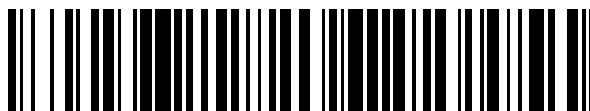


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 565**

51 Int. Cl.:

**B01J 21/06** (2006.01)  
**B01J 23/42** (2006.01)  
**B01J 23/648** (2006.01)  
**B01J 37/02** (2006.01)  
**B01J 35/00** (2006.01)  
**H01M 4/92** (2006.01)  
**H01M 8/10** (2006.01)  
**H01M 4/86** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.07.2011 PCT/EP2011/062768**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.01.2013 WO13013704**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2011 E 11735875 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 2736633**

54 Título: **Catalizador de núcleo-cubierta económico con alta estabilidad electroquímica**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.05.2019**

73 Titular/es:

**ILIKA TECHNOLOGIES LTD. (100.0%)**  
**Enterprise Road, Kenneth Dibben House**  
**Chilworth, Southampton SO16 7NS, GB**

72 Inventor/es:

**CERRI, ISOTTA;**  
**NAGAMI, TETSUO;**  
**HAYDEN, BRIAN ELLIOTT y**  
**DAVIES, JONATHAN CONRAD**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 713 565 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 de núcleo-cubierta económico con alta estabilidad electroquímica

La presente invención se refiere a un material compuesto de núcleo-cubierta que puede, en particular tener aplicación en las células de combustible, así como a los procedimientos que se pueden usar para preparar el material compuesto de núcleo-cubierta.

**Antecedentes de la invención**

En las células de combustible de baja temperatura típicas, de considerable interés en el campo de la automoción, el hidrógeno ( $H_2$ ), o un material orgánico con alto contenido de hidrógeno, suministrado al ánodo, se oxida con la liberación de electrones, mientras que, en el cátodo, se reduce el oxígeno ( $O_2$ ). El platino (Pt) es un material altamente activo que actúa como catalizador en tales células de combustible y se puede usar tanto en el cátodo como en el ánodo. En el cátodo, los catalizadores de platino se emplean comúnmente para ayudar en la reacción de reducción de oxígeno (ORR).

Los catalizadores de células de combustibles convencionales se basan típicamente en nanopartículas de Pt o de aleación de Pt depositadas sobre soportes de carbono. Sin embargo, el alto coste de estos materiales y la estabilidad electroquímica limitada impiden su uso en los dispositivos comerciales impulsados por células de combustible. Se ha considerado que las dispersiones de partículas de platino (Pt) muy finas (de 1 a 2 nm) minimizan la carga de metales preciosos sin perder la actividad del catalizador. Sin embargo, la actividad de ORR de los catalizadores de Pt depende del tamaño de partícula: la actividad de masa máxima se obtiene con partículas de Pt de 3 a 4 nm. Por tanto, no se ha logrado una ventaja de coste/masa óptima con una dispersión ultrafina de Pt. Una partícula de Pt (o aleación de Pt) depositada sobre un soporte de tipo carbono se ilustra en la Figura 1. Tal sistema tiene una actividad de masa máxima y una actividad específica para las partículas de 3-4 nm, lo que impide la reducción económica de la carga de Pt a través de una dispersión más fina (diámetro de partícula < 3 nm). El catalizador basado en Pt experimenta la disolución y la sinterización, mientras que el soporte de carbono se somete a la corrosión.

Recientemente, a fin de reducir la carga de Pt mediante la potenciación de la utilización y la actividad de Pt, algunos grupos han desarrollado nano-catalizadores de núcleo-cubierta basados en un núcleo de metal precioso o un núcleo de metal de base (tal como níquel). Con un núcleo de metal precioso, el material resultante sigue siendo caro, pero un núcleo de metal de base corre el riesgo de ser inestable en un entorno electroquímico y ácido.

Los ejemplos de catalizadores de tipo núcleo-cubierta se describen en los documentos US20100197490, US20070031722 y US20090117257. Este tipo de sistema se muestra de manera esquemática en la Figura 2, que se basa en una cubierta de Pt y un núcleo de metal noble. Este potencia la actividad catalítica, pero no proporciona un coste razonable. Un catalizador de tipo núcleo-cubierta, tal como se describe en el documento CN101455970 y se muestra de manera esquemática en la Figura 3, basado en una cubierta de Pt y un núcleo de metal de transición, potencia la actividad catalítica, pero no proporciona una estabilidad electroquímica razonable. El catalizador de tipo núcleo-cubierta descrito en el documento US20060263675 y mostrado de manera esquemática en la Figura 4, basado en una cubierta de Pt y un núcleo de  $WO_3$  de bronce, ofrece una solución posible al problema de la durabilidad, pero no se proporciona ninguna prueba. Con una cubierta de Pt limitada a muy pocas capas atómicas (<3), la actividad de ORR podría experimentar una gran sobretensión, debido a una fuerte interacción entre el sustrato de óxido y la capa superpuesta de Pt.

El documento US 2009/065738 A1 desvela un soporte de electrocatalizador para una célula de combustible que incluye un óxido de metal dopado de titanio, en el que el dopante incluye un metal de válvula. El óxido de metal dopado de titanio tiene un área superficial de BET mayor de 20  $m^2/g$ .

El documento US 2007/037041 A1 desvela partículas de soporte de catalizador de óxido de titanio (normalmente dióxido de titanio) dopadas para la conductividad electrónica y formadas con poros de potenciación del área superficial para su uso, por ejemplo, en electrodos electro-catalizados sobre electrodos de membrana de intercambio de protones en células de combustible de hidrógeno/oxígeno. Los compuestos adecuados de titanio y un dopante se dispersan con partículas de formación de poros en un medio líquido. Los compuestos se depositan como precipitado o sol sobre las partículas de formación de poros y se calientan para transformar el depósito en cristales de dióxido de titanio que contiene dopante. Si el calentamiento no ha descompuesto las partículas de formación de poros, estas se retiran químicamente de las partículas de dióxido de titanio, ahora con potenciación de poros.

El documento WO 2009/152003 A2 desvela un material de soporte de catalizador que comprende  $TiO_2$  y, opcionalmente, que se dopa con un elemento de metal de transición y un procedimiento para la sintetización del mismo. El material de soporte de catalizador presenta una conductividad eléctrica comparable a los materiales de carbono ampliamente usados. Esto se debe a que el  $TiO_2$  presente se dispone principalmente en su fase cristalina de rutilo. Además, una morfología mesoporosa proporciona al material de soporte de catalizador propiedades adecuadas de porosidad y área superficial, de tal manera que puede usarse como parte de un electrodo de célula de combustible (ánodo y/o cátodo). El material de soporte de catalizador basado en  $TiO_2$  se puede formar usando un procedimiento de matriz en el que el titanio precursor y los alcóxidos de metales de transición se hidrolizan sobre la

superficie de una matriz de látex, se secan y se tratan térmicamente.

"Niobium-doped titanium oxide for fuel cell application" (Do T. B. y col., Electrochemica Acta, vol. 55, n.º 27, 30-11-2010, páginas 8013-8017) desvela soportes de catalizador de óxido de titanio dopado con niobio de área superficial alta sintetizados a través de un procedimiento químico usando látex de poliestireno (PS) de tamaño nanométrico como matriz. Al variar la concentración de la matriz con respecto a los precursores de titanio y niobio, se pudo producir óxidos de titanio dopados con niobio con áreas superficiales de 75-115 m<sup>2</sup>/g y una conductancia eléctrica suficiente como para funcionar como soportes de catalizador de célula de combustible. Los óxidos se platinaron y evaluaron posteriormente como catalizadores de reducción de oxígeno usando un electrodo de disco rotatorio. Una de las muestras mostró una actividad de masa de 0,16 A/mg<sub>Pt</sub> y una actividad específica de 170 μA/cm<sup>2</sup><sub>Pt</sub> a 900 mV, que son comparables a un electrocatalizador de Pt/C de referencia.

### Sumario de la invención

Actualmente, se ha hallado que un material compuesto de núcleo-cubierta que comprende un núcleo de TiO<sub>2</sub> dopado con Nb y una cubierta que consiste en unas pocas capas atómicas de Pt o aleación de Pt puede proporcionar una alternativa económica a los catalizadores de células de combustible basados en Pt existentes, al tiempo que proporciona estabilidad electroquímica y conductividad eléctrica. El catalizador de núcleo-cubierta nuevo propuesto tiene actividades de ORR proporcionadas por la cubierta delgada de Pt, que son comparables a las de una película delgada de Pt policristalino, y una excelente estabilidad electroquímica proporcionada por el núcleo de óxido. Los materiales compuestos de núcleo-cubierta según la presente divulgación se pueden preparar en forma de una película delgada con una capa de TiO<sub>2</sub> dopado con Nb subyacente plana y una capa de Pt o aleación de Pt subyacente plana. Los materiales compuestos de núcleo-cubierta según la invención se preparan en forma de una partícula, en los que el núcleo es una nanopartícula de TiO<sub>2</sub> dopado con Nb que tiene un diámetro de partícula de al menos 2 nm y como máximo 100 nm y la cubierta, depositada sobre la superficie del núcleo de nanopartícula de TiO<sub>2</sub> dopado con Nb, es un Pt o una aleación de Pt. La "nanopartícula" de la presente invención se ilustra de manera esquemática en la Figura 6.

En la presente invención, una capa esencialmente homogénea de Pt o aleación de Pt, que no consiste en partículas discretas de Pt o aleación de Pt, se coloca sobre la capa subyacente/núcleo de TiO<sub>2</sub> dopado con Nb.

La unidad ML (monocapa) corresponde a un espesor en términos de números de átomos. De manera más precisa, en este contexto, una monocapa (ML) corresponde al número de monocapas equivalentes de platino (Pt) si el platino crece en su estructura cúbica centrada en la cara (FCC) habitual, es decir, 1 ML corresponde a una capa atómica de Pt que crece en la estructura cúbica centrada en la cara.

La materia objeto de la presente invención se define mediante las reivindicaciones.

### Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra el catalizador convencional: partículas de Pt (o aleación de Pt) depositadas sobre un soporte de tipo carbono, tal como está disponible en el mercado.

La Figura 2 muestra un catalizador de núcleo-cubierta basado en una cubierta de Pt sobre un núcleo de metal precioso (tal como se conoce a través de los documentos US2010197490, US2007031722, US2009117257).

La Figura 3 muestra un catalizador de núcleo-cubierta basado en una cubierta de Pt sobre un núcleo de metal de base (tal como se conoce a través del documento CN101455970).

La Figura 4 muestra un catalizador de núcleo-cubierta basado en una cubierta de Pt y un núcleo de óxido de WO<sub>3</sub> de bronce (tal como se conoce a través del documento US20060263675).

La Figura 5 muestra un catalizador de partículas de Pt sobre un soporte de óxido, tal como se desvela en las realizaciones de la solicitud internacional PCT/EP 2010/005907 (presentada el 28 de septiembre de 2010).

La Figura 6 muestra una representación esquemática de un material compuesto de partículas de núcleo-cubierta según la "nanopartícula" de la presente invención.

La Figura 7 muestra espectros de XRD del TiO<sub>x</sub> dopado con niobio depositado sobre un sustrato de silicio a 600 °C usando O<sub>2</sub> molecular a 6,7 x 10<sup>-4</sup> Pa (5,0 x 10<sup>-6</sup> Torr).

La Figura 8 muestra una gráfica de Vegard que demuestra la expansión de la red de rutilo del óxido de titanio dopado con niobio depositado sobre sustratos de electrodo de disco rotatorio (RDE) de titanio a 600 °C usando oxígeno molecular a 6,7 x 10<sup>-4</sup> Pa (5,0 x 10<sup>-6</sup> Torr).

La Figura 9 muestra una biblioteca de TiNbO<sub>x</sub> en fase amorfa (del 3,6 al 9,1 en % de Nb) preparada a 25 °C usando oxígeno molecular a 6,7 x 10<sup>-4</sup> Pa (5,0 x 10<sup>-6</sup> Torr), después de la exposición a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M a 80 °C durante a) 0 horas; b) 2 horas; c) 4 horas; d) 6 horas; e) 24 horas. Cada campo de la biblioteca representa una composición de Nb diferente.

La Figura 10 muestra una biblioteca de TiNbO<sub>x</sub> de rutilo (del 3,1 al 12,8 en % de Nb) preparada a 600 °C usando oxígeno molecular a 6,7 x 10<sup>-4</sup> Pa (5,0 x 10<sup>-6</sup> Torr), después de la exposición a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M a 80 °C durante a) 0 horas; b) 2 horas; c) 4 horas; d) 6 horas; e) 24 horas. Cada punto de la biblioteca representa una composición de Nb diferente. El porcentaje atómico indicado es en base al metal, es decir, excluyendo el contenido de oxígeno.

La Figura 11 muestra la conductividad de películas en forma de depósito de Ti<sub>y</sub>Nb<sub>(1-y)</sub>O<sub>x</sub> preparadas usando 6,7 x 10<sup>-4</sup> Pa (5,0 x 10<sup>-6</sup> Torr) de oxígeno molecular sobre sustratos de vidrio a 25 °C (en fase amorfa, triángulos) y

sobre sustratos de cuarzo a 600 °C (en fase de rutilo, diamantes).

La Figura 12 muestra una gráfica del espesor de la película de Pt frente al tiempo de deposición, incluyendo la línea de mejor ajuste lineal usada para la calibración de las películas depositadas sobre los sustratos de óxido.

5 La Figura 13 muestra un segundo ciclo de funcionamiento negativo de voltametría realizado a 20 mV s<sup>-1</sup> en una solución de HClO<sub>4</sub> 0,5 M oxigenada, pero sin rotación del electrodo, para un intervalo de diferentes espesores equivalentes de platino sobre la muestra de TiNbO<sub>x</sub> no reducido con el 6,4 en % de Nb.

La Figura 14 muestra un segundo ciclo de funcionamiento negativo de voltametría realizado a 20 mV s<sup>-1</sup> en una solución de HClO<sub>4</sub> 0,5 M oxigenada, pero sin rotación del electrodo, para un espesor equivalente a 1,1 ML de platino en un intervalo de muestra de TiNbO<sub>x</sub> no reducido con un contenido variable de niobio.

10 La Figura 15 muestra el segundo ciclo de funcionamiento negativo de voltametría realizado a 20 mV s<sup>-1</sup> en una solución de HClO<sub>4</sub> 0,5 M oxigenada, pero sin rotación del electrodo, para un intervalo de diferentes espesores equivalentes de platino sobre TiNbO<sub>x</sub> de rutilo del 7 en % de Nb que se ha sometido a un tratamiento previo a 700 °C con H<sub>2</sub>.

15 La Figura 16 muestra un segundo ciclo de funcionamiento negativo de voltametría realizado a 20 mV s<sup>-1</sup> en una solución de HClO<sub>4</sub> 0,5 M oxigenada, pero sin rotación del electrodo, para 2,8 ML de platino sobre TiNbO<sub>x</sub> de rutilo con un contenido variable de niobio que se ha sometido a un tratamiento previo a 700 °C con H<sub>2</sub>.

20 La Figura 17 muestra la voltametría del ciclo de estabilidad para el TiNbO<sub>x</sub> de rutilo no reducido con una concentración de Nb del 6,4 en % con un espesor equivalente de Pt de 11,3 ML, realizado a 100 mV s<sup>-1</sup> en HClO<sub>4</sub> 0,5 M a 25 °C. La Figura 18 muestra un segundo ciclo de funcionamiento negativo de voltametría realizado a 20 mV s<sup>-1</sup> en una solución de HClO<sub>4</sub> 0,5 M oxigenada, pero sin rotación del electrodo, después del ciclo de estabilidad, para un espesor equivalente de 2,8 ML de platino soportado sobre TiNbO<sub>x</sub> de rutilo con un contenido de Nb variable para las muestras tratadas previamente a 700 °C en H<sub>2</sub>.

25 La Figura 19 muestra un segundo ciclo de funcionamiento negativo de voltametría realizado a 20 mV s<sup>-1</sup> en una solución de HClO<sub>4</sub> 0,5 M oxigenada, pero sin rotación del electrodo, para un espesor equivalente de 2,8 ML de platino soportado sobre TiNbO<sub>x</sub> de rutilo con un contenido de Nb variable antes y después del ciclo de estabilidad para las muestras tratadas previamente a 700 °C en H<sub>2</sub>.

30 La Figura 20 muestra un segundo ciclo de funcionamiento negativo de voltametría realizado a 20 mV s<sup>-1</sup> en una solución de HClO<sub>4</sub> 0,5 M oxigenada, pero sin rotación del electrodo, después del ciclo de estabilidad, para un espesor equivalente de 2,8 ML de platino soportado sobre TiNbO<sub>x</sub> con un contenido de Nb variable para las muestras tratadas previamente a 700 °C en H<sub>2</sub>.

La Figura 21 muestra un segundo ciclo de funcionamiento negativo de voltametría realizado a 20 mV s<sup>-1</sup> en una solución de HClO<sub>4</sub> 0,5 M oxigenada a 25 °C, pero sin rotación del electrodo, para un intervalo de diferentes muestras de Pt/TiNbO<sub>x</sub>.

35 La Figura 22 muestra la densidad de corriente específica en masa frente al diámetro de núcleo para diversos espesores de cubierta de Pt, suponiendo una densidad de corriente de 7,5 µA/cm<sup>2</sup>. El valor máximo obtenido para las partículas de 3-4 nm de Pt sobre carbono se muestra con la línea horizontal.

### **Descripción detallada de la invención**

La presente invención se refiere a un material compuesto de núcleo-cubierta, tal como se define en la reivindicación 1, que comprende:

- 40 - un núcleo que consiste en una nanopartícula de TiO<sub>2</sub> dopado con Nb de Fórmula TiNbO<sub>x</sub>; y  
- una cubierta que consiste en una capa homogénea de Pt o aleación de Pt de 2 a 20 ML de espesor.

En un procedimiento preferido para la preparación de un material compuesto de partículas de núcleo-cubierta según la presente invención, se llevan a cabo las siguientes etapas, siendo la Etapa (2) una etapa intermedia preferida entre la preparación del núcleo de TiNbO<sub>x</sub> y la deposición de la cubierta de Pt/aleación de Pt:

- 45 (1) preparación del núcleo de TiNbO<sub>x</sub> en forma de una (nano)partícula;  
(2) reducción química de la superficie del núcleo de TiNbO<sub>x</sub>;  
(3) deposición de una capa homogénea de platino o aleación de platino.

La materia objeto de la presente invención se define mediante las reivindicaciones.

50 Las realizaciones generalmente aplicables y/o ventajosas tanto con respecto a la composición del núcleo como a las capas de la cubierta, así como los procedimientos para la preparación de las mismas, se presentarán más adelante en el presente documento. Se debe entender que la presente solicitud abarca cualquier combinación de las realizaciones generalmente aplicables y/o ventajosas descritas a continuación.

55 Tanto en el aspecto de "película delgada" de la presente divulgación como la "nanopartícula" de la presente invención, se prefiere tener, como máximo, el 25 en % de Nb en el núcleo/la capa de TiNbO<sub>x</sub>. Se debe indicar que, en el presente documento, este porcentaje atómico se define sobre una base metálica, es decir, excluyendo el oxígeno, y, por lo tanto, el porcentaje atómico de niobio (en % de Nb) da un índice relativo de átomos de niobio (Nb) en comparación con el índice total de átomos de Nb + Ti en el núcleo/la capa de TiNbO<sub>x</sub>. Preferentemente, la cantidad de Nb es de al menos el 1 en % y, como máximo, el 15 en % en base al metal, excluyendo el contenido de oxígeno.

Asimismo, en la "nanopartícula" de la presente invención, el  $\text{TiNbO}_x$  está en la fase de rutilo. En efecto, se cree que el  $\text{TiNbO}_x$  en fase amorfa es probable que proporcione materiales con inestabilidad con respecto al entorno ácido. Por lo tanto, se prefiere tener un núcleo/una capa de  $\text{TiNbO}_x$  tan cristalino/a como sea posible, en la fase de rutilo.

