente en el campo de nuevas aplicaciones de un catalizador de paladio, tal como, p. ej., pilas de combustible.

La pila de combustible es un dispositivo que convierte la energía de una reacción química en electricidad, y proporciona numerosos beneficios en comparación con otras fuentes tradicionales de energía eléctrica, tales como, entre otros, alta eficiencia y carácter respetuoso con el medio ambiente. Mientras que las pilas de combustible son cada vez más aceptadas como fuentes de energía eléctrica, aún existen numerosos obstáculos técnicos que dificultan su uso diario en muchas aplicaciones prácticas. Uno de ellos es el empleo de hidrógeno normalmente como combustible, y oxígeno como oxidante, se debe a que a pesar de que las pilas de combustible emplean hidrógeno como combustible simple, limpio y eficiente, la inflamabilidad extrema y la necesidad de grandes recipientes de alta presión imprescindibles para el almacenamiento y transporte de hidrógeno hacen que las pilas de combustible alimentadas por hidrógeno sean inapropiadas para su uso en aplicaciones prácticas.

A diferencia del hidrógeno gaseoso, el almacenamiento y la manipulación de líquidos son más simples y menos costosos. Los combustibles líquidos se propusieron por consecuencia para su uso en pilas de combustible. Se han desarrollado numerosos procedimientos para convertir combustibles líquidos, tales como metanol, en hidrógeno *in situ*, sin embargo dicha conversión resultó complicada y costosa. La etapa posterior era proporcionar pilas de combustible que oxidarían directamente combustibles líquidos. Aunque el combustible se carga directamente en una pila de combustible, las pilas de combustible con alimentación directa con un líquido son por lo general simples. A menudo, se utiliza metanol como combustible en dichos tipos de pilas, ya que es barato, procede de diferentes fuentes y se caracteriza por una alta energía específica (5.025 Wh/kg).

En las pilas de combustible con carga de metanol directa, el metanol se oxida de manera catalítica en un ánodo, formando electrones, protones y monóxido de carbono. El monóxido de carbono se une íntimamente a los sitios catalíticos en el ánodo. El número de sitios disponibles para la oxidación adicional disminuye con el tiempo, que a su vez, reduce la potencia de salida de la pila. Una de las soluciones de la técnica anterior era el empleo de catalizadores anódicos que son menos propensos a la adsorción de CO, tales como aleaciones de platino/rutenio, y cargan el combustible en la pila como un "anolito" que, a su vez, ha de caracterizarse por una elevada conductividad eléctrica y una alta movilidad iónica en la concentración óptima de combustible. A menudo, los anolitos ácidos, que son muy eficaces, se emplean como un anolito, sin embargo, estos contribuyen a la pasivación o destrucción del ánodo. Los anolitos de pH en torno a 7 son a su vez afables para el ánodo, pero se caracterizan por una conductividad eléctrica insatisfactoria. Como resultado, la mayoría de las pilas de combustible de la técnica anterior con alimentación directa de metanol emplean membranas con el electrolito en forma de polímero sólido (SPE). Es más, en una pila de este tipo que emplea la membrana de SPE, el cátodo debe separarse del ánodo por una membrana de intercambio protónico que actúa como un electrolito y también como una barrera física que previene las fugas del compartimento del ánodo, en el que se contiene el anolito líquido. Una de las membranas utilizadas normalmente como electrolito sólido de una pila de combustible, es un material que es un perfluoroderivado de un

hidrocarburo comercializado por E. I. DuPont de Nemours (Wilmington DE) con la marca comercial "Nafion". Las pilas de combustible que utilizan las membranas de SPE exhiben mayor densidad de energía y vidas útiles más duraderas que otras pilas a base de anolito. No obstante, la deficiencia incuestionable de dichas pilas de combustible con la membrana de SPE es una tendencia del metanol a dispersarse por la membrana, dando lugar a una parte significativa de metanol que no se utiliza para generar electricidad, sino para perderse por evaporación. Además, en caso de que el metanol contacte con el cátodo, se produce un cortocircuito de la pila, cuando la oxidación de metanol se lleva a cabo directamente en el cátodo, con la generación complementaria de calor en lugar de electricidad. Es más, en función de la naturaleza del oxidante y el catalizador del cátodo, se produce a menudo el envenenamiento del catalizador o sinterización del electrodo. Es por ello que en el caso de dichas pilas de la técnica anterior, resulta crucial seleccionar apropiadamente un material para el electrodo. En particular, es importante que el material que se va a caracterizar por una alta selectividad para una reacción se produzca en el electrodo, con catálisis concurrente de la reacción, mientras es eficiente y no propenso a envenenamiento.

Las aleaciones de platino o platino se emplean normalmente como material de cátodo y ánodo. Sin embargo, el platino es un material raro y costoso. Se investigó durante años el desarrollo de un material de electrodos innovador, especialmente un material de cátodo que reduciría los costes de fabricación de pilas de combustible, y aumentaría al mismo tiempo la eficacia de las pilas tradicionales potenciando la cinética de la reducción de oxígeno.

El paladio, entre otros, se propuso como un material de electrodos. Por ejemplo, dicha pila de combustible para la producción de energía eléctrica de una manera electroquímica a partir de una combinación de hidrógeno y oxígeno en un medio alcalino, que comprende electrodos porosos permeables a los gases, al menos uno de los cuales con la superficie que comprende titanio cubierta por un metal de los metales del grupo de platino, se desvela en la publicación de la patente GB-913592. Además, la publicación de la patente US-2004096729A desvela dicha pila de combustible a modo de ejemplo, en la que el combustible se selecciona entre hidrógeno, metanol, etanol, éter dimetilico, alcohol isopropílico, etilenglicol, glicerol, metano, dimetoximetano y similares, y el oxidante comprende aire, oxígeno u ozono, y en la que en dicha pila, las moléculas del catalizador comprenden al menos un metal seleccionado entre el grupo que incluye platino, oro, paladio, níquel, rodio, cobalto, iridio, osmio, y hierro. Para potenciar la eficacia de dicha pila mediante la prevención de la lixiviación de electrolitos a la capa catalítica del electrodo y la disminución del potencial de reducción de la pila, al menos un electrodo es un electrodo estructurado en sándwich que comprende una capa fina de electrolitos, una capa del catalizador situada en al menos una superficie del electrodo, y una capa de un metal conductor. Es más, la capa de catalizador es una capa que comprende una mezcla de un catalizador unido a carbono y otras moléculas seleccionadas entre silicio, aluminio, cuarzo, vidrio, cerámica y mica. Sin embargo, la preparación de un electrodo selectivo de este tipo es lenta, y el requisito de la capa fina de electrolitos contribuye a la eficacia aún insatisfactoria de dicha pila. Un enfoque que requiere menos tiempo, pero que aún no proporciona suficiente eficacia, se presentó por los inventores en la publicación de la patente WO 2012/099583, que desveló un sistema electroquímico de una pila de combustible que comprende un ánodo, un cátodo y un electrolito situados entre los electrodos, en el que las nanopartículas de paladio se disponen entre el electrolito y al menos uno de los electrodos. Además, la descripción del documento WO 2012/064768 desvela nanotubos o nanocables de paladio útiles como catalizador, en particular en pilas de combustible. Del mismo modo, la publicación de la patente CN-102698745 desvela un procedimiento para la preparación de electrodos a partir de nanotubos de titanio recubiertos con nanopartículas de paladio. No obstante, a pesar de que el empleo de dichos catalizadores reduce la posible reacción del electrodo, no proporciona larga vida útil del electrodo ni alta eficacia de la pila.

Por consiguiente, sigue existiendo la necesidad pendiente para el desarrollo de un material de este tipo de electrodos que sería muy selectivo, mientras que sirve al mismo tiempo como un catalizador para la reacción del electrodo, que es estable, simple, rentable en la producción y mantenimiento.

Existen numerosos informes sobre la preparación de materiales que comprenden paladio estable en condiciones normales. Por ejemplo, un material de este tipo es paladio unido directamente a nitrógeno. La publicación internacional WO 2003/104526 desvela la metalización de la superficie de un artículo fabricado a partir de un plástico, sometido a una etapa de grabado por plasma y a una etapa de siembra que comprende la inmersión del artículo en una solución que comprende sales de paladio iónicas. Esa solución emplea el plasma generado en atmósfera de nitrógeno, amoníaco, o una mezcla de nitrógeno-hidrógeno. El paladio en la superficie del artículo se une con nitrógeno, y presumiblemente posee un número de oxidación de 0.

Otra publicación internacional WO 2007/149545 desvela un procedimiento para la preparación de compuestos metálicos, en los que en el procedimiento se crea un arco eléctrico entre el ánodo y el cátodo en una atmósfera gaseosa para generar un plasma de iones metálicos, y el plasma generado se pone en contacto con la superficie de soporte. Mediante tal proceso, se crean los nitruros de paladio estequiométricos, que podrían emplearse por ejemplo como semiconductores.

Además, Parambath, Nagar y Ramaprabhu desvelaron en su documento ("*Effect of nitrogen doping on hydrogen storage capacity of palladium decorated graphene*", Langmuir, 2012, vol. 28, págs. 7826-7833) un procedimiento para aumentar la cantidad máxima de hidrógeno acumulado y acelerar la cinética por la activación de paladio de una superficie de carbono implantada con gas, en particular implantada con nitrógeno. El efecto similar del aumento de la cantidad de hidrógeno acumulado tras la implantación de iones $^4\text{He-}$, $^{11}\text{B-}$, $^{13}\text{C-}$, $^{15}\text{N-}$, $^{16}\text{O-}$, $^{19}\text{F-}$ y $^{22}\text{Ne-}$ se confirmó a

su vez para titanio por Soltani-Farshi, Baumann, Baretzky, Rück y Bethge ("*The Influence of Nitrogen Implantation on the Hydrogen Distribution in Titanium Observed by NRA y XPS*" *MRS Proceedings*, 1998, vol. 513, materiales del simposio).

- 5 Sin embargo, ninguno de los documentos anteriormente citados sugiere la existencia de un material que sea fácil de fabricar, fácil de mantener y que podría ser potencialmente útil como catalizador estable, reproducible y altamente selectivo, especialmente como material de electrodos para su uso en particular en una pila de combustible, y especialmente en una célula fotovoltaica. El objeto de la presente invención es proporcionar dicho material.

- 10 La presente invención proporciona, por lo tanto, un catalizador para electrodos en pila de combustible que comprende una capa de paladio metálico implantada con iones de gas inerte. Preferentemente, la capa de paladio es fundamentalmente continua, más preferentemente la capa de paladio es una capa metálica depositada en un sustrato de modo electroquímico o sin electrodos, o bien la capa de paladio es negro de paladio depositado en un sustrato y, en particular, negro de paladio depositado en un sustrato de carbono, semiconductor, polimérico o metálico.

- 15 De manera similar, en otra realización preferente de la invención, la capa de paladio comprende micro-y/o nanopartículas de paladio depositadas, más preferentemente al menos en parte micro- y/o nanopartículas de paladio agregadas. Preferentemente, las micro- y/o nanopartículas de paladio depositadas se depositan a partir de un coloide/suspensión en un sustrato de carbono, semiconductor, polimérico o metálico.

En una realización preferente de la invención, el grosor de la capa de paladio es de 0,75 nm a 1 µm.

Preferentemente, el gas inerte se selecciona entre nitrógeno, argón, xenón, kriptón y neón.

- 20 Resulta preferentemente una relación media atómica Pd:X, en la que X es cualquier gas inerte, en una capa próxima a la superficie con un grosor de 50 nm que oscila de 10.000:1 a 1:1.

Otro objeto de la presente invención es un sistema electroquímico que comprende al menos un ánodo, al menos un cátodo y un electrolito situado entre el ánodo y el cátodo, que comprende una capa de un catalizador según la invención entre el electrolito y al menos un electrodo.

- 25 Preferentemente, la capa del catalizador se encuentra entre el electrolito y el cátodo, más preferentemente la capa de catalizador es el cátodo.

Particularmente, de modo preferente el cátodo es PdN y/o PdXe.

- 30 Preferentemente, el catalizador para electrodos en pila de combustible de la invención se caracteriza por su valor de una constante de red cristalina determinado por el procedimiento de difracción de rayos X que es superior a la constante de red cristalina de paladio puro. Preferentemente, el valor de la constante de red cristalina es superior a la constante de red cristalina de paladio puro al menos 0,0008 nm (0,008 Å), preferentemente al menos 0,0038 nm (0,038 Å), más preferentemente 0,0065 nm (0,065 Å), y aún más preferentemente al menos 0,01 nm (0,1 Å). Por ejemplo, para la aleación de paladio-gas inerte según la invención, el valor de la constante de red cristalina es 0,392 nm-0,4005 nm (3,92-4,005 Å), aún más preferentemente el valor de la constante de red cristalina es 0,398-0,410 nm (3,28-4,10 Å).

