

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 604**

51 Int. Cl.:

H01M 8/1004 (2006.01)

H01M 8/1011 (2006.01)

H01M 4/92 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.04.2007 PCT/IT2007/000278**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.10.2007 WO07119260**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2007 E 07736782 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 2064765**

54 Título: **Electrocatalizadores a base de nitruros de carbono mono/plurimetálicos para células de combustible de membrana de electrolito de polímero alimentadas con hidrógeno (PEMFC) y metanol (DMFC) y para electrogeneradores de hidrógeno**

30 Prioridad:
18.04.2006 IT PD20060141

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.03.2020

73 Titular/es:
**BRETON S.P.A. (100.0%)
Via Garibaldi, 27
31030 Castello di Godego (TV), IT**

72 Inventor/es:
**DI NOTO, VITO;
NEGRO, ENRICO;
LAVINA, SANDRA y
PACE, GIUSEPPE**

74 Agente/Representante:
CURELL SUÑOL, S.L.P.

Observaciones:

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

ES 2 749 604 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

5 Electrocatalizadores a base de nitruros de carbono mono/plurimetálicos para células de combustible de membrana de electrolito de polímero alimentadas con hidrógeno (PEMFC) y metanol (DMFC) y para electrogeneradores de hidrógeno.

Campo técnico

10 La invención se refiere a los electrocatalizadores anódicos y catódicos que van a utilizarse en células de combustible que funcionan a bajas temperaturas y en electrolizadores de H₂ junto con los métodos utilizados para preparar los materiales que constituyen esos electrocatalizadores.

Técnica anterior

15 Para permitir que una célula de combustible que funciona a baja temperatura produzca una cantidad adecuada de corriente a potenciales aceptables, es necesario lograr una conversión catalítica rápida y eficiente de los reactivos en productos. En el ánodo, el combustible (hidrógeno, metanol, etanol, etc.) se oxida produciendo iones H⁺ y otros productos; en el cátodo, el oxidante (aire u oxígeno) se reduce desarrollando iones O²⁻. Actualmente, los mejores electrocatalizadores utilizados en células de combustible que funcionan a bajas temperaturas se basan en platino, o bien puro o bien soportado sobre grafito. Generalmente, se producen materiales electrocatalíticos a través de una reducción electroquímica de precursores que contienen platino y rutenio sobre nanopulvos de grafito (negro de carbono). El resultado es un polvo negro extremadamente fino caracterizado por una gran área de superficie y que presenta granos de grafito cubiertos por platino metálico. Los electrocatalizadores catódicos muestran concentraciones de platino iguales al 10-20% en peso, mientras que los electrocatalizadores anódicos asimismo pueden presentar rutenio, necesario para limitar los efectos de envenenamiento en los sitios activos provocados por monóxido de carbono y otros agentes de envenenamiento tales como haluros, aminas, amidas producidos por o bien reacciones parásitas tales como la oxidación del combustible o bien presentes en los reactivos en cantidades traza. Uno de los principales límites para la utilización a gran escala de este tipo de materiales es su alto coste; además, debe señalarse que no todos los metales pueden depositarse sobre soportes a base de grafito por medios electroquímicos.

35 Se informa en la bibliografía científica de que la aleación de un segundo metal no noble con platino puede dar como resultado una mejora de la actividad electrocatalítica del sistema. El segundo metal asimismo podría actuar como protección para los sitios activos frente a contaminantes tales como monóxido de carbono o haluros. Estos contaminantes reducen la actividad de los sitios activos del metal noble que constituye el electrocatalizador. De esta manera, resulta posible obtener materiales que muestren una mayor tolerancia hacia contaminaciones medioambientales, que presenten una vida útil más larga y un menor coste.

40 Un ejemplo de la bibliografía científica sobre la materia anterior es Jose L. Fernandez *et al.*: "Thermodynamic guidelines for the design of bimetallic catalysts for oxygen electroreduction and rapid screening by Scanning Electrochemical Microscopy. M-Co (M: Pd, Ag, Au)", Journal of the American Chemical Society, American Chemical Society, (2005), vol. 127 (1), páginas 357-365. En el documento WO 2007/098432 A2 se describen una variedad de catalizadores de célula de combustible basados en nitruros de metales de transición sobre soportes de carbono.

Divulgación de la invención

50 La invención se da a conocer en las reivindicaciones independientes 1 y 11-13. Las reivindicaciones dependientes describen formas de realización preferidas. Pueden prepararse agrupaciones ("clusters") mono-plurimetálicas soportadas sobre nitruros de carbono o electrocatalizadores de MPM-CN y MPM-CN/óxidos que son el objeto de esta invención según un procedimiento que consiste en tres etapas, que se explican resumidamente a continuación.