5 Con respecto a las realizaciones de película delgada de la presente divulgación, una capa de óxido compuesto que comprende  $\text{TiO}_2$  dopado con Nb se puede sintetizar mediante diferentes procedimientos, por ejemplo, procedimientos de PVD (es decir, deposición de haz molecular, deposición al vacío, recubrimiento iónico o pulverización catódica) sobre diferentes tipos de sustratos, tal como Si, vidrio, Si/TiW, etc. Preferentemente, se lleva a cabo la deposición física de vapor a partir de fuentes metálicas (metal de niobio y titanio) en plasma molecular u de oxígeno.

10 Cuando se lleva a cabo la deposición, resulta preferible suministrar gas de oxígeno a una presión de  $1,33 \times 10^{-5}$  Pa a  $6,7 \times 10^{-3}$  Pa (de  $1 \times 10^{-7}$  a  $5 \times 10^{-5}$  Torr) y, en los casos en los que se usa un plasma, con una alimentación de fuente de plasma de 300 a 600 W.

Los óxidos de película delgada en fase amorfa se pueden sintetizar mediante la deposición de los metales mientras se usa la fuente de plasma de oxígeno atómico u oxígeno molecular sin aplicar ningún calentamiento al sustrato.

15 Los óxidos compuestos cristalinos de rutilo en forma de película se pueden sintetizar mediante el calentamiento del sustrato a entre 600 y 800 °C. Se pueden lograr diferentes estequiometrías de oxígeno mediante la deposición de los metales usando oxígeno molecular o una fuente de plasma de oxígeno atómico a una alimentación de 400 W y a una presión de  $6,7 \times 10^{-5}$  Pa a  $6,7 \times 10^{-4}$  Pa (de  $5 \times 10^{-7}$  Torr a  $5 \times 10^{-6}$  Torr) de oxígeno.

20 En las realizaciones de "película delgada" de la presente divulgación, un espesor generalmente ventajoso de la capa de  $\text{TiNbO}_x$  es de al menos 5 nm y, como máximo, 1000 nm, preferentemente al menos 5 nm y, como máximo, 200 nm y más preferentemente al menos 5 nm y, como máximo, 100 nm.

25 Con respecto a las nanopartículas de la presente invención, las nanopartículas de núcleo de óxido se pueden sintetizar mediante diversos medios conocidos en la técnica, incluyendo los de estado sólido y gel de sol, pero no se limitan a los mismos. Los procedimientos de estado sólido adecuados para la sintetización de partículas de óxido de metal incluyen típicamente la aplicación de una fuente de calentamiento. Por ejemplo, las partículas de  $\text{TiNbO}_x$  se pueden producir mediante el calentamiento de una combinación de los precursores de metal correspondientes a una temperatura superior a 1000 °C.

30 Los procedimientos de gel de sol adecuados para la sintetización de los polvos de  $\text{TiO}_2$  dopado con Nb incluyen típicamente la reacción hidrolítica entre alcóxidos de metal, amidas de metal o carboxilatos de metal. La hidrólisis del uno o más precursores de óxido se ve afectada, en general, por el agua y puede estar asistida adicionalmente por cantidades catalíticas de un ácido o base. Por ejemplo, los polvos de  $\text{TiO}_2$  dopado con Nb se pueden preparar mediante el procedimiento de gel de sol a partir de la hidrólisis de los isopropóxidos de Ti y el etóxido de niobio (V). Las nanopartículas de óxido de rutilo se obtienen después de la calcinación a una temperatura de 600 a 1000 °C en un horno en una atmósfera de oxígeno. Las composiciones subestequiométricas se pueden obtener en una

35 atmósfera de reducción de  $\text{H}_2$ .

De manera adicional, los procedimientos no acuosos pueden resultar ventajosos para la síntesis de estas estructuras de núcleo-cubierta. Estos procedimientos permiten un mejor control de una superficie reducida y no hidroxilada para facilitar la formación de la cubierta de Pt. Estos procedimientos incluyen:

- 40 a) deposición física de vapor (PVD) de la cubierta de platino sobre el núcleo de  $\text{TiO}_2$  dopado con Nb;  
 b) deposición de Pt no electrolítica en entornos electrolíticos de reducción no acuosos directamente sobre suspensiones de nanopartículas del núcleo de  $\text{TiO}_2$  dopado con Nb;  
 c) deposición química de fluidos (por ejemplo, usando  $\text{CO}_2$  supercrítico) directamente sobre suspensiones de nanopartículas del núcleo de  $\text{TiO}_2$  dopado con Nb.

45 Con respecto al aspecto de "película delgada" de la presente divulgación y la "nanopartícula" de la presente invención, se considera que las películas delgadas con una capa de  $\text{TiNbO}_x$  subyacente y una capa de Pt (o aleación de Pt) (homogénea) subyacente muestran un comportamiento electrocatalítico del mismo tipo que el que se observará para los sistemas de núcleo-cubierta en los que se coloca una cubierta de Pt (o aleación de Pt) (homogénea) sobre un núcleo de (nano)partícula de  $\text{TiNbO}_x$ . Las películas delgadas se pueden considerar, por tanto, un sistema modelo que los presentes inventores consideran que refleja con precisión las propiedades de los

50 catalizadores de núcleo-cubierta (nano)particulados con la misma naturaleza química.

Suponiendo que la densidad de corriente obtenida sobre la película delgada es al menos tan alta como la densidad de corriente específica máxima obtenida con las partículas de Pt, resulta posible calcular un valor teórico para la densidad de corriente específica en masa, para espesores variables de la cubierta de Pt en diámetros de núcleo variables. Tales cálculos conducen a la conclusión de que, si la película de Pt tiene un espesor inferior a aproximadamente 5 ML, entonces se debe observar una mejora en la densidad de corriente específica en masa respecto a la observada para el catalizador óptimo (partículas de 3 a 4 nm) de partículas de Pt soportado en carbono. Además, en caso de que el diámetro de núcleo se pueda reducir notablemente, se espera que esto

55

proporcione una mejora adicional en la densidad de corriente específica en masa. La Figura 22 ilustra esta tendencia.

En consecuencia, en la (nano)partícula de la presente invención, el núcleo de (nano)partícula de  $TiNbO_x$  tiene un diámetro de partícula de al menos 2 nm y, como máximo, 100 nm y lo más preferentemente de al menos 2 nm y, como máximo, 50 nm. Con respecto a la medición de los diámetros de partícula, existen muchas formas convencionales de medir los diámetros de partícula inferiores a 500 nm. Por ejemplo, este se puede medir mediante técnicas de difracción (difracción de rayos X, difusión de luz láser a ángulo bajo), técnicas de microscopía electrónica (TEM/SEM), técnicas de adsorción (BET). En la presente invención, en la que los procedimientos pueden dar resultados algo diferentes, el tamaño de partícula será el observado mediante difracción de rayos X (XRD).

En una etapa de procedimiento preferida, la Etapa (2) marcada anterior, se lleva a cabo la reducción química de la superficie de óxido. El objetivo es reducir químicamente la superficie del núcleo/la capa de óxido de  $TiO_2$  dopado con Nb para las realizaciones de película delgada/partículas, sin una reducción significativa de la masa subyacente del núcleo/la capa de óxido. La reducción de la masa del núcleo/la capa de óxido de  $TiO_2$  dopado con Nb puede conducir a una inestabilidad electroquímica. El análisis de XPS se usó para verificar la reducción de la superficie, mientras que la difracción de rayos X y la elipsometría se usaron para confirmar que no se había producido ninguna reducción significativa de la masa.

El fin del presente tratamiento previo reductivo es aumentar la humectación del Pt sobre la superficie y permitir una deposición de la película de Pt uniforme. La reducción de la superficie de óxido proporciona más sitios de nucleación para el Pt, que se depositarán en una Etapa (3) posterior. Mediante este medio, la superficie se cubre al "espesor crítico" más bajo posible de Pt. El "espesor crítico" o el "espesor crítico de película" de Pt en el presente documento es el espesor de película por encima del que no se produce ninguna reducción adicional en la sobretensión de la reacción de reducción de oxígeno (ORR).

En general, se puede aplicar cualquier tratamiento previo de superficie que pueda reducir la superficie del óxido (Ti dopado con Nb) sin afectar a las propiedades de masa. Entre los procedimientos que se pueden aplicar de manera ventajosa, se puede mencionar:

- el recocido en vacío ultra alto (presión inferior a  $1,33 \times 10^{-7}$  Pa ( $10^{-9}$  Torr)) a alta temperatura (de 600 a 1000 °C) durante un tiempo corto (de 5 min a 1 hora), en función de la temperatura seleccionada. Preferentemente, la temperatura es entre 750 y 850 ° durante una duración de 20 a 40 min. Las condiciones actualmente preferidas incluyen el tratamiento a una temperatura de aproximadamente o exactamente 800 °C durante una duración de aproximadamente o exactamente 30 min.
- El recocido en vacío alto (de  $1,33 \times 10^{-3}$  Pa a  $1,33 \times 10^{-5}$  Pa (de  $10^{-5}$  a  $10^{-7}$  Torr)) de  $H_2$  a entre 600 y 1000 °C durante un tiempo corto (de 5 min a 1 hora), en función de la temperatura y la presión seleccionadas. Las condiciones preferibles son un intervalo de presión de  $1,33 \times 10^{-4}$  Pa a  $1,33 \times 10^{-3}$  Pa (de  $10^{-6}$  a  $10^{-5}$  Torr de  $H_2$ ) a entre 650 y 750 °C durante 20 a 40 min. Las condiciones actualmente preferidas incluyen el tratamiento a una presión (de hidrógeno) de aproximadamente o exactamente  $6,7 \times 10^{-4}$  Pa ( $5 \times 10^{-6}$  Torr) de  $H_2$  a una temperatura de aproximadamente o exactamente 700 °C durante una duración de aproximadamente o exactamente 30 min.