En el aspecto preferente de la invención, el grosor de la capa de paladio que contiene gas inerte implantado es 0,2-1.000 nm, preferentemente 0,2-100 nm.

También preferentemente, la relación media atómica Pd:X en una capa próxima a la superficie con un grosor de 50 nm es de 10.000:1 a 1:1.

- 40 En otra realización preferente, la distribución de los átomos de gas inerte frente a la profundidad es esencialmente gaussiana.

Un objeto adicional de la invención es el uso del catalizador para electrodos en pila de combustible según la invención para la preparación de un catalizador heterogéneo, preferentemente en la reacción de reducción, aún más preferentemente en la reacción de electrorreducción de oxígeno.

- 45 De acuerdo con la realización preferente de la invención, el catalizador se emplea en pilas de combustible, más preferentemente en células fotovoltaicas o pilas de combustible alimentadas con etanol.

En otra realización preferente de la presente invención, el catalizador se emplea en la reacción de reducción de hidrógeno en forma catiónica.

Preferentemente, el catalizador se emplea en células fotovoltaicas.

- 50 También preferentemente, el catalizador se emplea en la reacción de reducción de hidrógeno en el anión hidruro ya sea en la reacción de hidrogenación de compuestos orgánicos o en la reacción de deshidrogenación de compuestos

orgánicos.

La presente invención proporciona igualmente una pila de combustible que comprende el sistema electroquímico de acuerdo con la invención. Preferentemente, la pila de combustible es una célula fotovoltaica, en la que el ánodo está al menos parcialmente fabricado de un semiconductor tipo n. Aún más preferentemente el fotocátodo comprende PdX.

La invención se refiere también al procedimiento para aumentar una constante de red cristalina de paladio metálico para la catálisis heterogénea que comprende la implantación iónica de paladio metálico con un gas inerte seleccionado entre los gases nobles, tales como N, Ne, Ar, Kr, Xe y He. Preferentemente, el gas noble es N, Ar o Xe.

La aleación de PdX según la invención, con una constante de red cristalina modificada en comparación con paladio puro, se caracteriza por un aumento de la capacidad de unión, en particular, unión a la superficie, de hidrógeno. La mayor absorción de energía de hidrógeno produce la aleación según la invención que aumenta - en comparación con puro paladio - la actividad catalítica en las reacciones de reducción, tales como reacciones de hidrogenación o electrorreducción, así como reacciones de deshidrogenación. Estas son características que son muy deseables debido a un uso importante específico de la aleación según la invención, es decir las pilas de combustible, y las pilas de combustible de etanol, en particular.

En la presente descripción de la invención, la capa de paladio es una capa metálica esencialmente continua de paladio, y también una capa porosa no continua formada a partir de micro- y/o nanopartículas de paladio opcionalmente agregadas. Según la presente invención, un grosor mínimo de la capa de paladio es 0,2 nm.

En la presente descripción de la invención, la capa próxima a la superficie de la aleación de paladio-gas inerte es una aleación de una capa de paladio-gas inerte preparada por implantación de un gas inerte seleccionado entre nitrógeno, argón, xenón, kriptón y neón en la capa de paladio.

La solución según la invención se ilustró en los dibujos, en los que

La Figura 1 muestra un diagrama del equipamiento empleado para la implantación iónica,

La Figura 2 muestra los perfiles de implantación con nitrógeno para las energías de a) 35 keV, b) 40 keV y c) una energía de 35 keV + 40 keV, respectivamente,

La Figura 3 muestra un perfil de concentración de a) xenón y b) nitrógeno en paladio sólido para las energías de los iones implantados de a) 150 keV y b) 40 keV, respectivamente, y una corriente de implantación de 1 mA/cm²,

La Figura 4 muestra un perfil de concentración de a) xenón y b) nitrógeno en una capa de nanopartículas de paladio (una capa nanoporosa con densidad de aproximadamente 4 g/cm³) para las energías de los iones implantados de a) 160 keV y b) 40 keV, respectivamente, y una corriente de implantación de 1 mA/cm²,

La Figura 5 muestra un perfil de concentración de nitrógeno para la aleación de paladio-nitrógeno preparada por implantación de nitrógeno en una capa de paladio sólido con un grosor de 100 nm, para las energías de iones nitrógeno que se están implantando de 40 keV y una corriente de implantación de 1 mA/cm², a una dosis de 2,67 10¹⁷ iones/cm²,

La Figura 6 muestra una correlación de los patrones de difracción de rayos X registrados para el paladio y la aleación de paladio-gas inerte en un ángulo de incidencia del haz de $\alpha = 0,5^\circ$,

La Figura 7 muestra patrones de difracción de rayos X registrados para el paladio implantado con diversas dosis de iones nitrógeno,

La Figura 8 muestra a) fragmentos de las curvas de voltametría de barrido lineal para la electrorreducción de oxígeno registradas para un electrodo de platino y un electrodo de la aleación de paladio-gas inerte según la invención y b) las curvas de voltametría de barrido lineal de la electrorreducción de oxígeno registradas para un electrodo de platino y un electrodo de la aleación de paladio-N en la solución oxigenada de etanol 0,55 M,

La Figura 9 muestra en forma de diagrama una estructura de una pila de combustible que comprende como material de electrodos catalítico la aleación de paladio-gas inerte según la invención,

La Figura 10 muestra una relación del potencial del circuito abierto de la pila frente al tiempo, para las pilas Pt-Ru|C₂H₅OH||O₂|Pt y Pt-Ru|C₂H₅OH||O₂|PdN con la membrana Nafion,

La Figura 11 muestra las curvas de voltametría de barrido lineal registradas para paladio y las aleaciones de paladio-nitrógeno de acuerdo con la invención, para los intervalos de adsorción y desorción de hidrógeno,

La Figura 12 muestra la isoterma de sorción de hidrógeno en el intervalo de presiones parciales de hidrógeno bajas, para a) diferentes aleaciones de paladio-gas inerte de acuerdo con la invención y b) paladio y dos aleaciones diferentes de paladio-nitrógeno de un contenido de gas inerte diferente,

La Figura 13 muestra la densidad de potencia de la pila de combustible de etanol fotovoltaica en base a una superficie geométrica de un cátodo frente al potencial en los terminales de pilas, en los que el cátodo de reducción selectiva de oxígeno (Pd, PdN) se conecta con el fotoánodo (WO₃, TiO₂), pH = 0, c_{EIOH} = 0,5 M para WO₃ y pH = 3, c_{EIOH} = 0,5M para TiO₂.

En el presente documento, el término "electrodo de la aleación de paladio-gas inerte" significa cualquier electrodo que comprende los sitios catalíticamente activos fabricados de la aleación de PdX. Por ejemplo, el electrodo de la aleación de paladio-gas inerte podría ser cualquier electrodo metálico, tal como platino, cuya superficie está

recubierta con una capa modificada por implantación de nanopartículas de paladio con gases inertes. El electrodo de la aleación de paladio-gas inerte también podría ser un electrodo continuo de paladio, cuya superficie se modificó por implantación con gases inertes. En el presente documento, la dosis de implantación de iones se describe de manera intercambiable en % e iones/cm². El número de iones divididos por un número de átomos en la capa implantada es un porcentaje de la concentración media atómica. Sin desear pretender quedar ligado a valor específico alguno, la profundidad de la modificación de dicho material de paladio podría ser de dos capas externas a la totalidad de la sección transversal del electrodo. Los siguientes son ejemplos de implementación práctica de dichos electrodos de la aleación de paladio-gas inerte.

La capa de paladio destinada a la implantación iónica con nitrógeno podría ser cualquier capa preparada por varios procedimientos.

En pocas palabras, no se pretende limitar el alcance de la invención a los ejemplos de trabajo específicos, la capa de paladio metálico es una capa de paladio sólido, preparada por ejemplo depositando el metal en un sustrato por el procedimiento electroquímico o sin electrodos. En otra realización de la invención, la capa de paladio es negro de paladio depositado en un sustrato. La capa de paladio es también una capa de nanopartículas y/o micropartículas de paladio depositadas en un sustrato. Preferentemente, la deposición de nanopartículas y/o micropartículas en un sustrato se lleva a cabo mediante la aplicación de un coloide/suspensión de nano- y/o micropartículas de paladio en un disolvente líquido en un sustrato de carbono, semiconductor, polimérico o metálico, y permitiendo que el disolvente se evapore del material.

El coloide/suspensión de nano- y/o micropartículas de paladio se prepara en un diluyente líquido por reducción del compuesto iónico de paladio con un agente reductor. El agente reductor preferente es un agente seleccionado entre el grupo que comprende reductores gaseosos, polioles, hidruros complejos, hidrazina y sales de los mismos, en particular un agente reductor como un poliol líquido, p. ej. etilenglicol. A continuación, las nanopartículas y/o micropartículas coloidales se separan mecánicamente con ultracentrifugación empleando fuerza centrífuga relativa (FCR) aumentada gradualmente. Como resultado de una única etapa de centrifugación, se obtiene un depósito de nanopartículas (y/o micropartículas) con tamaños específicos y un sobrenadante que contiene partículas en suspensión de tamaños más pequeños que el tamaño del grupo. La repetición de la separación con la suspensión obtenida en la etapa previa da lugar a la preparación de la fracción de nanopartículas y/o micropartículas de tamaños diversos. Mediante la selección adecuada de los parámetros de centrifugación, las fracciones se obtienen con un intervalo limitado de tamaños de partículas debido al control preciso del tamaño.

Las capas de Pd preparadas con grosores diversificados, a partir de una bicapa en un material sólido, se someten pues a implantación iónica con un gas inerte, tal como por ejemplo nitrógeno, argón, xenón, kriptón y neón, mediante el dispositivo ilustrado esquemáticamente en la Fig. 1, empleando energía en el intervalo de 10 keV a 1 MeV, preferentemente 20 keV a 60 keV, y una resistencia de corriente de 0,01 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ a 100 mA/cm^2 , preferentemente 0,1 mA/cm^2 a 1 mA/cm^2 . Se utilizan dosis de iones en el intervalo de $1,10^{13}$ a $1,0 \cdot 10^{20}$ iones/cm², preferentemente $2 \cdot 10^{14}$ a $5,0 \cdot 10^{17}$ iones/cm², por ejemplo dosis de $2,7 \cdot 10^{15}$; $2,7 \cdot 10^{16}$; $5,4 \cdot 10^{16}$; $2,13 \cdot 10^{17}$ iones/cm². Por medio de la implantación, se obtiene la capa de paladio que comprende átomos incorporados de gas inerte, y en función de la energía utilizada, la corriente de implantación y la dosis de iones, así como la distribución de la capa de paladio implantada (una profundidad con respecto a la superficie de la capa), se obtienen diversas concentraciones de gas inerte en paladio que corresponden a las relaciones variables del número de átomos de paladio con respecto al número de átomos de gas inerte Pd:X. Preferentemente, la relación media del número de átomos de paladio con respecto al número de átomos de gas inerte Pd:X en la capa próxima a la superficie de la aleación de paladio-gas inerte con un grosor de 50 nm se incluye en el intervalo de 10.000:1 a 1:1. Más preferentemente, la relación del número de átomos de paladio con respecto al número de átomos de gas inerte Pd:X en la capa próxima a la superficie de la aleación de paladio gas-inerte con un grosor de 50 nm se incluye en el intervalo de 10.000:1 a 1:2, preferentemente en el intervalo de 1.000:1 a 4:1, aún más preferentemente 1:10 a 1:100. En las realizaciones ilustrativas de la presente invención, la concentración media atómica del gas inerte en la capa próxima a la superficie de la aleación de paladio-gas inerte con un grosor de 400 nm era de 0,055 %, mientras que en la capa de PdX implantada con la misma dosis de iones con un grosor medio de 50 nm, era 0,44 %.