55 ETAPA 1. Preparación de un precursor a través de reacciones químicas basadas en las siguientes transiciones: a) sol-gel; b) gel-plástico; c) coagulación y/o floculación y/o precipitación.

ETAPA 2. Proceso de pirólisis llevado a cabo bajo una atmósfera inerte del precursor obtenido en la ETAPA 1. La ETAPA 2 produce el electrocatalizador de MPM-CN o MPM-CN/óxidos.

60 ETAPA 3. Procedimientos para realizar la activación química y/o electroquímica de los electrocatalizadores de MPM-CN o MPM-CN/óxidos obtenidos en la ETAPA 2.

Descripción detallada de la ETAPA 1.

65 Se obtienen precursores tal como se describe a continuación en detalle a través de: a) reacciones de complejación de metales de transición "blandos" con complejos de cianometalato que actúan como ligandos para producir agrupaciones; b) formación de una red tridimensional de las agrupaciones obtenidas con moléculas y

macromoléculas orgánicas adecuadas. Estas últimas son asimismo la fuente principal de los átomos de carbono necesarios para proporcionar una buena conductividad eléctrica al electrocatalizador de MPM-CN o MPM-CN/óxidos. La sustancia orgánica seleccionada debe ser soluble en agua, no debe contener átomos de azufre y debe ser muy rica en átomos de oxígeno. Los ejemplos típicos incluyen polietilenglicol, poli(alcohol vinílico), glicerol, sacarosa, glucosa, fructosa y en general todas las macromoléculas solubles en agua tales como hidratos de carbono.

Una vez que se ha seleccionado el compuesto orgánico más adecuado para la síntesis deseada, se preparan dos disoluciones diferentes, A y B. La primera, disolución A, consiste en un complejo de metal de transición "blando" coordinado por buenos grupos salientes y una alícuota de aglutinante orgánico disuelto en agua. Los ejemplos típicos de complejos de metal de transición "blando" utilizados en la preparación de la disolución A son: HAuCl_4 , H_2IrCl_6 , H_2PtCl_6 , Li_2PdCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$, $(\text{NH}_4)\text{PdCl}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$, KAuCl_4 , $\text{KPt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3$, K_2PdCl_4 , K_2PtCl_4 , K_2PdCl_6 , K_2PtCl_6 , K_2ReCl_6 , K_2RhCl_6 , $\text{K}_2\text{H}_2\text{IrCl}_6$, $\text{K}_2\text{H}_2\text{OsCl}_6$, K_3IrCl_6 , $\text{K}_3\text{H}_3\text{RuCl}_6$, Na_2IrCl_6 , Na_2OsCl_6 , Na_2PdCl_4 , Na_2PtCl_6 , Na_3RhCl_6 , CrCl_3 , IrCl_3 , FeCl_3 , NiCl_2 , OsCl_3 , PdCl_2 , PtCl_2 , PtCl_4 , RhCl_3 , RuCl_3 , ReCl_5 , SnCl_4 , VCl_3 , VCl_4 , WCl_4 , WCl_6 , ZrCl_4 .

La disolución B se obtiene disolviendo en agua una cantidad adecuada de un complejo de cianometalato metálico capaz de actuar como ligando para metales "blandos", junto con una alícuota del mismo compuesto orgánico utilizado en la preparación de la disolución B. Los ejemplos típicos de cianometalatos que pueden utilizarse son: $\text{KAg}(\text{CN})_2$, $\text{KAu}(\text{CN})_2$, $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$, $\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4$, $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$, $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$, $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$, $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_6$, $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$.

Las disoluciones A y B deben mezclarse entre sí y agitarse hasta que sean completamente transparentes.

Se preparan precursores para electrocatalizadores de MPM-CN/óxidos añadiendo la cantidad deseada de materiales cerámicos basados en óxidos con morfologías nanométricas a o bien la disolución A o B o bien ambas. Los ejemplos de materiales cerámicos basados en óxidos con morfologías nanométricas incluyen: Ag_2O , Al_2O_3 , óxidos de arsénico, Au_2O_3 , Bi_2O_3 , CeO_2 , óxidos de cobalto, óxidos de cromo, óxidos de cobre, EuO_2 , óxidos de hierro, Ga_2O_3 , HfO_2 , Ir_2O_3 , La_2O_3 , MnO_2 , óxidos de molibdeno, óxidos de niobio, Nd_2O_3 , NiO , óxidos de osmio, óxidos de plomo, PdO , PrO_2 , óxidos de platino, óxidos de renio, Rh_2O_3 , óxidos de rutenio, óxidos de antimonio, Sc_2O_3 , óxidos de selenio, SiO_2 , SmO , SnO_2 , óxidos de tantalio, TbO_2 , óxidos de telurio, TiO_2 , óxidos de vanadio, óxidos de tungsteno, ZnO , ZrO_2 .