Sobre  $TiNbO_x$  de rutilo, se logra un comportamiento de película delgada de Pt policristalino (equivalente, en términos de sobretensión para la reacción de reducción de oxígeno (ORR), al Pt de la película delgada o en masa) mediante un espesor de película crítica de aproximadamente 5,7 capas atómicas equivalentes en los ejemplos experimentales ilustrativos. Mediante el desarrollo de un tratamiento de reducción de superficie sobre el  $TiNbO_x$  de rutilo, se podría lograr el comportamiento similar a Pt mediante un espesor crítico inferior, a saber, de 2,8 capas atómicas equivalentes en los ejemplos experimentales ilustrativos. El mecanismo no está completamente claro, pero se cree que el tratamiento de reducción de superficie potencia la humectación de Pt sobre el sustrato de  $TiNbO_x$ .

En cuanto a la Etapa (3) del procedimiento de preparación global descrito anteriormente, es decir, la deposición de platino o aleación de platino, se pueden contemplar diversos procedimientos para la deposición de capas de Pt o aleación de Pt sobre los núcleos de óxido, entre estos, la deposición de capa atómica, la deposición química de vapor y la deposición física de vapor. En una realización actualmente preferida, se puede usar la deposición a partir de una fuente de haz de electrones, o "pistola de electrones", durante una duración de 2 a 30 min. El objetivo de esta etapa es preparar una capa homogénea de Pt (o aleación de Pt) depositado de manera uniforme, en la medida de lo posible, con un espesor de al menos 2 ML y, como máximo, 20 ML, más preferentemente al menos 2 ML y, como máximo, 10 ML. En una realización particularmente ventajosa, la capa de Pt (o aleación de Pt) preferida tiene un espesor de al menos 2 ML y, como máximo, 5 ML. El índice de monocapas equivalentes de Pt depositado se calcula a partir de la tasa de deposición, que, a su vez, se obtiene mediante la deposición de películas de calibración más espesas. El espesor de estas películas de calibración se mide directamente usando perfilometría óptica o microscopía de fuerza atómica. Las películas ultradelgadas se pueden observar directamente mediante la microscopía electrónica de transmisión que muestra la transición de las partículas a las películas delgadas continuas.

Aparte del platino (Pt) puro, se puede usar una aleación de Pt en el marco de la presente invención. Tal aleación de Pt podría ser una aleación binaria, ternaria o cuaternaria que comprenda metales nobles distintos de los metales de

platino y/o de transición. Los ejemplos de un metal noble distinto de Pt incluyen rutenio, osmio, rodio, iridio, paladio, oro y plata. Los ejemplos de metales de transición incluyen molibdeno, cobalto, hierro, níquel, titanio, tungsteno, renio, cromo, manganeso, niobio y tantalio. En una realización preferida, se usa una capa de catalizador que contiene Pt únicamente.

- 5 En el material compuesto de núcleo-cubierta según la presente invención, parece que el dopante de Nb proporciona una conductividad eléctrica mejorada al óxido, mientras que la estructura de rutilo garantiza su estabilidad electroquímica. El procedimiento de tratamiento previo para la reducción de óxido en la superficie del óxido proporciona estabilidad a la película de Pt en el ciclo cuando se dopa con Nb (el  $TiO_x$  de rutilo puro es menos estable).
- 10 El material compuesto de núcleo-cubierta según la presente invención se puede usar en células de combustible y, más generalmente, cualquier célula de combustible de baja temperatura en la que el procedimiento catódico sea la reducción de oxígeno, incluyendo las células de combustible de membrana de electrolito de polímero (PEMFC) y otras células de combustible de alcohol, tales como las células de combustible de metanol directo (DMFC). El material compuesto de núcleo-cubierta según la presente invención se puede incorporar, por tanto, en un cátodo de
- 15 reducción de oxígeno que comprende un soporte eléctricamente conductor sobre el que se soporta un material compuesto de núcleo-cubierta según la presente invención.

### **Ejemplos**

#### **1) Preparación y detección del material de núcleo: biblioteca de óxido de Ti-Nb de película delgada (no según la presente invención)**

##### 20 *Síntesis*

Se sintetizó una biblioteca de muestras de óxido de Ti-Nb de película delgada en las fases amorfa y de rutilo con una concentración de dopante de metal del 0-25 en % de Nb y se analizó para determinar su composición, cristalinidad, conductividad y estabilidad en ácido. Se prepararon películas delgadas de  $TiNbO_x$  en fase amorfa a 25 °C en  $6,7 \times 10^{-4}$  Pa ( $5,0 \times 10^{-6}$  Torr) de oxígeno molecular mediante PVD, al tiempo que se prepararon películas de rutilo a

25 600 °C en  $6,7 \times 10^{-4}$  Pa ( $5,0 \times 10^{-6}$  Torr) de oxígeno molecular en todo el intervalo de composición.

Algunas de las bibliotecas de rutilo se sometieron a un tratamiento previo optimizado, a fin de reducir el área superficial, antes de la deposición de Pt.

##### *Cristalinidad*

30 El patrón en fase de rutilo de óxido de titanio se observó mediante XRD con una orientación preferencial a lo largo del plano (110) de cristal. No se identificó ninguna fase secundaria de metal de Nb, óxido de Nb o  $TiNbO_x$ , lo que sugirió que los materiales consistían en una solución sólida homogénea de Nb en los sitios octaédricos ocupados por los átomos de titanio en la estructura de cristal de rutilo de  $TiO_2$ . Los datos de XRD para las muestras sintetizadas se muestran en la Figura 7. Se observa una expansión lineal de la red en la dirección [110] con el aumento de la concentración de Nb que es consistente con la sustitución de Nb por Ti en el rutilo, presentándose la

35 correlación en la Figura 8.

##### *Estabilidad en ácido*

Todas las películas de rutilo demostraron resistencia al  $H_2SO_4$  0,1 M a 80 °C durante un período de 24 horas (Figura 10), al tiempo que todas las películas en fase amorfa (Figura 9) se observaron inestables, disolviéndose por completo durante el mismo período de tiempo. Las mediciones de ICP-MS realizadas antes de y después de la

40 exposición al ácido mostraron una pérdida ligera relativa de Nb con respecto al Ti a niveles de dopaje de Nb superiores, lo que se atribuyó a la retirada de Nb de los sitios intersticiales a más del ~15 en % de Nb.

Los ensayos de estabilidad se han llevado a cabo sobre las películas de  $TiNbO_x$  de rutilo que se han tratado previamente en los mismos dos conjuntos de condiciones mencionados anteriormente. No se observó ningún cambio visible en ninguna de las muestras de rutilo que se habían recocido a 800 °C al vacío o a 700 °C en  $6,7 \times 10^{-4}$  Pa ( $5,0 \times 10^{-6}$  Torr) de hidrógeno, al exponerlas al ácido caliente.

45

##### *Conductividad*

En cada uno de los óxidos de película delgada relevantes preparados sobre los sustratos de vidrio, se realizaron mediciones de conductividad de sonda de cuatro puntos (4PP) con el fin de obtener su resistividad.

50 Ambas películas en fase amorfa y de rutilo tuvieron una conductividad de  $\sim 0,03 \text{ S cm}^{-1}$  para el 0 en % de Nb (Figura 11). El aumento de la concentración del dopante de Nb conduce a una conductividad aumentada para las películas de rutilo de hasta  $10 \text{ S cm}^{-1}$  al 33 en %, mientras que la adición de Nb tiene poco efecto sobre la conductividad de los materiales amorfos.

#### **2) Preparación y caracterización de la película ultradelgada de Pt sobre las bibliotecas de óxido (no según la**

**presente invención)***Síntesis*

Las películas delgadas de platino se depositaron a partir de una fuente de pistola de electrones sobre las muestras cubiertas de óxido relevantes para la detección electroquímica.

- 5 En todas las muestras, los tiempos de deposición variaron de 1 a 30 minutos, lo que produjo películas con un espesor correspondiente a aproximadamente 0,6 a 17 monocapas equivalentes (Figura 12). Las películas se depositaron a 200 °C para deshidroxilar la superficie de los soportes de titania dopados y condujeron a la formación de una película de Pt estable.

*Caracterización de las películas depositadas de Pt*

- 10 Estos sistemas se investigaron después para determinar la actividad hacia la ORR y la estabilidad en el ciclo de tensión en HClO<sub>4</sub> 0,5 M. La detección electroquímica de las películas delgadas de Pt soportado con TiNbO<sub>x</sub> demostró (Figura 13) que la sobretensión requerida para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) se mantuvo bastante constante en los espesores equivalentes superiores, pero en el espesor equivalente más bajo aumento de manera significativa. El comportamiento policristalino de Pt se logra mediante un espesor de película de 5,7 capas atómicas equivalentes. Por encima de este valor se observó poco cambio. Para fines de comparación, las películas ultradelgadas de Pt sobre TiNbO<sub>x</sub> en fase amorfa requirieron un espesor de película crítico superior de 8 capas atómicas equivalentes para lograr un comportamiento policristalino de Pt.

- 15 Se pudo observar (Figura 14) que para un espesor de Pt muy bajo (1,1 capa atómica equivalente) sobre los óxidos de rutilo, la tensión de inicio de la reducción de oxígeno no era significativamente diferente en todos los soportes de rutilo que contenían niobio, pero que el inicio de la reducción de oxígeno en titania de rutilo sin ningún niobio se había desplazado a una tensión mucho menor (es decir, había aumentado la sobretensión). Esto sugeriría que la adición de Nb tiene un efecto positivo. Además, después de la adición de un pequeño porcentaje de Nb, no se puede obtener ninguna potenciación adicional significativa de la actividad a partir de la adición adicional de Nb por encima de aproximadamente el 10 en %.

- 20 Sobre el TiNbO<sub>x</sub> de rutilo reducido en superficie (Figura 15), no existe una diferencia significativa en la sobretensión para la reducción de oxígeno, ya que el espesor equivalente de platino se disminuye hasta 2,8 ML (sin embargo, las coberturas más bajas tienden a tener las sobretensiones más altas). Por debajo del espesor equivalente a 2,8 ML, se observa un aumento significativo de la sobretensión para la reacción de reducción de oxígeno.