En otras realizaciones ilustrativas de la presente invención, la concentración media atómica del gas inerte (nitrógeno) en la capa de paladio próxima a la superficie de 50 nm es de 0,1 % a 25 % en átomos; por ejemplo, cuando se emplean dosis de $2,7 \cdot 10^{15}$, $2,7 \cdot 10^{16}$, $5,4 \cdot 10^{16}$ iones/cm² era, respectivamente, 1 %, 10 % y 20 % en átomos de nitrógeno. En la siguiente realización ilustrativa, la concentración media atómica del gas inerte (nitrógeno) en la capa de paladio próxima a la superficie de 200 nm es 0,1 % a 25 % en átomos, por ejemplo cuando se utiliza la dosis de $2,13 \cdot 10^{17}$ iones/cm², es 20 % en átomos de nitrógeno.

La Fig. 2 muestra el perfil de implantación con nitrógeno de la capa de paladio sólido cuando se emplea una dosis de $2,7 \cdot 10^{16}$ iones/cm², en la que la Fig. 2 a) muestra el perfil de implantación con nitrógeno para la energía de 35 keV, la Fig. 2 b) muestra el perfil de implantación con nitrógeno para la energía de 40 keV, la Fig. 2 c) muestra el perfil de implantación con nitrógeno para las energías de 35 keV y 40 keV. Como puede destacarse, mediante el empleo de dos energías, la distribución más uniforme de la concentración de nitrógeno en la capa de paladio del procedimiento de implantación con nitrógeno se obtiene con un ligero aumento simultáneo del valor máximo de la concentración de átomos de nitrógeno.

El grosor de la capa de Pd que contiene átomos implantados del gas inerte es preferentemente 1.000 nm, más preferentemente al menos 200 nm, aún más preferentemente al menos 100 nm.

Se sabe habitualmente que la distribución en la concentración de átomos de gas inerte en una capa de la aleación, tal como paladio-gas inerte frente a la profundidad es esencialmente gaussiana, siendo elevada la concentración de átomos de gas inerte en la región próxima a la superficie de la capa de Pd, alcanzando el máximo en la región próxima a la superficie y disminuyendo con la profundidad.

El perfil de concentración de átomos de gas inerte frente a la profundidad de la capa de paladio depende, entre otros, del tipo de capa utilizada para la implantación. Este efecto se ilustró en las Figs. 3 y 4, que muestran perfiles de concentración de xenón para energías de los iones implantados con gas inerte que son respectivamente de 150 y 160 keV y la corriente de implantación de 1 mA/cm², en el paladio sólido y en la capa de nanopartículas de paladio (una capa nanoporosa con densidad de aproximadamente 4 g/cm³) y los perfiles de concentración de nitrógeno para las energías de los iones implantados con nitrógeno de 40 keV y la corriente de implantación de 1 mA/cm² en el paladio sólido y en la capa de nanopartículas de paladio (una capa nanoporosa con densidad de aproximadamente 4 g/cm³). La comparación de las concentraciones atómicas de gas inerte demuestra que el grado de penetración de las nanopartículas de Pd en el procedimiento de implantación con iones de gas inerte en la capa de nanopartículas es mucho mayor que en el caso del paladio sólido.

El parámetro posterior con la influencia sustancial en el perfil de concentración de átomos de gas inerte en relación con la profundidad de la capa de paladio, es una dosis de iones utilizada para la implantación. Esta relación se ilustra en la Fig. 5, en la que se muestra un perfil de concentración de nitrógeno para la aleación de paladio-nitrógeno preparada por la implantación con nitrógeno en la capa de paladio sólido con un grosor de 100 nm, para la energía de los iones implantados con nitrógeno de 40 keV y la corriente de implantación de 1 mA/cm², en la dosis de $2,67 \cdot 10^{17}$ iones/cm². El uso del aumento de la dosis de iones es seguido por el incremento de la concentración media de átomos de nitrógeno en la capa próxima a la superficie de la aleación de paladio-nitrógeno.

La Fig. 6 ilustra una comparación de los fragmentos de patrones de difracción obtenidos por diferentes, en relación con el contenido en gas inerte, aleaciones de paladio-gas inerte (una capa de paladio sólido en un sustrato de oro). Las relaciones se ilustran por los desplazamientos y la ampliación de líneas de difracción procedentes de la capa de paladio-gas inerte contra paladio puro. El desplazamiento de un pico en la dirección de ángulos 2θ más pequeños indicó el aumento inesperado de la constante de red cristalina, y la ampliación del ancho medio debe atribuirse al aumento del amorfismo del metal.

La Fig. 7 muestra patrones de rayos X para la capa de paladio puro y paladio implantado con nitrógeno. Para la capa de paladio implantado con nitrógeno, los patrones de rayos X registrados en el ángulo de incidencia de $\alpha = 0,15^\circ$ y $0,25^\circ$ desvelan reflejos procedentes de nitrógeno ($2\theta \approx 30^\circ$). Considerando el hecho de que la fuente de reflejos en el patrón de difracción de rayos X solo puede ser materiales cristalinos que exhiben un orden de largo alcance, y no tienen por objeto restringir el alcance de la invención por consideraciones teóricas, se supone que los reflejos para el ángulo $2\theta \approx 30^\circ$ se originan en las nanopartículas cristalinas solidificadas de nitrógeno confinado en la red cristalina de paladio. Esta circunstancia justifica definir el material del objeto de la presente invención como la aleación de paladio-nitrógeno.

Para la aleaciones de paladio-gas inerte preparadas y descritas previamente, las constantes de red cristalina de las aleaciones de PdX se midieron mediante el procedimiento por DRXIR (difracción de rayos X en incidencia rasante) en el ángulo de incidencia constante del haz primario $\alpha = 0,5$ con una profundidad de penetración de aproximadamente 30 nm.

Los fragmentos de los patrones de difracción de rayos X registrados para los catalizadores de paladio obtenidos se exponen en las Figs. 6 y 7.

Los desplazamientos del pico y las ampliaciones observados son proporcionales a las constantes de red cristalina determinadas, cuyos valores se exponen en la Tabla 1. Los desplazamientos del pico en la dirección de los valores inferiores de los ángulos 2θ corresponden al aumento de las constantes de red cristalina, y al aumento del ancho medio de los picos con respecto al aumento del carácter amorfo de la aleación de PdX (el catalizador de PdX).

Tabla 1

Gas implantado	Concentración	Constante de red cristalina * 0,1 [nm] = Å] (± 0,0002)	condiciones de implantación	
			Energía de iones keV	Corriente de implantación $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Nitrógeno	0,1 % en at. N	3,8967	40	50
Nitrógeno	1 % en at. N	3,9812	40	50

(Continuación)

Gas implantado	Concentración	Constante de red cristalina * 0,1 [nm] = Å (± 0,0002)	condiciones de implantación	
Nitrógeno	10 % en at. N	3,9951	40	50
Nitrógeno	20 % en at. N	3,9947	40	50
Kriptón	0,1 % en at. Kr	3,9383	160	1
Argón	0,1 % en at. Ar	3,9274	80	1
Xenón	0,1 % en at. Xe	3,9358	160	1
Neón	1 % en at. Ne	3,9549	60	5
Neón	10 % en at. Ne	3,9962	40	50
-	Pd puro	3,8895	-	-

En base a los análisis realizados se determinó inesperadamente que el valor de una constante de red cristalina para el paladio implantado, incluso con una dosis de iones de gas inerte de la concentración en el orden de uno por mil, difiere del valor de una constante de red cristalina para paladio puro en al menos 0,0038 nm (0,038 Å). Además se indicó que tras la dosis de los iones de gas inerte con una concentración mayor, como por ejemplo $2,7 \cdot 10^{15}$ iones/cm², el valor de una constante de red cristalina de paladio obtenido implantado con un gas inerte difiere significativamente del valor de una constante de red cristalina de paladio puro, en al menos 0,065 Å, y en concentraciones incluso superiores, por ejemplo $2,7 \cdot 10^{16}$ iones/cm² (que corresponde a la concentración media de átomos de gas inerte de 10 % para la capa de paladio de 50 nm) incluso en 0,01 nm (0,1 Å).

También se realizaron mediciones comparativas empleando difracción de rayos X en el ángulo de incidencia constante. Las capas implantadas y la capa de referencia de paladio puro en un sustrato de oro se estudiaron por el procedimiento de difracción de rayos X en el ángulo de incidencia constante, antes y después de 100 ciclos de absorción y desorción de hidrógeno a partir de/en la fase gaseosa. El procedimiento de sorción comprendió el ciclo de 10 minutos de lavado con una corriente de hidrógeno, mientras que el proceso de desorción comprendió el ciclo de 10 minutos de lavado con corriente de argón. La estructura del material, capa por capa, se estudió por el procedimiento de difracción de rayos X en el ángulo de incidencia constante.

Para el patrón de difracción de rayos X registrado en el ángulo de incidencia $\alpha = 0,50^\circ$ antes y después de la hidrogenación, se llevó a cabo el análisis por los procedimientos Toray y Rietveld. El procedimiento de Toray se empleó para analizar los parámetros de los perfiles de la línea de difracción para la separación eficaz de las líneas de difracción que se encuentran próximas y se superponen entre sí. En el presente estudio, se utilizó el procedimiento para la determinación del ancho medio - AMA (anchura a media altura) y la posición de la línea de difracción. Los parámetros de la celda unitaria se determinaron con precisión por el procedimiento de Rietveld en la base del patrón completo de difracción de rayos X.

Tabla 2

Valores del parámetro de red cristalina (en la base de los patrones de difracción registrados en el ángulo de $\alpha = 0,50^\circ$)			
	Valor del parámetro de red cristalina * 0,1 [nm] = Å		* 0,1 [nm] = Δ[Å]
Material (parte media atómica de nitrógeno)		Tras 100 ciclos de hidrogenación	
Pd (paladio puro)	3,8895 ± 0,0002	3,8924 ± 0,0002	0,0029 ± 0,0004
Pd:N (1 %)	3,9812 ± 0,0002	3,9864 ± 0,0002	0,0052 ± 0,0004
Pd:N (10 %)	3,9951 ± 0,0002	3,9964 ± 0,0002	0,0013 ± 0,0004
Pd:N (20 %)	3,9947 ± 0,0002	4,0034 ± 0,0002	0,0087 ± 0,0004

Como consecuencia de los procedimientos cíclicos de absorción-desorción de hidrógeno, se apreciaron solo ligeros cambios en el parámetro de red cristalina de 0,3937 nm (3,937 Å) para la aleación de PdXe antes de la hidrogenación y 0,3958 nm (3,958 Å) después de la hidrogenación. En ninguno de los ensayos realizados se halló la contracción de la estructura cristalina, lo que podría traducirse en la reproducción parcial de la estructura de paladio puro. El análisis de fase cualitativo de patrones de difracción de rayos X para las capas de la aleación de paladio-gas inerte, cuya aleación se sometió previamente a 100 ciclos de hidrogenación, confirmó la falta de presencia de los cambios de fase de la aleación de paladio-gas inerte de partida. Esto demuestra la estabilidad de la

estructura de la aleación de paladio-gas inerte según la invención e indica la capacidad de uso múltiple de la aleación en procedimientos relacionados inherentemente con la sorción y desorción de hidrógeno.

De manera sorpresiva, la aleación de paladio-gas inerte según la invención exhibe fuertes propiedades catalíticas en un procedimiento de reducción, tales como la electrorreducción de oxígeno. Estudios comparativos indican propiedades catalíticas más beneficiosas de la aleación de paladio-gas inerte según la invención en el procedimiento de electrorreducción de oxígeno que las poseídas por el catalizador de platino empleado habitualmente.

Por ejemplo, en una solución de ácido perclórico oxigenado puro, la reacción de reducción de oxígeno con el uso del catalizador de aleación de paladio-gas inerte según la invención se produce con un sobrepotencial considerablemente reducido mientras conserva corrientes de electrorreducción igualmente altas, e incluso mayores que las observadas en el caso del catalizador de platino.

En particular, el uso preferente de la aleación de paladio-gas inerte catalítica según la invención es un procedimiento de electrorreducción de oxígeno con hidrógeno, metilo o alcohol etílico utilizado como reductor, es decir, su uso en pilas de combustible cargadas con combustibles, tales como hidrógeno, metilo o alcohol etílico. Resulta particularmente preferente el uso de la aleación de paladio-gas inerte en una pila de combustible alimentada con etanol, ya que los catalizadores fabricados con el uso de la aleación de paladio-gas inerte no son propensos al envenenamiento en presencia de etanol.