Una vez que la disolución se mezcla bien, el producto resultante debe dejarse reposar a temperatura ambiente. La reacción química se considera completa cuando se observa una de las transiciones mencionadas anteriormente (sol-gel y/o gel/plástico; coagulación y/o floculación y/o precipitación). Puede ser necesario esperar unos cuantos días para que se produzcan estas reacciones.

Si el producto presenta las características de una suspensión, debe eliminar el disolvente en exceso. Este resultado puede lograrse con dos procedimientos diferentes: a) filtración; o b) secando la mezcla de reacción. Este último tratamiento se realiza en un evaporador rotatorio a 60°C hasta que permanece un sólido compacto y homogéneo. El proceso de secado puede durar unos cuantos días.

Descripción detallada de la ETAPA 2.

El precursor obtenido en la ETAPA 1 se somete a un proceso de pirólisis tal como se describe a continuación. En primer lugar el precursor se mantiene bajo vacío dinámico a 10^{-3} bar durante 16-24 horas a $150\text{-}200^\circ\text{C}$, a continuación se lleva el producto a una temperatura superior ($300\text{-}1200^\circ\text{C}$) durante no más de dos horas. Por último, se realiza un proceso de pirólisis adicional bajo un vacío dinámico (10^{-3} bar) a alta temperatura ($400\text{-}1200^\circ\text{C}$), que dura entre una y seis horas.

Descripción detallada de la ETAPA 3.

El electrocatalizador de MPM-CN o MPM-CN/óxidos obtenido tras la ETAPA 2 se tritura finamente, en primer lugar en un mortero y a continuación en un molino de bolas y posteriormente se lava repetidamente con agua para eliminar haluros y otros productos de reacción solubles.

El electrocatalizador de MPM-CN o MPM-CN/óxidos lavado se activa a través de tres lavados en peróxido de hidrógeno, al 10% en vol., y finalmente se seca y se tritura adicionalmente con un molino de bolas.

La reacción entre el cloruro del metal de transición y el cianometalato cuando está presente el aglutinante orgánico da como resultado un precursor compacto y homogéneo donde la cantidad deseada de centros metálicos se distribuye uniformemente (ETAPA 1). El proceso de pirólisis llevado a cabo a vacío elimina los átomos de oxígeno e hidrógeno del aglutinante orgánico del material; además, proporciona la energía necesaria para activar la nucleación y el crecimiento de las agrupaciones a base de nitruro de carbono del electrocatalizador de MPM-CN o MPM-CN/óxidos (ETAPA 2). Las agrupaciones son de tamaño nanométrico y presentan la composición química

programada. Los materiales cerámicos basados en óxidos con morfologías nanométricas, si están presentes, proporcionan una matriz que presenta un área de superficie extremadamente grande donde puede soportarse el material catalítico basado en nitruros de carbono mono-plurimetálicos. El nitruro de carbono que se deriva de la descomposición del aglutinante orgánico garantiza al electrocatalizador de MPM-CN o MPM-CN/óxidos la conductividad eléctrica necesaria para esta operación (ETAPA 2). El objetivo principal del lavado prolongado con agua bidestilada es la eliminación de posibles derivados solubles a base de haluros: si se unen permanentemente sobre los sitios activos, comprometerían la actividad catalítica del electrocatalizador de MPM-CN o MPM-CN/óxidos (ETAPA 3). El tratamiento con peróxido de hidrógeno se realiza para "limpiar" la superficie externa del electrocatalizador de MPM-CN o MPM-CN/óxidos de impurezas que podrían tanto envenenar los sitios catalíticos activos como hacer que el área activa del material sea más pequeña (ETAPA 3).

Las principales características de la invención se resaltan en las siguientes descripciones que deben considerarse, junto con los gráficos adjuntos, información específica referente a ejemplos particulares proporcionados únicamente a título ilustrativo y no limitativo.

Breve descripción de los dibujos

Figura 1. Perfiles de CV-TF-RDE de la actividad de reducción de masa de los electrocatalizadores indicados en el gráfico determinada por voltametría cíclica (CV) utilizando el método de TF-RDE (electrodo de disco rotatorio de película delgada). Asimismo se proporcionan unas mediciones relativas a electrocatalizadores comerciales utilizados como referencias. Las mediciones de CV-TF-RDE se recogen a 100 mV/s, 1 bar de oxígeno puro y a 60°C utilizando como electrolito de soporte una disolución 0.1 M de HClO₄.