- 25 La Figura 16 muestra los datos de reducción de oxígeno para un espesor equivalente de Pt de 2,8 ML en todos los soportes de TiNbO<sub>x</sub> de rutilo diferentes que se sometieron a un tratamiento previo de 700 °C en H<sub>2</sub>. Todos los electrodos tienen una sobretensión muy similar para la reacción de reducción de oxígeno. El electrodo con el 4,1 en % de Nb tiene una sobretensión ligeramente inferior, lo que sugiere que es ligeramente más activo.

*Estabilidad electroquímica*

- 30 Se realizaron 200 ciclos de 0,025 - 1,200 V a 100 mV s<sup>-1</sup> en HClO<sub>4</sub> 0,5 M desoxigenado sobre las muestras que se habían sometido previamente al procedimiento de experimento de reducción de O<sub>2</sub> indicado anteriormente. En la mayoría de las muestras de rutilo sin reducción (Figura 17) después de 30 ciclos de estabilidad, la voltametría cíclica pareció mantenerse constante. En la Figura 17, por ejemplo, se puede observar que los ciclos CV 30°, 100° y 200° para la muestra de TiNbO<sub>x</sub> con el 11,4 en % de Nb y 11,3 ML de Pt son muy similares, lo que sugiere que el platino y el soporte son bastante estables.

- 35 De hecho, las cargas asociadas a la adsorción/desorción de hidrógeno y la formación/reducción de óxido de Pt aumentan durante los primeros 30 ciclos y después se estabilizan. Esto podría deberse a un ligero desbaste de la superficie o incluso a una limpieza electroquímica de la superficie del electrodo.

- 40 El ciclo de estabilidad ha demostrado que las películas de rutilo sin reducción (Figura 18) con una cobertura de < 2,8 ML tienen una alta sobretensión para el inicio de la reducción de óxido de superficie (que está intrínsecamente relacionada con la tensión de reducción de oxígeno). Existen pruebas de la sinterización de las películas de 4,0 y 5,7 ML de espesor para formar partículas, mientras que las de 8,5 ML y superiores demuestran un comportamiento policristalino similar a Pt. Estas son estables en el ciclo, pero muestran pruebas de desbaste de la superficie. No se observó ningún efecto significativo debido al contenido de Nb de las películas de soporte.

- 45 Los datos de reducción de oxígeno antes y después del ciclo de estabilidad para el espesor equivalente de 2,8 ML de Pt en el intervalo completo de soportes se muestran en la Figura 19. Por encima del 4,1 en % de Nb la sobretensión para la reducción de oxígeno no cambia (o se desplaza a una sobretensión inferior). Tanto para el soporte sin dopaje de niobio como para el soporte que contiene el 4,1 en % de dopaje, la sobretensión para la reacción de reducción de oxígeno parece aumentar después del ciclo de estabilidad. Esto sugiere que, con un nivel bajo de dopaje de niobio, los electrodos tratados previamente a 700 °C en H<sub>2</sub> no son tan estables hacia la actividad de reducción de oxígeno.



5 La Figura 20 muestra una comparación de los datos de reducción de oxígeno después del ciclo de estabilidad para el espesor equivalente de 2,8 ML de Pt en todos los soportes de  $\text{TiNbO}_x$  en fase de rutilo reducidos diferentes. Todos los soportes que contienen niobio tienen una sobretensión similar para la reacción después del ciclo de estabilidad (aunque el soporte con el 4,1 % de Nb se ha desplazado a la sobretensión más alta de los soportes que contienen Nb). El electrodo que no contiene ningún dopaje de niobio tiene la sobretensión más alta para la reacción después del ciclo de estabilidad, lo que sugiere que es el menos activo después de haberse producido el ciclo de estabilidad.

**Efecto del tratamiento previo sobre la actividad de ORR**

10 Finalmente, la Figura 21 resume los datos de reducción de oxígeno para un intervalo de diferentes combinaciones de óxido/Pt. Esto muestra la reducción en la sobretensión observada, inicialmente desde la adición de pequeñas cantidades de Nb al soporte, después debido a la cristalización del soporte en las fases anatasa y de rutilo, una mejora adicional debido al uso del modelo de núcleo-cubierta y, finalmente, debido a la preparación de los catalizadores modelo de núcleo-cubierta con la superficie del soporte de óxido reducida (usando el tratamiento previo de la muestra en los dos conjuntos de condiciones seleccionados).

**REIVINDICACIONES**

1. Un material compuesto de núcleo-cubierta en forma de partícula que comprende:
  - un núcleo que consiste en una nanopartícula de  $\text{TiO}_2$  dopado con Nb de Fórmula  $\text{TiNbO}_x$  que tiene un diámetro de partícula de al menos 2 nm y, como máximo, 100 nm; y
  - una cubierta depositada sobre la superficie del núcleo de nanopartícula de  $\text{TiO}_2$  dopado con Nb y que consiste en una capa homogénea de Pt o aleación de Pt de 2 a 20 monocapas (ML) de espesor,
 en el que el  $\text{TiNbO}_x$  está en la fase de rutilo.
2. Un material compuesto de núcleo-cubierta según la reivindicación 1, en el que el núcleo de  $\text{TiNbO}_x$ , antes de la colocación de la cubierta de Pt o aleación de Pt, se ha sometido a un procedimiento para reducir la superficie del núcleo de  $\text{TiNbO}_x$ .
3. Un material compuesto de núcleo-cubierta según la reivindicación 2, en el que el procedimiento para reducir la superficie del núcleo de  $\text{TiNbO}_x$  comprende el recocido en vacío ultra alto, a una presión inferior a  $1,33 \times 10^{-7}$  Pa, a una temperatura de 600 a 1000 °C, durante entre 5 minutos y 1 hora.
4. Un material compuesto de núcleo-cubierta según la reivindicación 2, en el que el procedimiento para reducir la superficie del núcleo de  $\text{TiNbO}_x$  comprende el tratamiento en una atmósfera de hidrógeno de  $1,33 \times 10^{-3}$  Pa a  $1,33 \times 10^{-5}$  Pa de  $\text{H}_2$ , a una temperatura de 600 a 1000 °C, durante entre 5 minutos y 1 hora.
5. Un material compuesto de núcleo-cubierta según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la cantidad de Nb en el núcleo de  $\text{TiNbO}_x$  es, como máximo, del 25 en % en base al metal, excluyendo el contenido de oxígeno, preferentemente de al menos el 1 en % y, como máximo, el 15 en % en base al metal, excluyendo el contenido de oxígeno.
6. Un material compuesto de núcleo-cubierta según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el espesor de la cubierta de Pt o aleación de Pt es de como máximo 10 monocapas (ML).
7. Un material compuesto de núcleo-cubierta según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el espesor de la cubierta de Pt o aleación de Pt es de como máximo 5 monocapas (ML).
8. Un material compuesto de núcleo-cubierta según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el núcleo es una nanopartícula de  $\text{TiO}_2$  dopado con Nb que tiene un diámetro de partícula de como máximo 50 nm.
9. Procedimiento de preparación de un material compuesto de núcleo-cubierta según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende las etapas de:
  - (1) preparación de un núcleo de  $\text{TiNbO}_x$  en forma de una nanopartícula;
  - (2) reducción química de la superficie del núcleo de  $\text{TiNbO}_x$ ;
  - (3) depósito de una capa homogénea de platino o aleación de platino sobre la superficie reducida del núcleo de  $\text{TiNbO}_x$  obtenido en la etapa (2),
 en el que el núcleo de  $\text{TiNbO}_x$  se prepara en la fase de rutilo.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el procedimiento para reducir la superficie del núcleo de  $\text{TiNbO}_x$  comprende el recocido en vacío ultra alto, a una presión inferior a  $1,33 \times 10^{-7}$  Pa, a una temperatura de 600 a 1000 °C, durante entre 5 minutos y 1 hora.
11. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el procedimiento para reducir la superficie del núcleo de  $\text{TiNbO}_x$  comprende el tratamiento en una atmósfera de hidrógeno de  $1,33 \times 10^{-3}$  Pa a  $1,33 \times 10^{-5}$  Pa de  $\text{H}_2$ , a una temperatura de 600 a 1000 °C, durante entre 5 minutos y 1 hora.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que la cantidad de Nb en el núcleo de  $\text{TiNbO}_x$  es, como máximo, del 25 en % en base al metal, excluyendo el contenido de oxígeno.