La Figura 8 muestra una comparación a modo de ejemplo de fragmentos de electrorreducción de oxígeno o curvas enteras obtenidas por mediciones de voltametría de barrido lineal llevadas a cabo con el electrodo de paladio y el electrodo fabricado de la aleación de paladio-gas inerte según la invención en la solución oxigenada de etanol 0,55 M. Las corrientes se normalizaron por el cálculo en la unidad de superficie del electrodo actual, para permitir la comparación de los parámetros de diferentes electrodos que evalúan su actividad catalítica. Las cantidades de gases implantados se ajustaron para su concentración en la capa próxima a la superficie de un metal con un grosor de 100 nm para que sean 0,13 %.

La curva de reducción de oxígeno registrada con el uso de la aleación de paladio-gas inerte según la invención como catalizador, comienza a partir de los potenciales mucho menos negativos. El desplazamiento del potencial para las curvas de reducción de oxígeno alcanza incluso valores del orden de 200 mV en todas las aleaciones. En el potencial de 0,85 V en referencia al electrodo de hidrógeno reversible, para los catalizadores PdAr, PdXe y PdN, el valor de la corriente de reducción (corriente negativa) alcanza el valor próximo a la mitad del valor de corriente de limitación, mientras que en el catalizador de platino en el mismo potencial aún se observa la reacción de oxidación de etanol (corriente positiva). La Tabla 3 muestra a continuación los valores de las densidades de corriente de electrorreducción de oxígeno determinados en las mediciones de voltametría de barrido lineal en el potencial de 400 mV frente a REH (meseta alcanzada) y en el potencial de 850 mV frente a REH.

Tabla 3

Material del electrodo	Potencial máximo a 400 mV (meseta)	Potencial máximo a 850 mV
Paladio puro	0,180 mA/cm ²	0,036 mA/cm ²
PdAr	0,903 mA/cm ²	0,222 mA/cm ²
PdXe	0,270 mA/cm ²	0,108 mA/cm ²
PdKr	0,657 mA/cm ²	0,165 mA/cm ²
PdN	0,534 mA/cm ²	0,132 mA/cm ²

Como se observa a partir de los datos presentados previamente, las corrientes de reducción superan varias veces los valores observados para el electrodo de paladio puro. Tal diferencia significativa certifica no solo una eficacia mucho mayor de dicho electrodo, sino también reduce los potenciales de electrorreducción.

Como se ha señalado previamente, la Fig. 9 muestra esquemáticamente la estructura de una pila de combustible que emplea la aleación de paladio-gas inerte según la invención. La celda de la pila de combustible comprende dos espacios, el espacio 1 de alimentación del combustible y el espacio 2 de alimentación del oxidante, alimentados respectivamente por la corriente de combustible 3 y la corriente del oxidante 4. Por ejemplo, la corriente del combustible 3 es una mezcla de agua-etanol que comprende 2 % a 50 % en peso de etanol, y el oxidante es una mezcla gaseosa que comprende oxígeno (20 a 100 % en volumen). El espacio 1 de alimentación del combustible y el espacio 2 de alimentación del oxidante se separan por una membrana 5 de intercambio iónico recubierta por catalizadores que forman, respectivamente, el ánodo 6 y el cátodo 7. La carga de polarización resultante de la corriente que fluye se compensa por el transporte de protones a través de la membrana 5. La celda se conecta con el receptor de energía 8. La eficacia de la celda se restringe debido a la oxidación sin electrodos de la parte de un combustible, y también debido al envenenamiento del catalizador causado por la oxidación del combustible en la cara del cátodo.

Empleando la célula, se llevaron a cabo mediciones de referencia, utilizando platino, y también paladio, y la aleación de paladio-gas inerte según la invención como materiales para un catalizador del cátodo. Se utilizaron como material para un catalizador de ánodo, las nanopartículas de platino (80 %) y rutenio (20 %) aplicadas en un papel carbón.

La tensión máxima en los terminales de la pila de combustible alimentada con etanol en las condiciones de circuito abierto VCA (voltaje de circuito abierto) se midió a la temperatura de la celda de 80 °C. En el caso de emplear platino o paladio como material para el catalizador del cátodo, se observó inicialmente la mayor diferencia de potencial (aproximadamente 850 mV), que se redujo aún más a los valores de aproximadamente 550 mV. En el caso de emplear la aleación de paladio-gas inerte según la invención, el potencial inicial es inferior (aproximadamente 700 mV), sin embargo, se estabiliza tras la operación de la celda, el mayor nivel de potencial, aproximadamente 60 mV, se alcanza en el caso de una celda de referencia con platino como material para un catalizador del cátodo.

La dependencia del potencial de la pila del circuito abierto de tiempo para las pilas de Pt/Pt-Ru y Pd:N/Pt-Ru se presenta en la Fig. 10. Esta es una curva típica de VCA, según la cual un aumento rápido de un potencial sigue la introducción de un combustible (etanol) y un oxidante (oxígeno) en el sistema. El potencial se reduce debido al efecto no deseado de la permeación del combustible en la cara del cátodo, en el que el etanol se oxida sin electrodos. La caída de potencial es también consecuencia del envenenamiento del catalizador. En el caso de la utilización de platino como material de cátodo, se observa inicialmente una mayor diferencia de potencial (aproximadamente 850 mV), que, sin embargo, cae rápidamente a valores de aproximadamente 550 mV. En el caso de utilización de las aleaciones de paladio-nitrógeno según la invención, el potencial inicial es inferior (aproximadamente 700 mV), sin embargo, se estabiliza tras la operación de la celda, el potencial se asegura en un nivel superior en aproximadamente 40 mV, en el caso de una celda de referencia con un cátodo de platino.

Los valores precisos también se registraron para los potenciales de las pilas, en las que se utilizaron platino (80 %) y rutenio (20 %) que se aplican en un papel carbón como el material de catalizador del ánodo, y la aleación de paladio-gas inerte según la invención, antes de hidrogenación y después de la hidrogenación (es decir, después de 100 ciclos de hidrogenación discutidos previamente), obtenidos por implantación iónica con nitrógeno en nanopartículas de paladio y se utilizó en paladio sólido (electroquímicamente depositado) para el contenido medio de nitrógeno de 20 % en átomos como el material de catalizador del cátodo. Para fines de comparación, se registraron valores precisos de los potenciales de las pilas, en las que se utilizaron nanopartículas de platino, nanopartículas de paladio y paladio sólido (electroquímicamente depositadas) como material de catalizador del cátodo. Las Tablas 4 y 5 muestran los valores de potenciales medidos directamente tras la introducción del combustible y tras el periodo de trabajo preseleccionado de 1.000 s, adoptado como periodo después del envenenamiento del catalizador y estabilización del potencial.

Tabla 4

Valores máximos del potencial (VCA) en terminales de una pila de combustible alimentada con etanol acuoso en la concentración de 2 mol/l (aproximadamente 10 % en vol.), directamente tras la introducción del combustible (pico del potencial) y tras el periodo de trabajo preseleccionado (1.000 s)				
Material del catalizador del cátodo	Pico del potencial [mV]	Potencial tras 1.000 s [mV]	Pico del potencial [mV]	Potencial tras 1.000 s [mV]
Pt (nanopartículas)	856	524	-	-
Pd (nanopartículas)	630	480		
Pd (sólido)	530	430		
	Antes de la hidrogenación		Tras la hidrogenación	
Pd:Xe (nanoporoso)	610	470	610	475
Pd:Xe (sólido)	640	545	720	580
Pd:N (nanoporoso)	620	460	610	480
Pd:N (sólido)	650	540	705	565

Tabla 5

Valores máximos del potencial (VCA) en terminales de una pila de combustible alimentada con etanol acuoso en la concentración de 10 mol/l (aproximadamente 50 % en obj.), directamente tras la introducción del combustible (pico del potencial) y tras el periodo de trabajo preseleccionado (1.000 s)				
Material del catalizador del cátodo	Pico del potencial [mV]	Potencial tras 1.000 s [mV]	Pico del potencial [mV]	Potencial tras 1.000 s [mV]
Pt (nanopartículas)	850	440		
Pd (sólido)	510	420		

(continuación)

Valores máximos del potencial (VCA) en terminales de una pila de combustible alimentada con etanol acuoso en la concentración de 10 mol/l (aproximadamente 50 % en obj.), directamente tras la introducción del combustible (pico del potencial) y tras el periodo de trabajo preseleccionado (1.000 s)				
Material del catalizador del cátodo	Pico del potencial [mV]	Potencial tras 1.000 s [mV]	Pico del potencial [mV]	Potencial tras 1.000 s [mV]
	Antes de la hidrogenación		Tras la hidrogenación	
Pd:Xe (nanoporoso)	610	490	630	450
Pd:Xe (sólido)	645	570	670	590
Pd:N (nanoporoso)			640	460
Pd:N (sólido)	650	560		

Los resultados obtenidos indican que, para etanol en la concentración de 2 mol/l, la celda provista de un cátodo fabricada con el uso de la aleación de paladio-gas inerte según la invención (tras la hidrogenación) presenta un potencial de circuito abierto mayor que la celda provista de un cátodo fabricado con el uso de platino (que se utiliza actualmente más a menudo como un catalizador para cátodos en pilas de combustible). Es más, una celda provista de un cátodo fabricado de la aleación de paladio-gas inerte según la invención presenta un potencial de circuito abierto mayor que la celda provista de un cátodo fabricado con el uso de paladio puro. Esto demuestra también que la aleación de paladio-gas inerte según la invención proporciona propiedades catalíticas eficaces como un catalizador heterogéneo en los procedimientos de electroreducción de oxígeno. Cuando se emplea en la pila de combustible alimentada con etanol, se asegura obtener potenciales de circuito abierto superiores a los potenciales obtenidos para el paladio puro como un material de cátodo. El material permite también obtener potenciales de circuito abierto superiores a los observados en el caso del empleo de platino como material del cátodo, que al mismo tiempo se ha caracterizado por una mayor resistencia al envenenamiento que el platino, que entre otros es propenso al envenenamiento con migración de etanol por la membrana de intercambio iónica de una pila de combustible.

Por ejemplo, para etanol en una concentración de 10 mol/l, una pila de combustible equipada con un cátodo fabricado de la aleación de paladio-nitrógeno según la invención, presenta el potencial de circuito abierto mayor a 120 mV que una célula equipada con un cátodo fabricado de platino.

La alta actividad catalítica de la aleación de paladio-gas inerte tras 100 ciclos de hidrogenación es una demostración de la estabilidad de la estructura de la aleación de paladio-gas inerte según la invención, así como la larga conservación de las propiedades catalíticas. Esto indica también el aumento de la actividad del catalizador después de los ciclos de hidrogenación.

Además, la aleación de paladio-gas inerte según la invención presenta una mayor capacidad para unirse a hidrógeno, en comparación con paladio puro. Se demostró una mayor afinidad al hidrógeno de la aleación de paladio-gas inerte en comparación con paladio mediante la realización de mediciones por el procedimiento de voltametría cíclica. En ese procedimiento, una corriente de respuesta se mide en cambios cíclicos, con una velocidad de polarización de $v = dE/dt$, del potencial. Las características de corriente-tensión obtenidas de sistemas ensayados demuestran que el inicio de adsorción en las superficies de las aleaciones de paladio-gas inerte comienza en potenciales mayores que para el paladio puro. El potencial superior al que comienza la adsorción, indica una mayor energía de la unión a hidrógeno por la aleación de paladio-gas inerte según la invención que para paladio puro. Los valores más altos de las corrientes dan fe de una mayor eficacia del procedimiento de adsorción.

La Fig. 11 muestra las curvas de voltametría de barrido lineal registradas para el paladio y las aleaciones de paladio-nitrógeno según la invención, para las zonas de adsorción y desorción de hidrógeno, en ácido perclórico en la concentración de 0,1 mol/dm³, para una velocidad de polarización de $v = 5$ mV. La relación presentada demuestra que el inicio de la adsorción en las superficies de las aleaciones de paladio-nitrógeno comienza en potenciales mayores que para el paladio puro. El potencial superior al que comienza la adsorción, indica una mayor energía de unión a hidrógeno por la aleación de paladio-nitrógeno según la invención, que para paladio puro. Los valores superiores de las corrientes dan fe de una mayor eficacia del procedimiento de adsorción.