Figura 2. Perfiles de CV-TF-RDE de la actividad de reducción de masa de electrocatalizadores de MPM-CN que incluyen nitruros de carbono de platino y níquel obtenidos aplicando diferentes procesos de pirólisis. Las condiciones de las mediciones experimentales son las mismas que las proporcionadas en la figura 1.

Figura 3. Perfiles de CV-TF-RDE de la actividad de reducción de masa de electrocatalizadores de MPM-CN que incluyen nitruros de carbono de platino y cobalto obtenidos aplicando diferentes procesos de pirólisis y del electrocatalizador de MPM-CN/óxido que incluye nitruros de carbono de platino-níquel soportados sobre CeO₂ nanométrico. Las condiciones de las mediciones experimentales son las mismas que las proporcionadas en la figura 1.

Figura 4. Evolución de los voltamogramas cíclicos del electrocatalizador de MPM-CN PtNi600 determinados con mediciones con el método de CV-TF-RDE en atmósfera de nitrógeno puro antes (material inicial) y después de la activación con O₂ (material activado). La curva de diferencias muestra el perfil de CV típico de platino puro. Esta curva permite la determinación del área electroquímicamente activa de los electrocatalizadores propuestos en la presente invención.

Figura 5. Curvas de polarización de los MEA preparados con los materiales PtNi600 y PtFe900, junto con la referencia comercial. Condiciones experimentales: T=87/80/87°C; punto de condensación de H₂ = 87°C; flujo de H₂ 800 seem; punto de condensación de O₂ = 85°C; flujo de O₂ 2000 seem; presión de los reactivos 65 psig.

Datos experimentales

Ejemplo 1

{Electrocatalizador de MPM-CN PtNi600}

Este ejemplo proporciona la descripción detallada de la síntesis de un electrocatalizador de MPM-CN para la reducción catódica de oxígeno basada en platino y níquel.

ETAPA 1

Se disolvieron 4.46 g de sacarosa en 9 ml de agua milli-Q; se dividió la disolución resultante en dos alícuotas, consistiendo la primera en 4 ml, la última en 5 ml. Se disolvieron 832 mg de K₂PtCl₄ en la primera, produciendo una disolución transparente de color rojo profundo que presentaba una concentración de 0.5 M en complejos de PtCl₄²⁻ (disolución A). Se disolvieron 1288 mg de K₂Ni(CN)₄ con un grado de hidratación del 30% en esta última disolución de agua y aglutinante orgánico, produciendo una disolución transparente de color amarillo claro que presentaba una concentración de 0.75 M en complejos de Ni(CN)₄²⁻ (disolución B). Se añadió gota a gota la disolución A en la disolución B; se agitó el producto durante 15 minutos a temperatura ambiente y se permitió que reposara durante tres días. Al final de este periodo de tiempo, en el fondo del recipiente, se encontró que se depositaba un polvo de color gris claro muy fino bajo una disolución de color amarillo muy claro, transparente. Se transfirió la muestra a un tubo de cuarzo donde se prolongó el proceso de secado durante tres días manteniendo el baño de calentamiento a 60°C. El producto final era una suspensión viscosa, de color azul claro, que es el precursor del electrocatalizador de MPMCN.

ETAPA 2

El tubo de cuarzo que contiene el precursor obtenido al final de la ETAPA 1 se conectó a una línea de vacío y se llevó a 10^{-3} bar. El precursor colocado a vacío se sometió a un primer proceso de pirólisis a 180°C durante 24 horas; en esta fase parecía opaco y era de color verde esmeralda. El sólido resultante se pirolizó entonces a 300°C durante dos horas a vacío dinámico y finalmente se dejó reposar. El producto sólido obtenido parecía un polvo negruzco muy áspero. Después de trituirlo finamente en un mortero, se reintrodujo el producto en un tubo de cuarzo, donde se sometió a un proceso de pirólisis adicional a 600°C a vacío dinámico durante dos horas.

ETAPA 3

El electrocatalizador DE MPM-CN obtenido al final de la ETAPA 2 se retiró del tubo, se trituró finamente en un mortero y finalmente se lavó cuatro veces con agua milli-Q para eliminar los subproductos solubles y los iones de cloruro derivados de la reacción química. El electrocatalizador de MPM-CN se secó bajo una lámpara de IR. Al final de cada etapa de lavado, se separaron las aguas madre del electrocatalizador de MPM-CN mediante centrifugación a 3000 rpm durante 15 minutos.