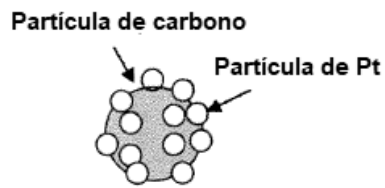


Fig. 1

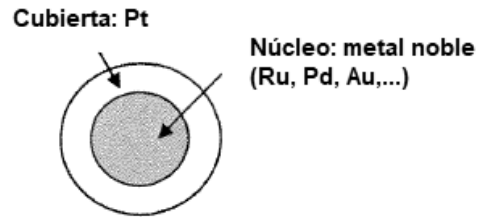


Fig. 2

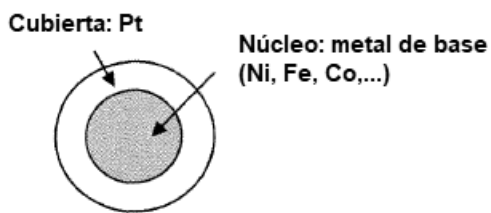


Fig. 3

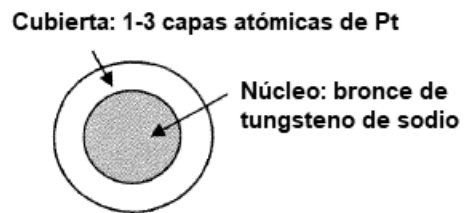


Fig. 4

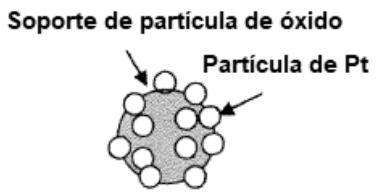


Fig. 5

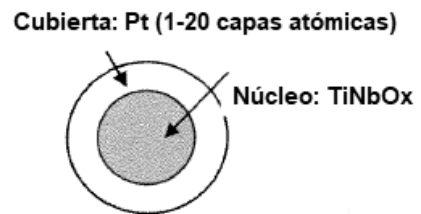


Fig. 6

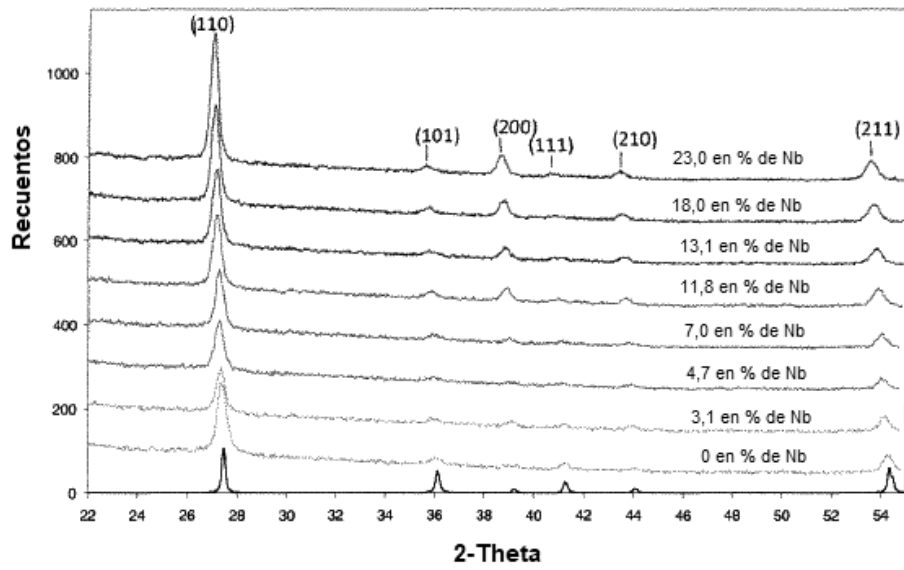


Fig. 7