La Fig. 12 muestra isotermas de sorción de hidrógeno en el intervalo de presión parcial de hidrógeno bajo, para paladio y las aleaciones de paladio-gas inerte a modo de ejemplo (50 nm de capa) según la invención, en el intervalo de presión parcial de hidrógeno bajo. Dentro de esta medición, para cada potencial, se midió una cantidad de equilibrio de hidrógeno absorbido y adsorbido para paladio puro y las aleaciones de paladio-gas inerte según la invención. La cantidad de hidrógeno unido se evaluó sobre la base de la relación de la cantidad de átomos de hidrógeno a átomos metálicos. El potencial impuesto en la solución prótica se podría convertir en la presión parcial de hidrógeno según la relación empleada normalmente en la técnica anterior (M. Słojewski, y col., *J. Phys. Chem.*, 113, 2009, págs. 3707-3712). Los gráficos ilustrados en la Fig. 12 muestran la relación de tanto el potencial como las presiones parciales de hidrógeno correspondientes. Los estudios realizados confirmaron que, para las mismas

presiones de hidrógeno, la concentración de hidrógeno atómico en la aleación de paladio-gas inerte (1 % en átomos de gas inerte) es hasta 20 veces mayor que en paladio puro. El aumento de la adsorción es evidente para todas las aleaciones de paladio-gas inerte. Para obtener el mismo contenido de hidrógeno en paladio y la aleación de paladio-gas inerte, sería necesario aplicar a paladio puro la presión parcial de hidrógeno que es 100 veces mayor que la aleación de paladio-gas inerte.

Mayor energía de absorción de hidrógeno significa mayor eficacia de un catalizador en las reacciones de reducción, hidrogenación y deshidrogenación, ya que el hidrógeno más atómico a la misma presión parcial del gas $p(\text{H}_2)$ se crea en la superficie del metal, puesto que la alta actividad catalítica ocurre a partir de la afinidad química excepcionalmente alta de ese metal a hidrógeno. En la superficie de paladio, se produce la adsorción disociativa de hidrógeno a partir de la fase gaseosa, según la Ecuación 1:



La afinidad química podría ser en este caso definida por una presión parcial de hidrógeno molecular, en la que comienza el proceso de adsorción. El hidrógeno podría ser también adsorbido por la reducción de iones hidrógeno a partir de soluciones próticas, según la Ecuación 2:



La afinidad se mide por un potencial en el que se produce el proceso. Ambas cantidades, es decir, una presión, p , y un potencial, E , se relacionan entre sí por la relación de Nernst (Ecuación 3). Cuando un potencial de electrodo se expresa en referencia al electrodo de hidrógeno (REH), se obtiene (según la Ecuación 3):

$$E = - (RT/2F) \cdot \ln(p_{\text{H}_2} / p^{\circ}_{\text{H}_2}) \quad (3)$$

en la que R - constante del gas, T - temperatura, F - constante de Faraday, $p^{\circ}_{\text{H}_2} = 10^5 \text{ Pa}$ (presión normal).

Tanto la adsorción disociativa de la fase gaseosa y la electrosorción de hidrógeno a partir de soluciones próticas produjeron la obtención de hidrógeno atómico en la superficie metálica. El hidrógeno atómico en la superficie es susceptible de entrar en reacciones químicas o se difunde en el metal. La difusión de hidrógeno en la red cristalina de paladio (así como la aleación de paladio-gas inerte según la invención) es un procedimiento rápido (el coeficiente de difusión de hidrógeno en paladio es aproximadamente $D_{\text{H}} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$), lo que provoca la rápida estabilización del estado de equilibrio entre el hidrógeno adsorbido y absorbido.

En el caso de aluminio y magnesio (cuyos metales forman hidruros de carácter intermedio entre hidruros iónicos y covalentes), la superficie metálica no presenta actividad en el procedimiento de adsorción de hidrógeno debido a la barrera de alta energía de activación. Es por ello que la fase de hidruro se forma solo a altas temperaturas o en presiones de hidrógeno altas. La barrera de activación se reduce de manera significativa por el recubrimiento de las superficies de dichos metales con capas de paladio metálico finas (nanométricas) o con la aleación de paladio-gas inerte. En consecuencia, el hidrógeno se adsorbe disociativamente en una superficie que contiene paladio, y posteriormente reacciona con aluminio o magnesio para formar un hidruro. El mismo procedimiento podría emplearse para formar otros hidruros. Una capa de paladio podría formarse también en otros metales no preciosos, cuya superficie está activa débilmente debido a que ocurren procedimientos de pasivación, por ejemplo, en aleaciones de níquel-aluminio, aleaciones de níquel-magnesio y aleaciones tipo AB_5 , tales como LaNi_5 . La preparación de tales tipos de hidruros se conoce por los expertos en la materia (véanse, por ejemplo, las publicaciones de Krozer y col., "Equilibrium hydrogen uptake and associated kinetics for the Mg-H₂ system at low pressures", *J. Phys. Condens. Matter*, 1 (1989), págs. 1533 y A. Zaluska, y col., "Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage", *Journal of Alloys and Compounds*, 288, 1999, págs. 217-225).

La aleación de paladio-gas inerte o un material que comprende una capa superficial de paladio-gas inerte (p. ej., paladio-gas inerte en un soporte de otro metal absorbente de hidrógeno, o en una membrana de paladio) podría saturarse con hidrógeno en el procedimiento de electrólisis del agua. Resulta particularmente preferente el uso de dicho material como un cátodo en una célula fotoelectrónica para fotoelectrólisis del agua. Como ánodo, se utiliza preferentemente el semiconductor tipo "n" (p. ej., de trióxido de tungsteno nanoestructural, R. Solarska, y col. *Nanoscale*, 4, 2012, str. 1553-1556). En dicha realización práctica, el procedimiento de saturación del material que comprende una capa de paladio-gas inerte con hidrógeno se produce en un potencial mucho más bajo que el valor termodinámico de 1,23 V del procedimiento de electrólisis del agua. La reducción del potencial en dicho sistema es posible debido al uso del incidente de energía lumínica en un fotoánodo y depende de un material del fotoánodo. En particular, resulta preferente aplicar un catalizador de paladio-gas inerte en un fotocátodo (semiconductor tipo "p"), en el que se desprende hidrógeno en el procedimiento fotoelectroquímico. Se conoce por la técnica anterior la absorción directa de hidrógeno en la célula fotoelectrónica (mediante un material absorbente de hidrógeno *in situ*) en el procedimiento de electrólisis del agua [D. H. Van Drop y col., *Angewandte Chemie* - Edición Internacional, 48, 2009, págs. 6085-6088].

Además, debido a la capacidad potenciada, en comparación con paladio puro, de la adsorción de hidrógeno en la superficie, la aleación de paladio-gas inerte según la invención es un catalizador eficaz en los procedimientos de

hidrogenación de compuestos orgánicos. Por ejemplo, el paladio es un catalizador eficaz en reacciones de hidrogenación de compuestos orgánicos que comprenden grupos protectores que contienen bencilo o bencilo sustituido. Por ejemplo, en la acción de hidrógeno en presencia de paladio depositado en carbón, se lleva a cabo la desprotección de éteres de benciloximetilo, éteres de bencilo, ésteres de bencilo o ésteres de difenilmetilo ("Protective Groups in Organic Synthesis", Theodora W. Greene y Peter G. M. Wuts, 2ª ed., 1991, John Wiley & Sons, Inc., págs. 41-42, 102-109, 598-601, 604-606, respectivamente).

Es más, debido a la mayor capacidad para adsorber hidrógeno en la superficie que en el caso de paladio puro, la aleación de paladio-gas inerte según la invención es un catalizador eficaz en procedimientos de deshidrogenación de compuestos orgánicos. Por ejemplo, en presencia de negro de paladio, se lleva a cabo la deshidrogenación de tetraisoquinolina y tetrahidro- β -carbolina ("Fiesers' Reagents for Organic Synthesis", vol. 26, John Wiley & Sons, Inc., 2011, pág. 406).

Ejemplos de preparación

Ejemplo 1 de Preparación. Preparación del material para implantar un gas inerte

Ejemplo 1.1. Se calienta una solución de tetracloropaladato (II) de sodio ($\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en etilenglicol en la concentración de 5 mmol/dm^3 en un matraz a una velocidad de 5°C/min a reflujo a partir de la temperatura ambiente hasta el punto de ebullición (194°C). Se continúa el calentamiento durante 3 horas, para garantizar la reducción completa del compuesto de paladio. El coloide preparado de nanopartículas se centrifuga. Tras la etapa de centrifugación en FCR de 2.000 g, se obtienen nanopartículas de paladio de tamaño medio de 8,92 nm (según se determina por el procedimiento de difracción de rayos X).

Ejemplo 1.2. Se calienta una suspensión de cloruro de paladio (II) (PdCl_2) en etilenglicol en la concentración de 5 mmol/dm^3 en un matraz a reflujo a partir de la temperatura ambiente, a una velocidad de 5°C/min , hasta el punto de ebullición (194°C). Se continúa el calentamiento durante 3 horas, hasta la reducción completa de la sal de paladio poco soluble. El coloide preparado de nanopartículas se centrifuga en múltiples etapas a niveles variables de FCR para proporcionar fracciones de nanopartículas de paladio con el intervalo limitado de tamaños de partículas (tamaño medio de 20 nm).

Ejemplo 1.3. Se calienta una solución de tetracloropaladato (II) de sodio ($\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en etilenglicol en 5 mmol/dm^3 en un matraz abierto a una velocidad de 10°C/min hasta el punto de ebullición (194°C) empleando un calentador de microondas. Se obtiene la reducción total del compuesto de paladio en una suspensión de nanopartículas en 30 segundos. El coloide preparado de nanopartículas se centrifuga a niveles variables de FCR para proporcionar fracciones de nanopartículas de paladio con el intervalo limitado de tamaños de partículas.

Ejemplo 1.4. Se añade una solución de tetracloropaladato (II) de sodio ($\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en etilenglicol a temperatura ambiente a la concentración de $0,1 \text{ mol/dm}^3$ gota a gota a una velocidad de 1 ml/min en un matraz que contiene etilenglicol a una temperatura comprendida entre $70\text{-}90^\circ\text{C}$. En la adición gota a gota, el contenido del matraz se vuelve inmediatamente negro, que es la evidencia de que se produce el procedimiento de reducción. El coloide preparado de nanopartículas se centrifuga a niveles variables de FCR para proporcionar fracciones de nanopartículas de paladio con el intervalo limitado de tamaños de partículas.

Ejemplo 1.5. Se añade una solución de tetracloropaladato (II) de sodio ($\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en la concentración de $0,1 \text{ mol/dm}^3$ en etilenglicol a temperatura ambiente gota a gota a una velocidad de 1 ml/min en un matraz que contiene etilenglicol a una temperatura comprendida entre $120\text{-}140^\circ\text{C}$. En la adición gota a gota, el contenido del matraz se vuelve inmediatamente negro, que es la evidencia de que se produce el procedimiento de reducción. El coloide preparado de nanopartículas se centrifuga a niveles variables de FCR para proporcionar fracciones de nanopartículas de paladio con el intervalo limitado de tamaños de partículas.

Ejemplo 1.6. La suspensión acuosa de nanopartículas de paladio con tamaño medio de 20 nm se aplica en un papel carbón y se deja secar.

Ejemplo 1.7. Una placa de oro (99,99 % en Au) con un grosor de 0,1 mm, de forma rectangular, y superficie geométrica de aproximadamente 1 cm^2 , en la que un alambre de Au de 0,02 mm (99,99 % en Au) se une por soldadura, se limpió superficialmente con el ácido de Caro. La placa se electropule (por formación electroquímica de óxidos y disolución en ácido clorhídrico, 1 mol/dm^3) y se recuecen en la llama de un quemador gaseoso. Una capa de Pd se deposita en la placa preparada por cronopotenciometría ($I = 1,5 \text{ mA/cm}^2$), con un contraelectrodo (un anillo de una lámina de paladio de superficie de aproximadamente 10 cm^2). La deposición se lleva a cabo a partir de una solución desoxigenada de cloruro de paladio (II) en la concentración de $0,1 \text{ mol/dm}^3$ en $0,3 \text{ mol/dm}^3$ de LiCl.

Ejemplo 1.8. El paladio se deposita electroquímicamente en un papel carbón (como cátodo) de una solución etanólica acuosa 0,1 M (50 % obj.) de cloruro de paladio (II). El contraelectrodo (ánodo) es una placa de paladio (los electrodos con superficies idénticas se distribuyen en paralelo a una distancia de 1 cm). La deposición se lleva a cabo galvanostáticamente al emplear una corriente de la densidad de aproximadamente 20 mA/cm^2 , para obtener una capa de paladio metálico con un grosor de aproximadamente $80 \mu\text{m}$ (1 mg/cm^2) en un papel carbón.