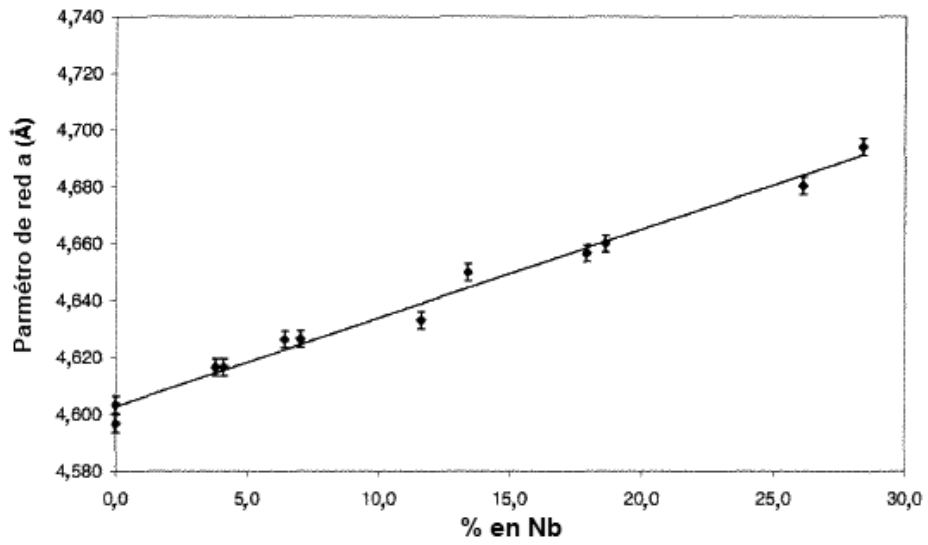


Fig. 8

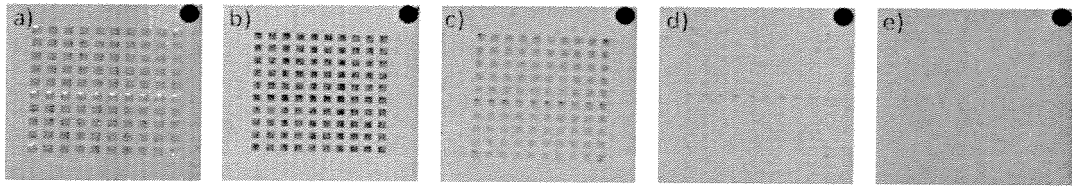


Fig. 9

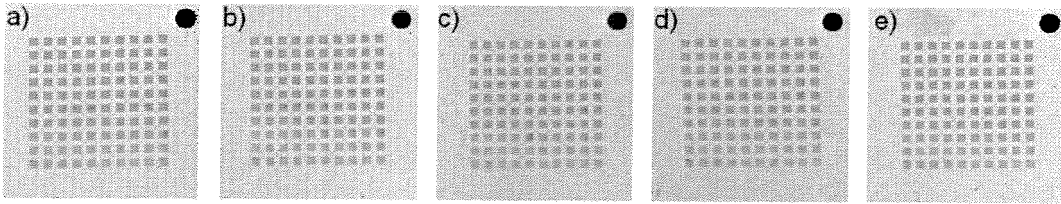


Fig. 10

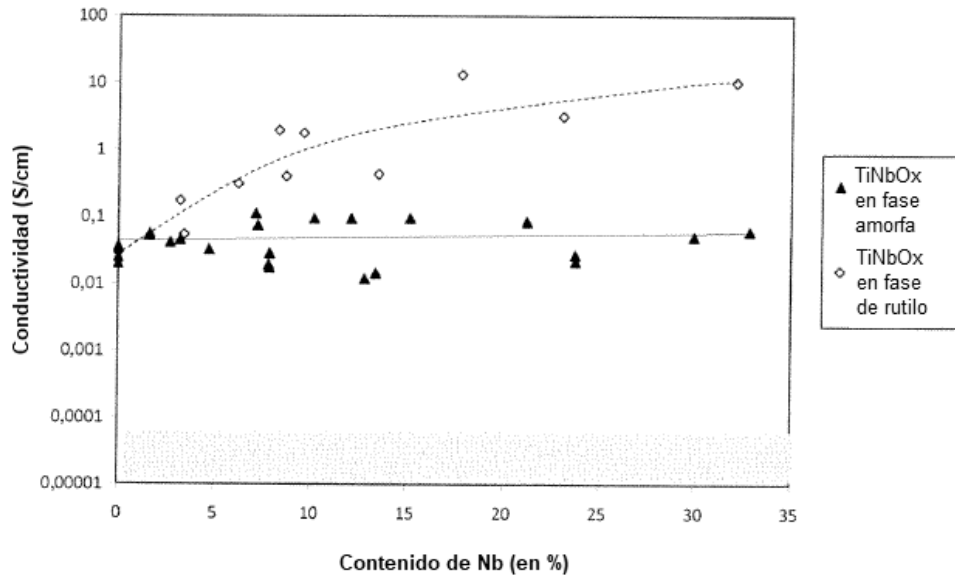


Fig. 11

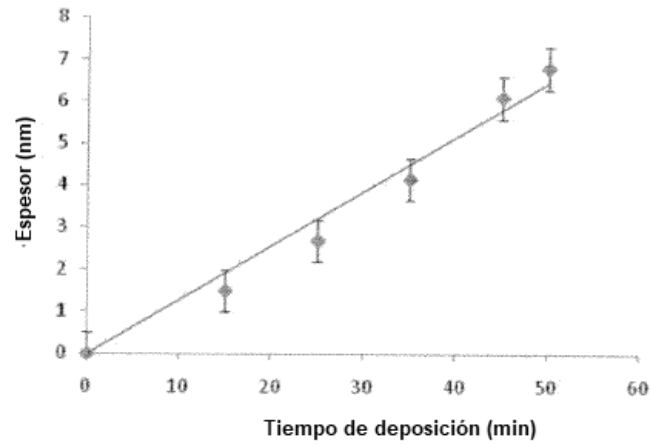


Fig. 12

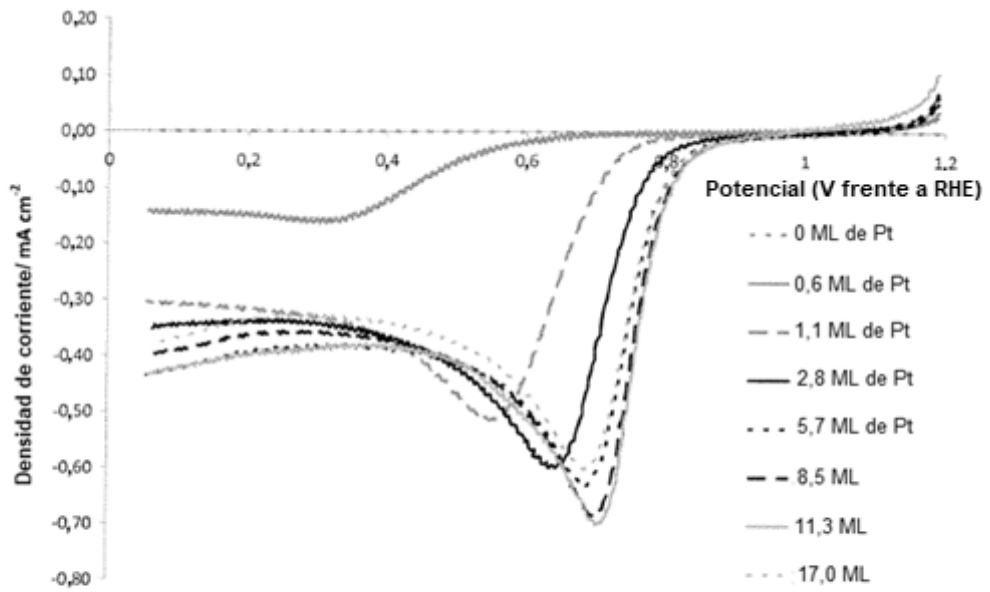


Fig. 13

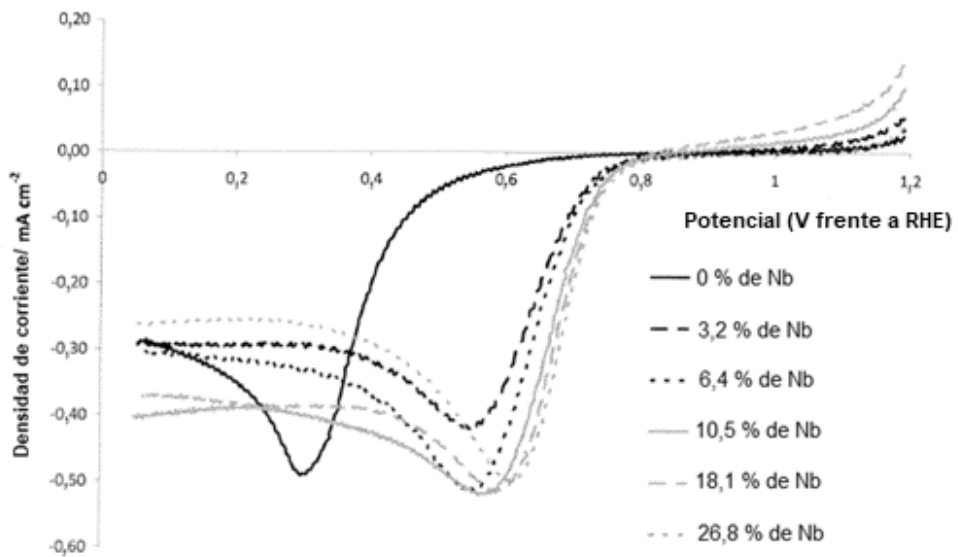


Fig. 14

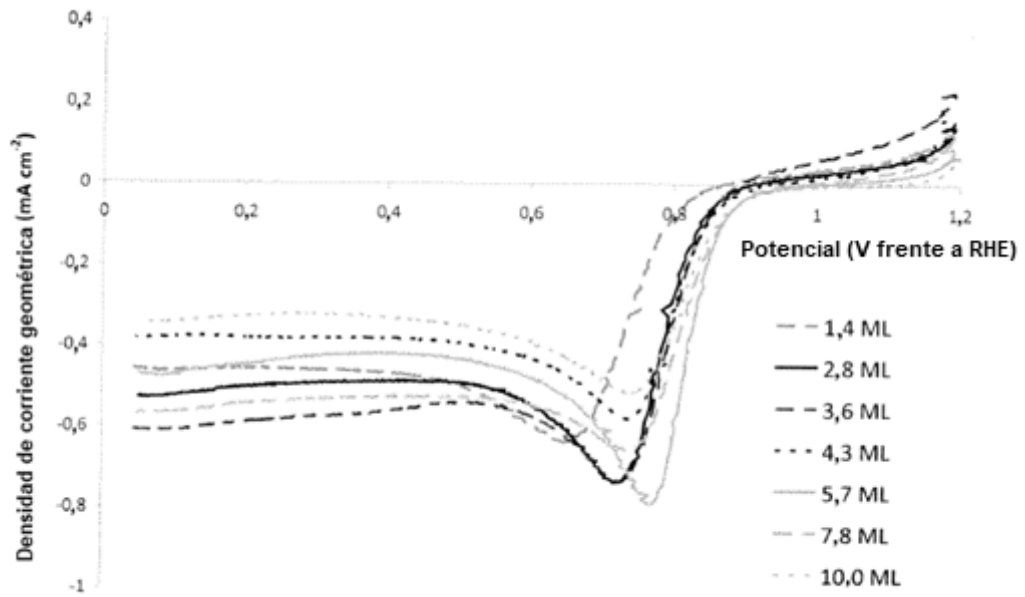