Ejemplo 1.9. Para llevar a cabo estudios cristalográficos, se utiliza un sustrato de silicio monocristalino Si^{111} con una capa de 20 nm de cromo revestida por una capa de 50 nm de oro. Una capa de Pd se deposita por cronopotenciometría ($i = 1,5 \text{ mA/cm}^2$) en la placa preparada previamente empleando un contraelectrodo (un anillo de una lámina de paladio de superficie de aproximadamente 10 cm^2). La deposición se lleva a cabo a partir de una solución desoxigenada de cloruro de paladio (II) en la concentración de $0,1 \text{ mol/dm}^3$ en $0,3 \text{ mol/dm}^3$ de LiCl.

Ejemplo 2. Implantación de un gas inerte por el procedimiento de implantación iónica

La implantación se lleva a cabo en un aparato de implantación iónica (implantador iónico gaseoso que genera un haz de iones con energía de hasta 80 keV y corriente de 1 mA, provisto de una cámara diana de 800 mm de diámetro y 1.200 mm de longitud), con los siguientes parámetros: la corriente iónica $I = 4 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$, energía del haz $E = 40 \text{ keV}$, dosis de $21,3 \cdot 10^{17} \text{ átomos/cm}^2$, capa de Pd de 200 nm, para obtener la aleación de paladio-gas inerte del contenido medio de un gas inerte de 20 % en átomos.

Ejemplo 3. Pila de combustible (ánodo - Pt/Ru; cátodo - Pt)

Preparación de un material para el catalizador del ánodo: las nanopartículas de platino (80 %) - rutenio (20 %) de tamaño de 5 nm se aplican en un papel carbón en una cantidad de 1 mg/cm^2 .

Preparación de un material para el catalizador del cátodo: las nanopartículas de platino de tamaño medio de 6-8 nm se aplican en un papel carbón en una cantidad de 1 mg/cm^2 y se dejan secar.

La suspensión acuosa de nanopartículas de platino de tamaño medio de 6-8 nm se preparan de la siguiente manera. Se calienta una suspensión de cloruro de platino (II) (PtCl_2) en etilenglicol en una concentración de 5 mmol/dm^3 en un matraz a reflujo a temperatura de $0 \text{ }^\circ\text{C}$, a una velocidad de $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$, hasta el punto de ebullición ($194 \text{ }^\circ\text{C}$). Se continúa el calentamiento durante 3 horas, hasta que se consigue la reducción completa de la sal de platino poco soluble. El coloide preparado de nanopartículas se centrifuga a FCR de 2.000 g, y posteriormente 5.000 g.

Alternativamente, se obtiene un material para el catalizador del ánodo mediante el empleo de un sustrato de sílice en lugar de un papel carbón.

Producción de la pila

La membrana de Nafion (Nafion® 117 con un grosor de $178 \text{ } \mu\text{m}$) se prepara antes de producir la pila por calentamiento hasta el punto de ebullición en una solución de ácido sulfúrico en una concentración de 1 mol/l . Los materiales para catalizadores se sueldan a la membrana en una prensa hidráulica calentada (temperatura $t = 120 \text{ }^\circ\text{C}$; presión $p = 200 \text{ psi}$). La membrana con catalizadores se coloca en la pila de combustible. La superficie activa del electrodo, indicada convencionalmente como superficie geométrica, es $A = 5 \text{ cm}^2$.

La medición de una tensión máxima en los terminales de la pila de combustible que se alimentan se lleva a cabo en las condiciones del circuito abierto VCA. Durante la medición, la temperatura de la pila es de $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Para el fin de limpieza y humectación de los catalizadores, antes del inicio de cada medición, el agua pasa por la pila durante aproximadamente 30 min (2 ml/min). Después, se introducen en el espacio 2 de alimentación del oxidante, la corriente del oxidante 4, tal como oxígeno (10 ml/s), y en el espacio 1 de alimentación del combustible, la corriente del combustible 3, tal como la solución acuosa de etanol ($1,5 \text{ ml/min}$; medición A: la solución en la concentración de 2 mol/l [véase la Tabla 4], medición B: la solución en la concentración de 10 mol/l [véase la Tabla 5]). El procedimiento para determinar que la pila funcione se repite entre dos a cuatro veces para activar el catalizador.

Ejemplo 4. Pila de combustible (ánodo - PtRu; cátodo - Pd)

Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo 3 previo, con la diferencia de que como material de cátodo, se utiliza paladio depositado electroquímicamente en carbono (obtenido como se describe en el Ejemplo 1.8).

Ejemplo 5. Pila de combustible comparativa (ánodo - PtRu; cátodo - Pd)

Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo 3 previo, con la diferencia de que como material de cátodo, se utilizan nanopartículas de paladio (obtenido como se describe en el Ejemplo 1.2) depositadas en carbono (según el Ejemplo 1.6).

Ejemplo 6. Pila de combustible que emplea la aleación de paladio-gas inerte según la invención (ánodo - PtRu; cátodo - PdX)

Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo 3 previo, con la diferencia de que como material de cátodo, se utilizan nanopartículas de paladio (obtenido como se describe en el Ejemplo 1.2) depositadas en carbono (según se describe en el Ejemplo 1.6), sometidas a implantación iónica de un gas inerte (contenido medio de un gas inerte como N, Ne, Ar, Kr, Xe es 20 %).

Ejemplo 7. Pila de combustible que emplea la aleación de paladio-gas inerte según la invención (ánodo - PtRu; cátodo - PdX)

Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo 3 previo, con la diferencia de que como material de cátodo, se utiliza paladio depositado electroquímicamente en carbono (según se describe en el Ejemplo 1.8), sometido a implantación iónica de un gas inerte tal como N, Ne, Ar, Kr, Xe (contenido medio de un gas inerte del 20 %).

Ejemplo 8. Pila de combustible fotovoltaica sin membrana.

Se ensayó el catalizador selectivo de la reducción del oxígeno (PdXe) en una pila de combustible fotovoltaica sin membrana con un fotoánodo, en el que el material activo era trióxido de tungsteno nanoestructural y dióxido de titanio. El fotoánodo WO_3 se preparó en una placa de vidrio recubierta por una capa conductora de óxido de estaño (IV) dopado con flúor (OEF, óxido de estaño dopado con flúor) según un procedimiento conocido habitualmente en la materia y descrito con detalle en la publicación de B. D. Alexander, P. J. Kulesza, I. Rutkowska, R. Solarska, J. Augustynski, *J. Mater. Chem.* 18 (2008), pág. 2298. El fotoánodo TiO_2 se preparó por recocido de una placa de titanio (700 °C, 2 h) en atmósfera de oxígeno. El cátodo de Pd o PdXe (100 nm de paladio electrodepositado en un sustrato de Au, sometido a implantación iónica a una dosis de $6,79 \cdot 10^{17}$ iones/cm², 8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 10 % en at. Xe) y un fotoánodo apto se colocaron en la celda (Air Products, N5, 0), y el ánodo se iluminó a través de una ventana de cuarzo por medio de un sol simulado (MA (masa de aire) 1,5) en una solución prótica de HClO_4 0,5 M que contiene etanol 0,5 M. Tras oxigenar la solución con oxígeno puro, se midió la eficacia de la corriente de la celda. En el fotoánodo, cuando se ilumina con la luz solar, se lleva a cabo la oxidación selectiva de un combustible (etanol), mientras que en el cátodo selectivo, tiene lugar la reducción de oxígeno. La Fig. 13 muestra una característica de potencia de la celda frente al voltaje entre sus terminales. Las densidades de potencia de las celdas seleccionadas se mostraron frente al voltaje entre los terminales de la celda. Para fines de comparación, se muestran los resultados de un cátodo fabricado de paladio puro.

De esta manera se realizaron las mediciones y se presentaron en la Fig. 13, al emplear en una célula fotovoltaica un catalizador de reducción de oxígeno (PdXe), se obtienen tanto el aumento de un voltaje en las condiciones CFA, como el aumento de la corriente en la celda del cortocircuito en el que se fabricó el cátodo del paladio implantado con gases inertes.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador para electrodos en pila de combustible, que comprende una capa de paladio metálico implantada con iones de gas inerte.
- 5 2. El catalizador para electrodos en pila de combustible de la reivindicación 1, **caracterizado porque** la capa de paladio comprende negro de paladio depositado en un sustrato.
3. El catalizador para electrodos en pila de combustible de la reivindicación 2, **caracterizado porque** el negro de paladio se deposita en un sustrato de carbono, polímero, semiconductor o metálico.
4. El catalizador para electrodos en pila de combustible de la reivindicación 1, **caracterizado porque** la capa de paladio comprende micro- y/o nanopartículas de paladio depositadas.
- 10 5. El catalizador para electrodos en pila de combustible de la reivindicación 4, **caracterizado porque** las micro y/o nanopartículas de paladio depositadas se colocan en un sustrato de carbono, semiconductor, polímero o metálico.
6. El catalizador para electrodos en pila de combustible según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, **caracterizado porque** el grosor de la capa de paladio es de 0,75 nm a 1 μ m.
- 15 7. El catalizador para electrodos en pila de combustible según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, **caracterizado porque** el gas inerte se selecciona entre N, Ne, Ar, Kr, Xe y He.
8. El catalizador para electrodos en pila de combustible según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, **caracterizado porque** un valor de la constante de red cristalina para la capa de paladio metálico implantada con iones de gas inerte determinada por el procedimiento de difracción de rayos X es superior a la constante de red cristalina de paladio puro.
- 20 9. Un sistema electroquímico que comprende al menos un ánodo, al menos un cátodo y un electrolito situado entre el ánodo y el cátodo, **caracterizado porque** el sistema comprende la capa del catalizador para electrodos en pila de combustible según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-6 entre el electrolito y al menos uno de los electrodos.
- 25 10. El catalizador para electrodos en pila de combustible según la reivindicación 1, **caracterizado porque** su valor de la constante de red cristalina determinada por el procedimiento de difracción de rayos X es superior a la constante de red cristalina de paladio puro.
- 30 11. El catalizador para electrodos en pila de combustible de la reivindicación 10, **caracterizado porque** su valor de la constante de red cristalina es superior a la constante de red cristalina de paladio puro en al menos 0,0008 nm (0,008 Å), preferentemente 0,0038 nm (0,038 Å), más preferentemente 0,0065 nm (0,065 Å), incluso más preferentemente 0,01 nm (0,1 Å).
12. El catalizador para electrodos en pila de combustible según la reivindicación 10 u 11, **caracterizado porque** su valor de la constante de red cristalina es 0,392 nm-0,41 nm (3,92-4,10 Å), preferentemente 0,398-0,405 nm (3,98-4,05 Å).
- 35 13. Uso del catalizador para electrodos en pila de combustible según se define en cualquiera de las reivindicaciones 10-12, para la preparación del catalizador heterogéneo.
14. Uso del catalizador para electrodos en pila de combustible según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-8 o 13 en una reacción de reducción.
15. Una pila de combustible, **caracterizada porque** la pila de combustible comprende el sistema electroquímico según se define en la reivindicación 9.
- 40 16. Un procedimiento para aumentar la constante de red cristalina de paladio metálico para la catálisis heterogénea, **caracterizado porque** el procedimiento comprende una implantación iónica de paladio metálico con un gas inerte seleccionado entre el gas inerte, tal como N, Ne, Ar, Kr, Xe y He, preferentemente N, Ar o Xe.

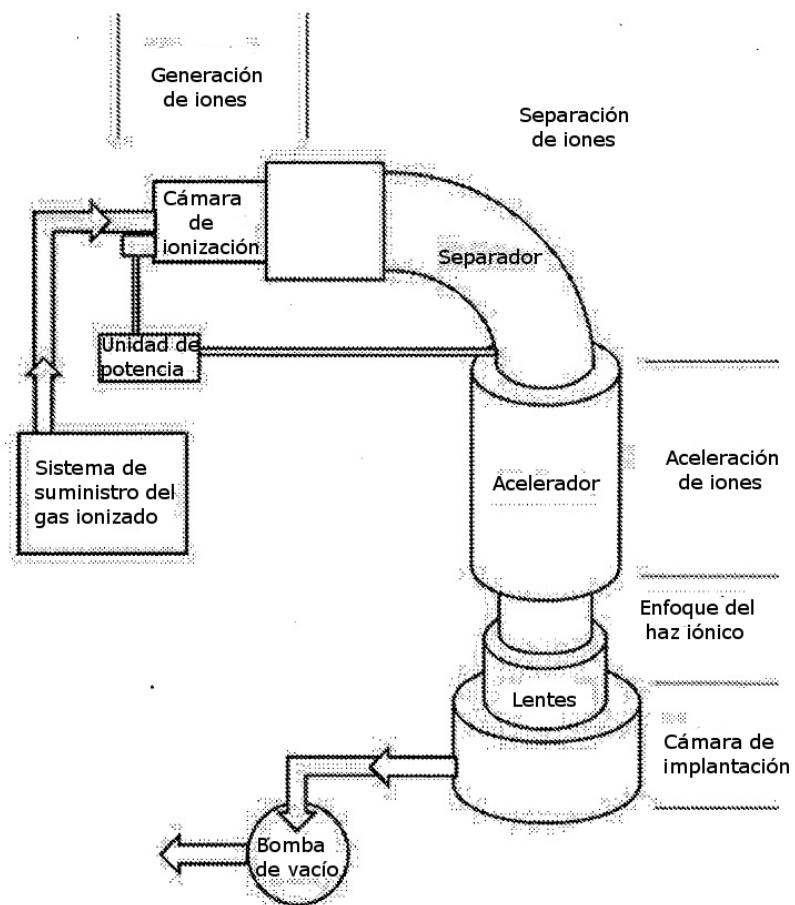
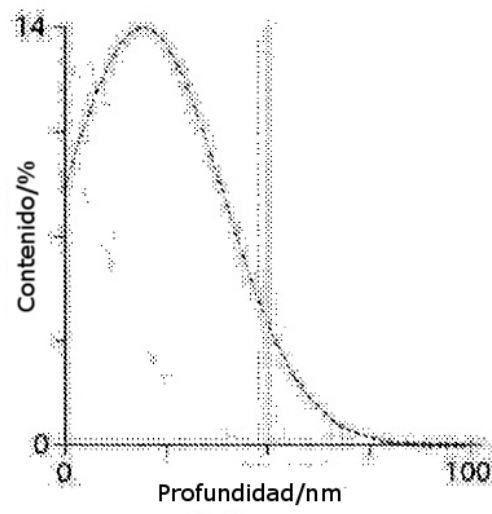
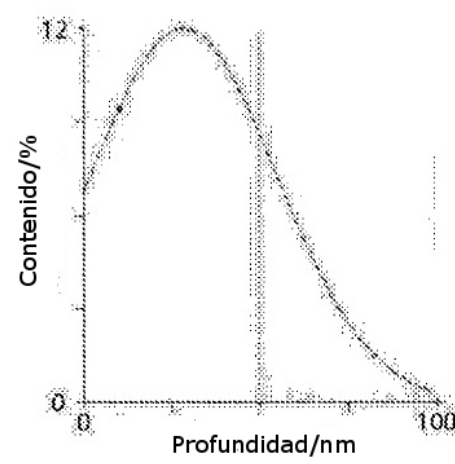


Fig. 1

a)



b)



c)

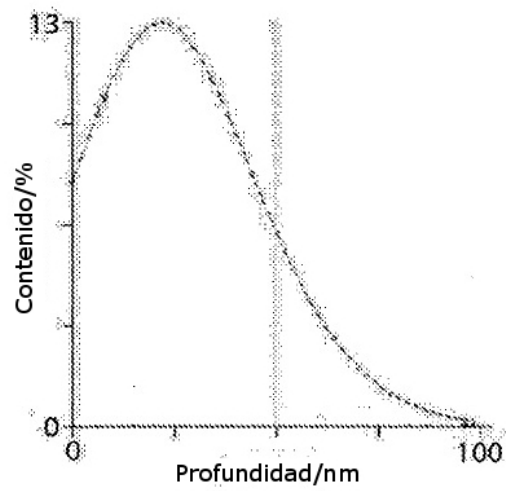
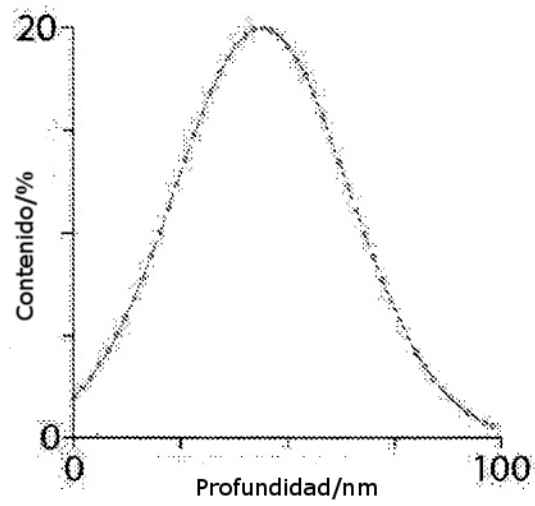


Fig. 2

a)



b)

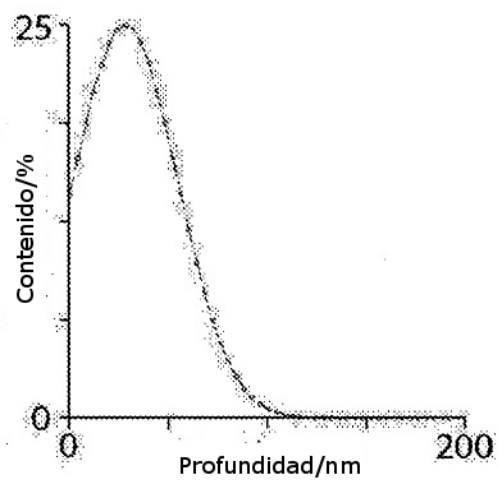
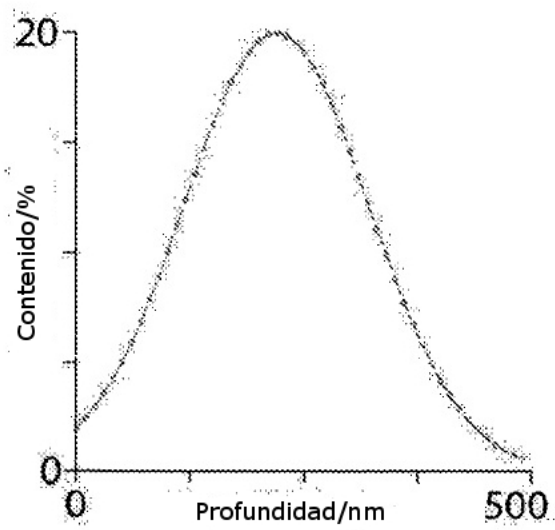


Fig. 3

a)



b)

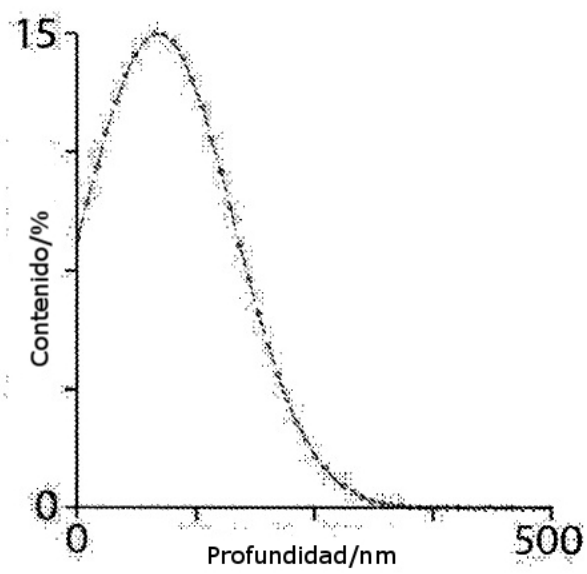


Fig. 4)