Fig. 15

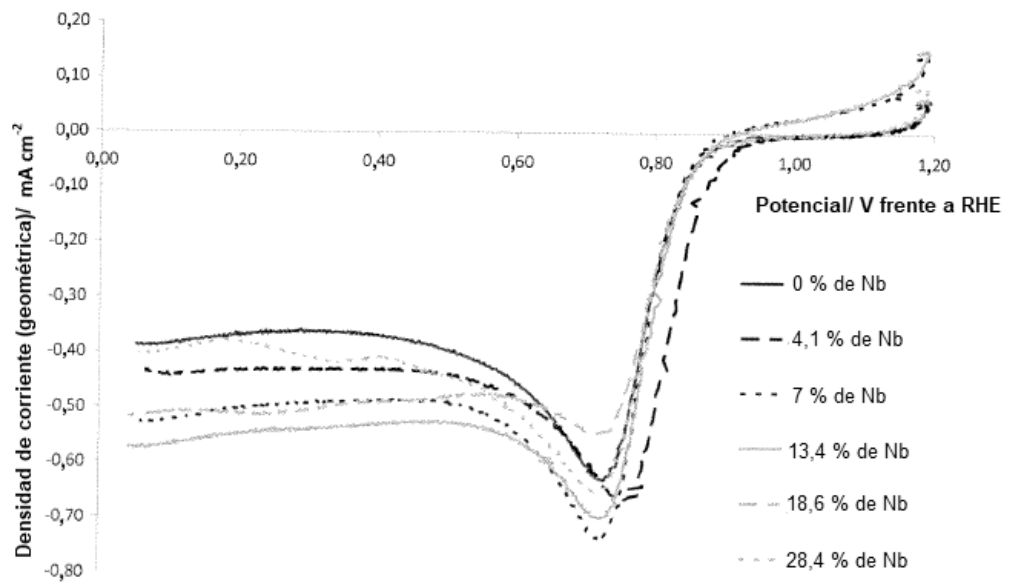


Fig. 16



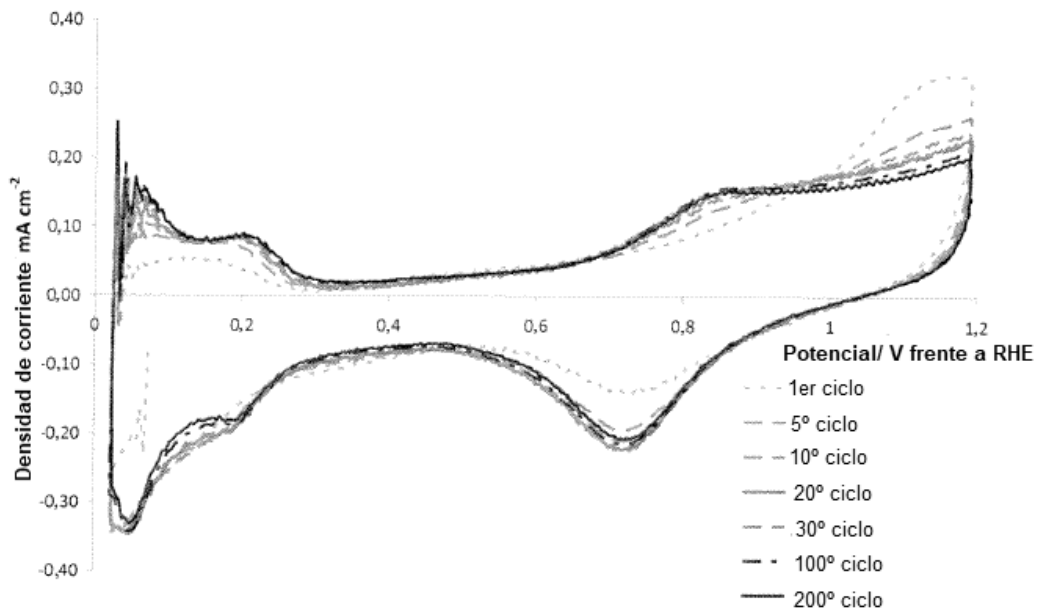


Fig.17

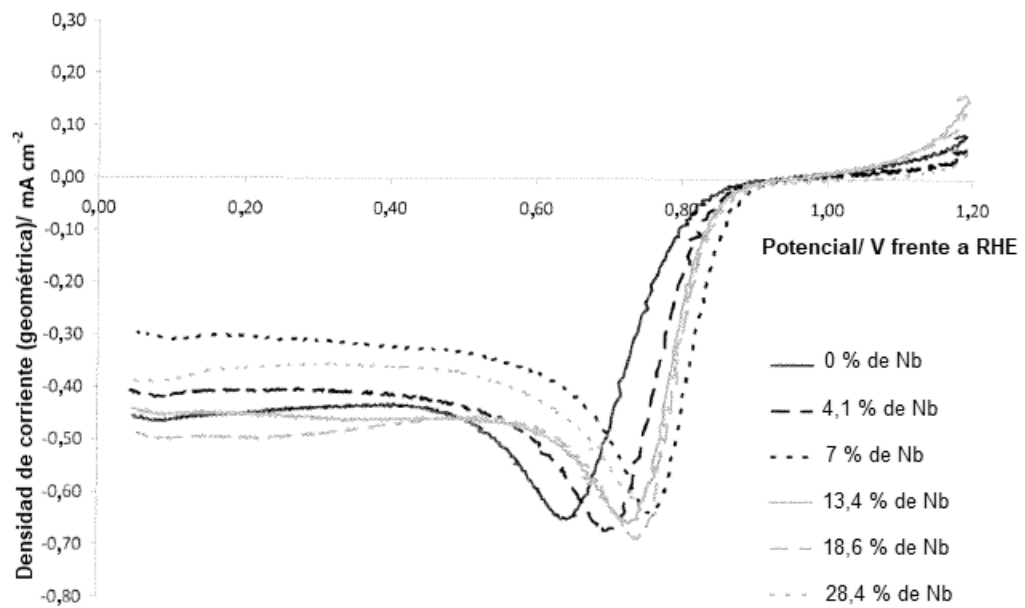


Fig.18

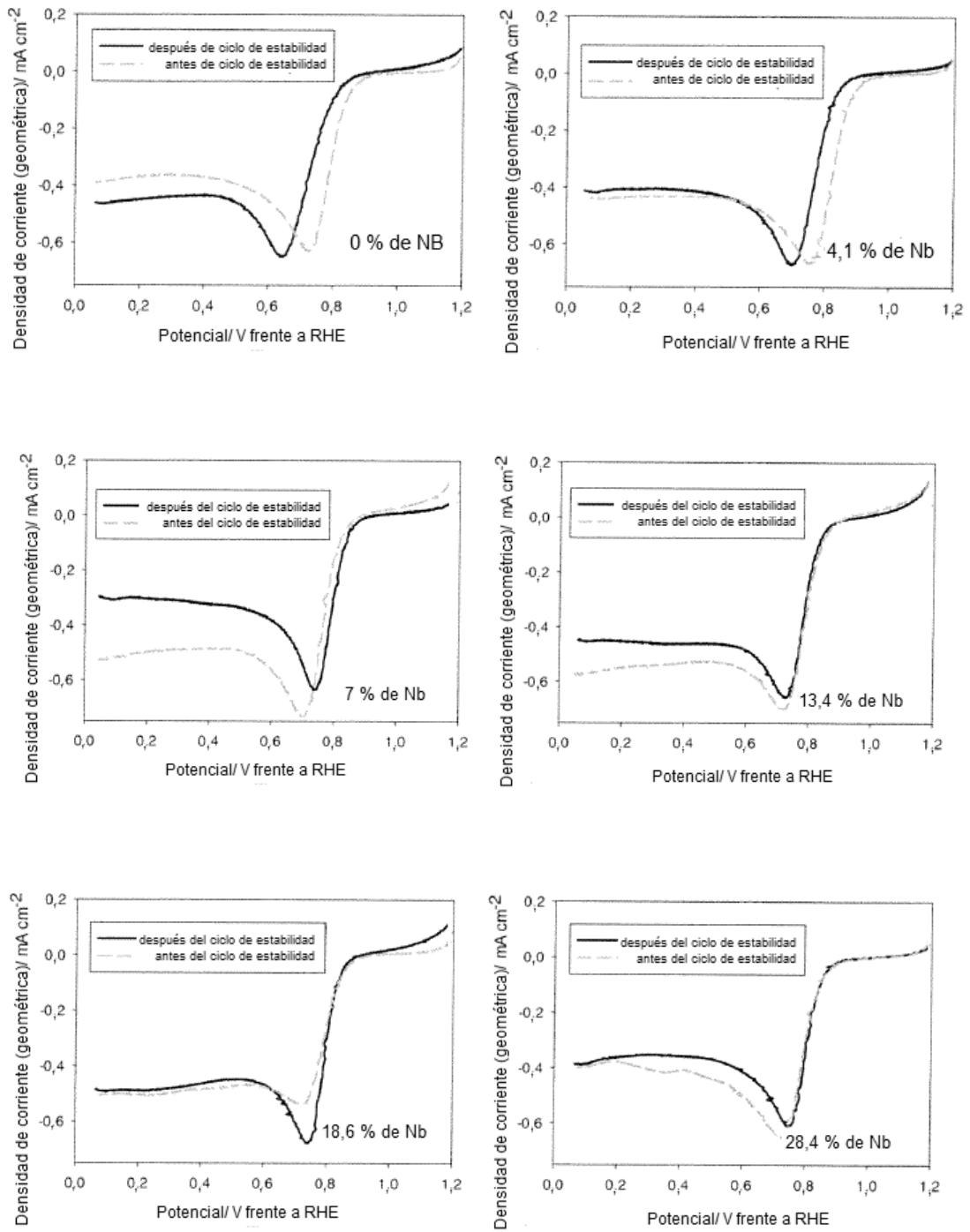


Fig. 19

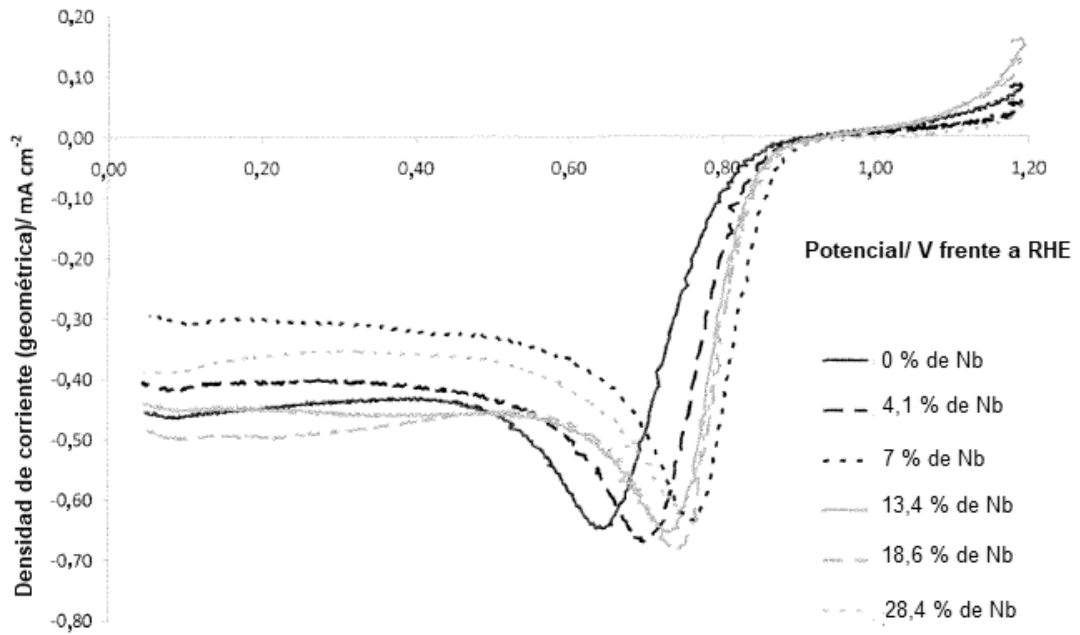


Fig. 20

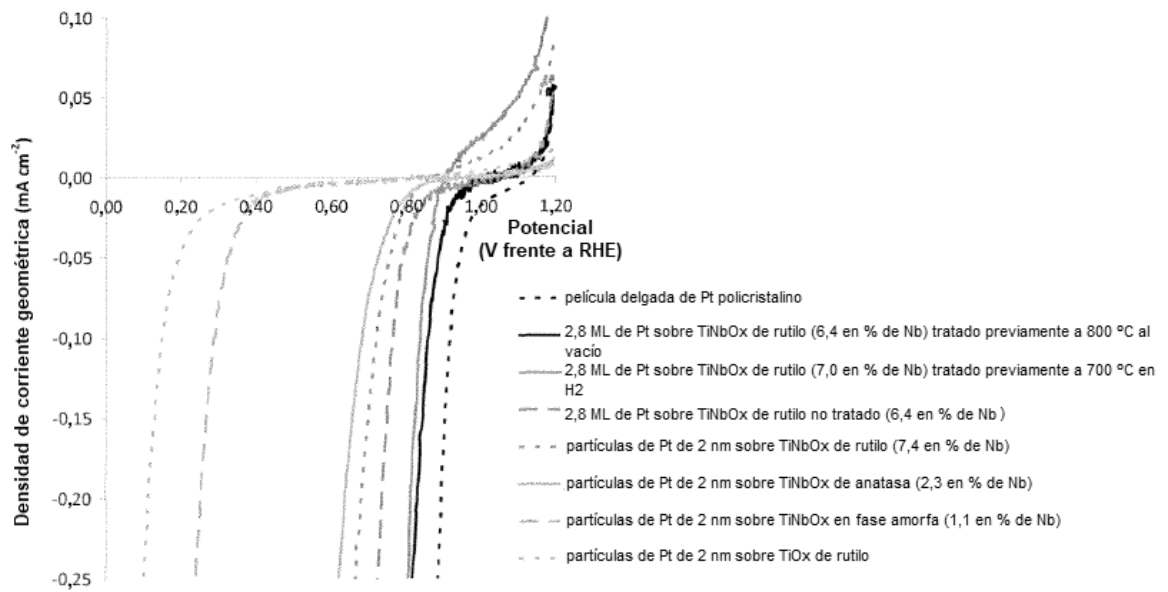


Fig. 21

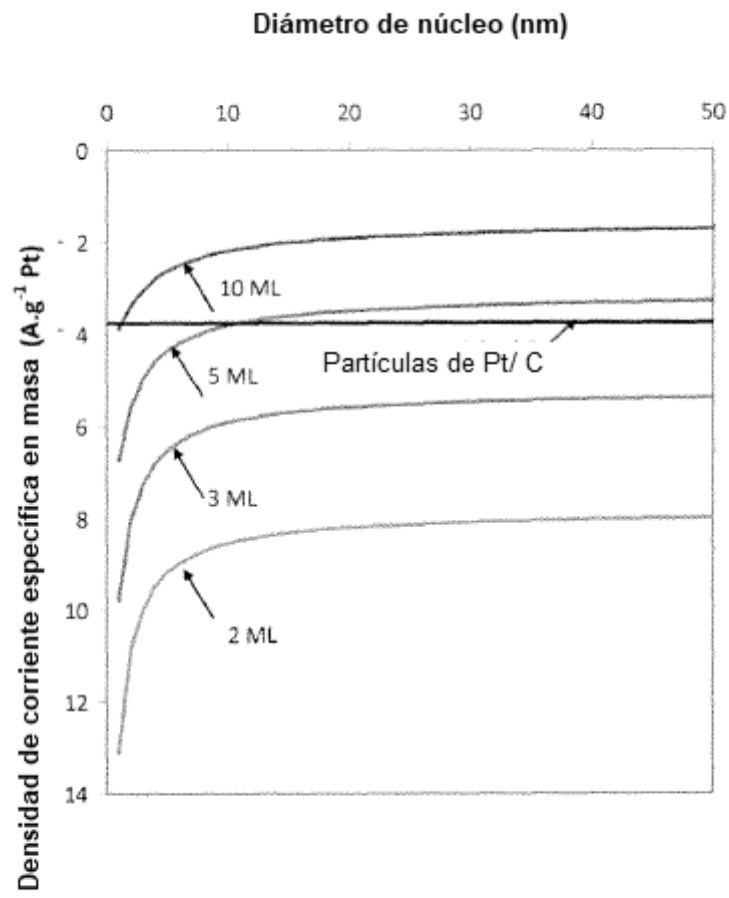


Fig. 22