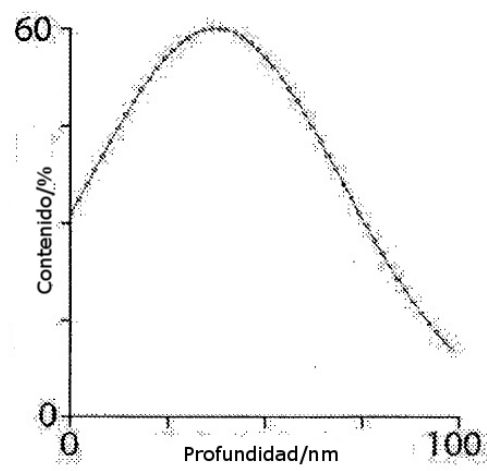


Fig. 5

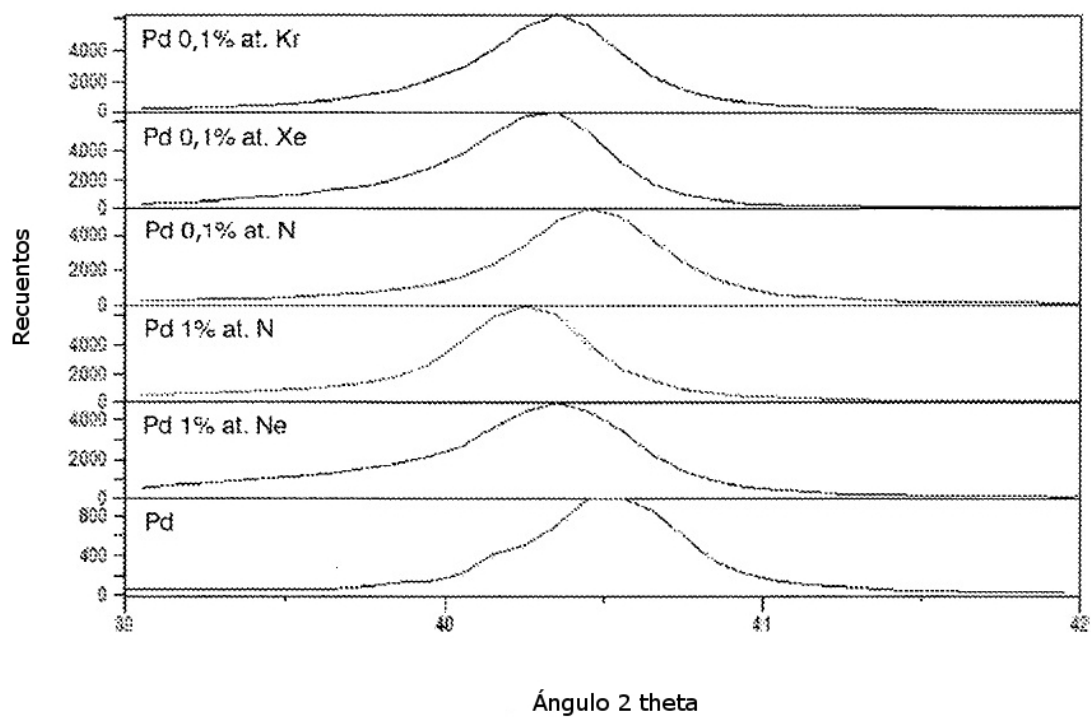


Fig. 6

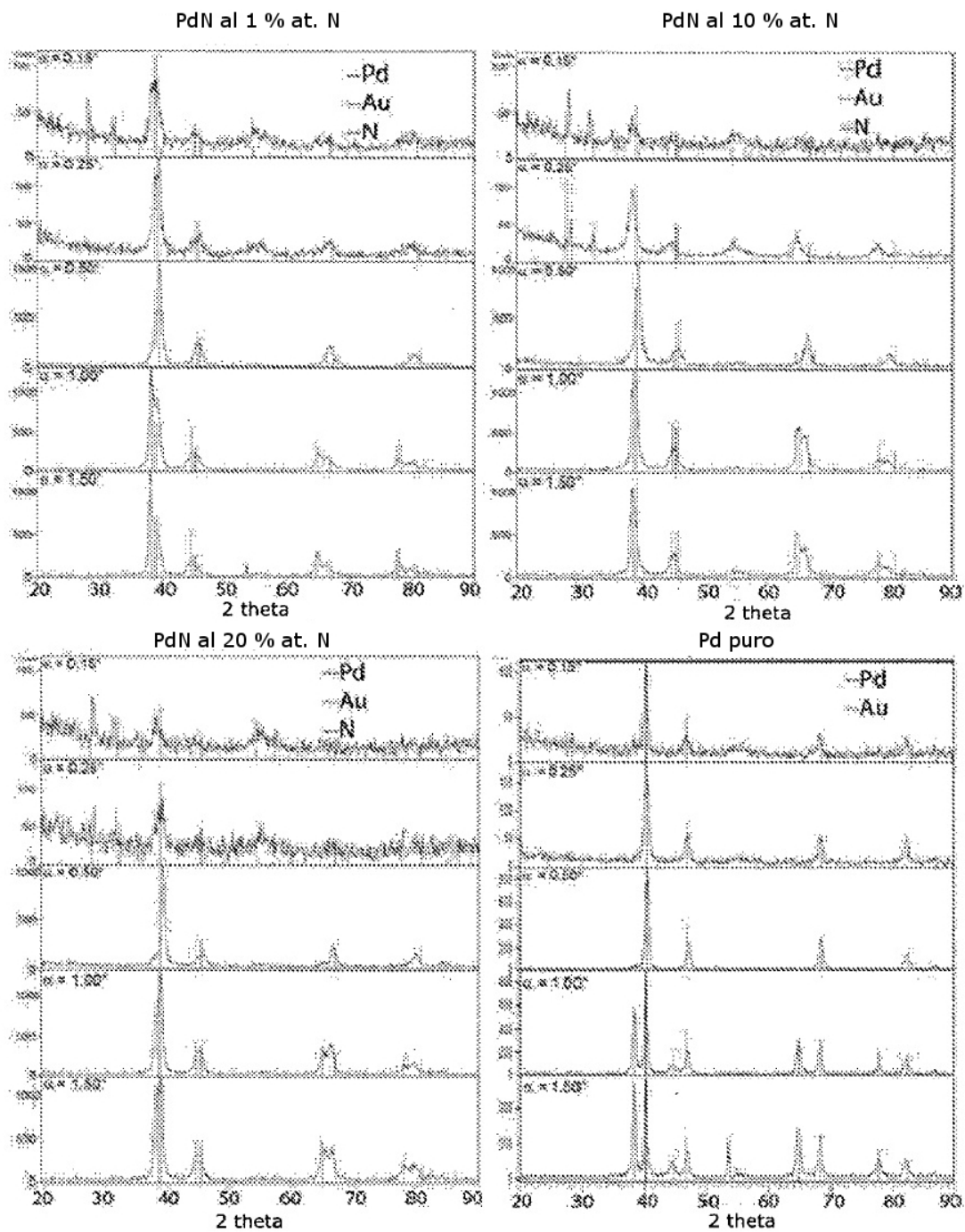
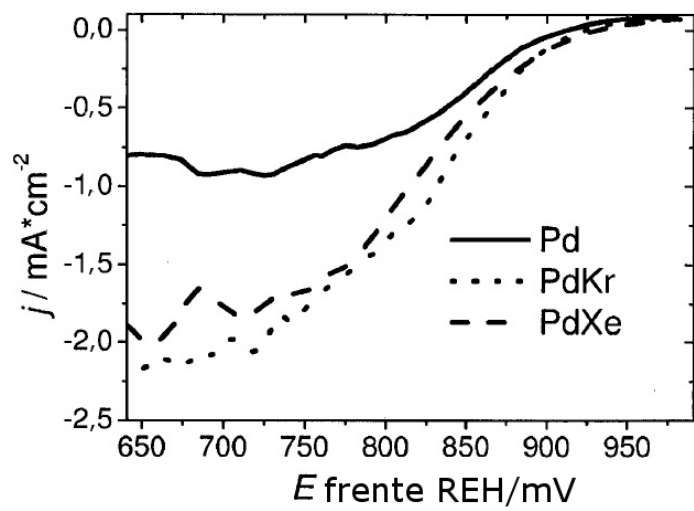


Fig. 7

a)



b)

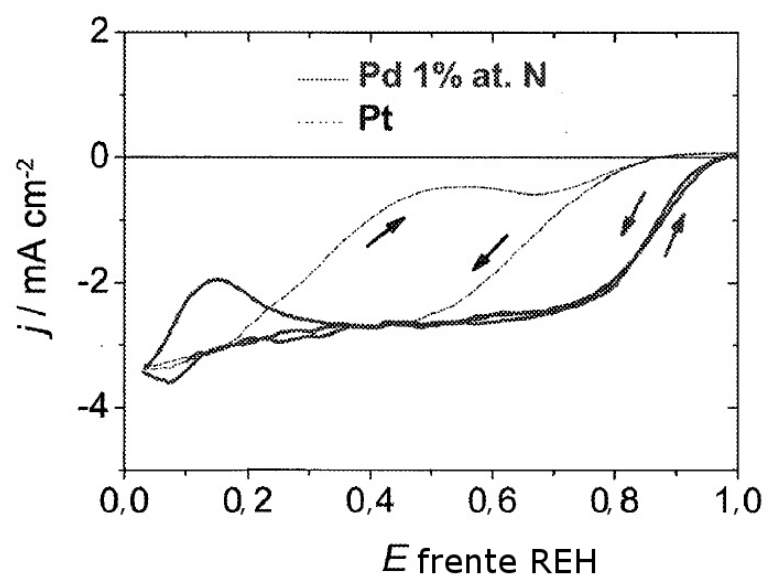


Fig. 8

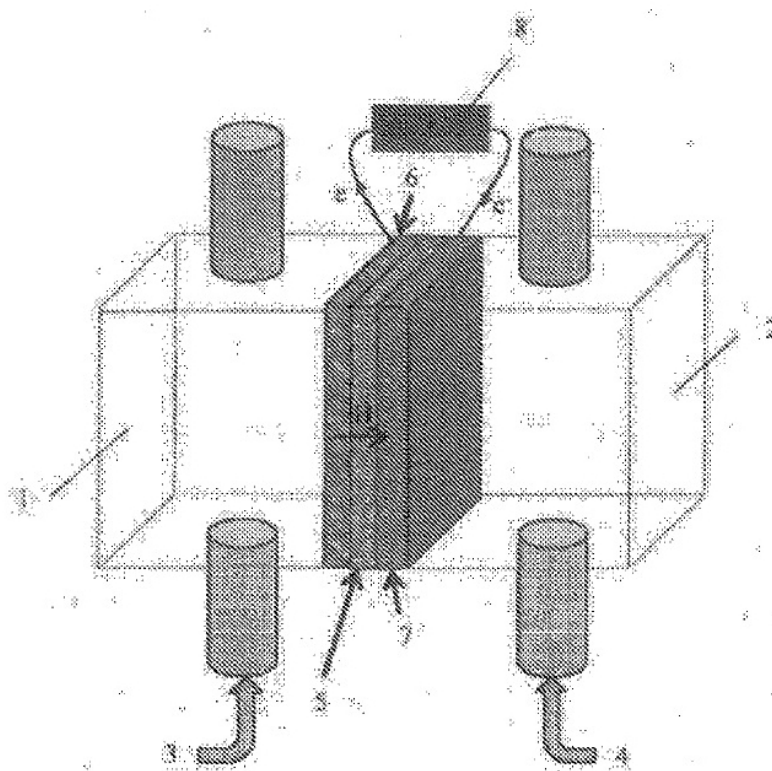


Fig. 9

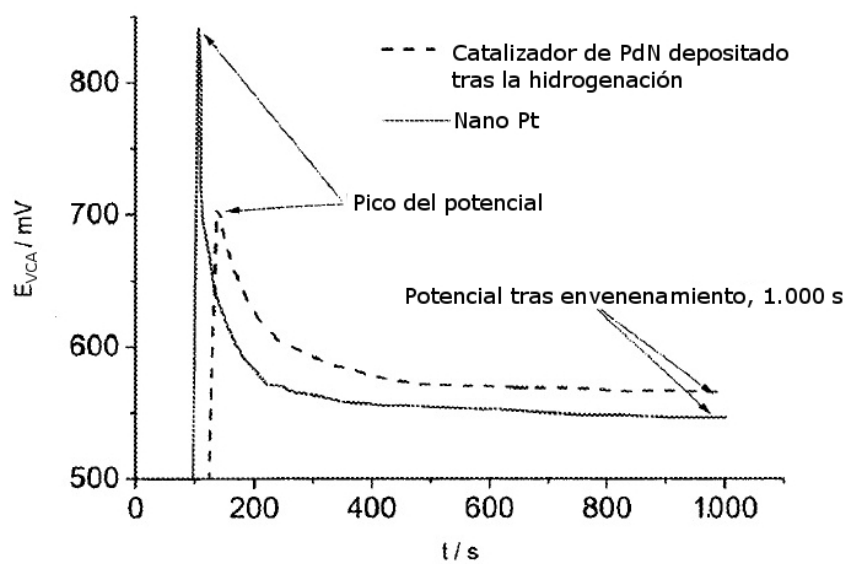


Fig. 10

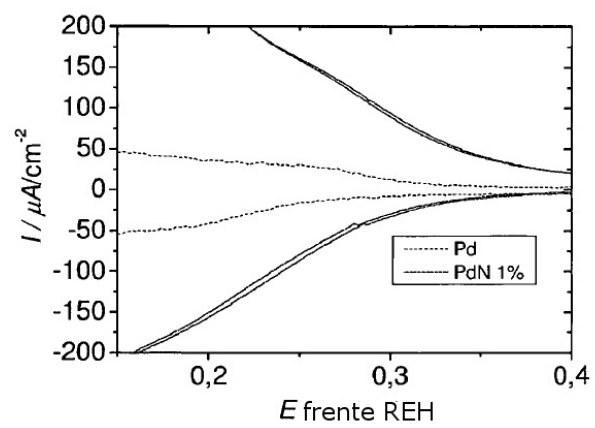
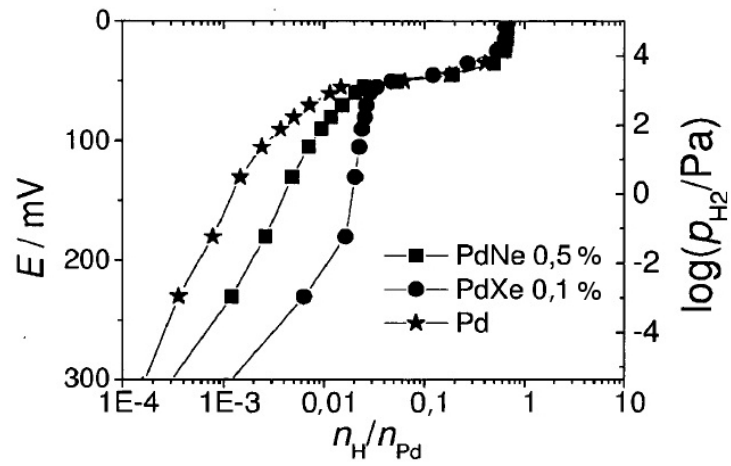


Fig. 11

a)



b)

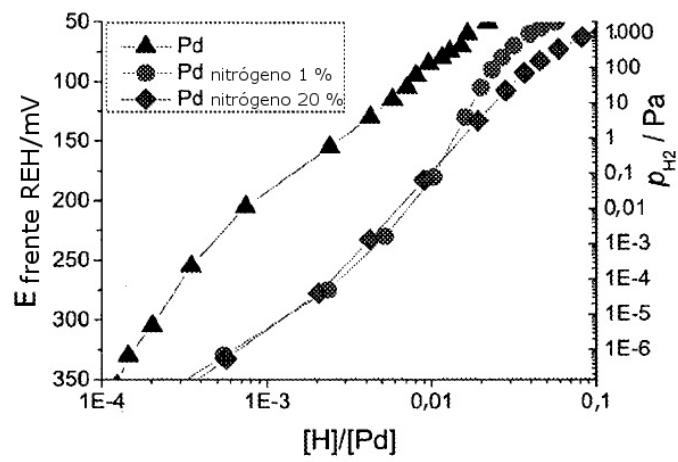


Fig. 12

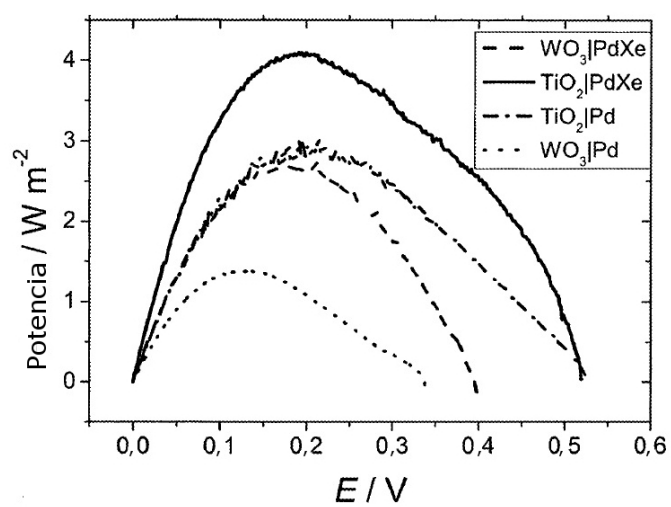


Fig. 13