Los polvos de electrocatalizador de MPM-CN resultantes se transfirieron entonces a un vaso de precipitados de vidrio y se trataron con aproximadamente 40 ml de peróxido de hidrógeno, al 10% en vol., tal como se expone a continuación. Se utilizaron aproximadamente 5 ml de peróxido de hidrógeno para cubrir el electrocatalizador de MPM-CN, sobre el cual se observó un desprendimiento significativo de burbujas. Los polvos más finos se suspendieron, y cuando se detuvo el desprendimiento de burbujas, se retiraron utilizando una pipeta Pasteur y se transfirieron a una cápsula de vidrio de Petri colocada debajo de una lámpara de IR para eliminar el agua restante. Mientras tanto, se colocaron 5 ml adicionales de peróxido de hidrógeno en el vaso de precipitados con los polvos de electrocatalizador de MPM-CN restantes que presentaban una granulometría más áspera, para obtener una limpieza más vigorosa del electrocatalizador de MPM-CN y una rotura más eficaz de cada grano. Este proceso se repitió hasta que todo el electrocatalizador de MPM-CN se transfirió a la cápsula de Petri y se secó. Los polvos de electrocatalizador de MPM-CN resultantes se molieron con bolas en un molino de bolas de ágata donde se trituraron durante tres horas.

Ejemplos 2-4{Electrocatalizadores de MPM-CN PtNi400, PtNi500, PtNi700}

Estos ejemplos incluyen los procedimientos de síntesis y caracterización de electrocatalizadores de MPM-CN para la reducción catódica de oxígeno basada en platino y níquel. La preparación de los electrocatalizadores de MPM-CN es exactamente la misma que la descrita en el ejemplo 1, con la única diferencia de que el proceso de pirólisis final de la ETAPA 2, que duraba dos horas, se realizó a 400, 500 y 700°C para los electrocatalizadores de MPM-CN PtNi400, PtNi500 y PtNi700, respectivamente. Los electrocatalizadores de MPM-CN, una vez que se recuperaron del tubo de cuarzo, se trataron, activaron y sometieron a prueba tal como se describió en el ejemplo 1.

Ejemplo 5{Electrocatalizador de MPM-CN/óxidos PtNiCe}

En este ejemplo se describen los procedimientos de síntesis y caracterización de un electrocatalizador de MPM-CN/óxidos para la reducción catódica de oxígeno basada en platino y níquel soportado sobre óxidos con morfologías nanométricas.

ETAPA 1

Se disolvieron 4.46 g de sacarosa en 2 ml de agua produciendo una disolución transparente, viscosa. Después de eso, se disolvieron 415 mg de K_2PtCl_4 bajo agitación en 1 ml de agua, produciendo una solución transparente de color rojo profundo (disolución A); se disolvieron 644 mg de $K_2Ni(CN)_4$ con un grado de hidratación del 30% en 1 ml de agua produciendo una disolución transparente, de color amarillo claro (disolución B). En este momento, se añadió 1 ml de la disolución que contenía el aglutinante orgánico a cada una de la disolución A y disolución B, que se mantuvieron bajo agitación hasta que se obtuvieron disoluciones transparentes. Entonces se añadieron 610 mg de nanopulvos de CeO_2 a la disolución B y se agitó durante 2 horas. Se añadió gota a gota la disolución A a la solución B: se agitó la suspensión resultante durante 16 horas antes de transferirse a un tubo de cuarzo.

ETAPA 2

Se sometió el precursor obtenido al final de la ETAPA 1 al siguiente proceso de pirólisis: 180°C durante 24 horas, seguido por 300°C durante dos horas y por 550°C durante dos horas.

ETAPA 3

5 El electrocatalizador de MPM-CN/óxidos obtenido al final de la ETAPA 2, una vez recuperado del tubo de cuarzo, se trató, activó y se sometió a prueba tal como se describió en el ejemplo 1.

Ejemplos 6-8

10 {Electrocatalizadores de MPM-CN PtCo400, PtCo500, PtCo700}

Estos ejemplos incluyen los procedimientos de síntesis y caracterización de electrocatalizadores de MPM-CN para la reducción catódica de oxígeno basada en platino y cobalto.

ETAPA 1

15 Se disolvieron 4.46 g de sacarosa en 9 ml de agua milli-Q; se dividió la solución resultante en dos alícuotas, consistiendo la primera en 4 ml y la segunda en 5 ml. Se disolvieron 832 mg de K_2PtCl_4 en la primera, produciendo una disolución transparente de color rojo oscuro con una concentración de 0,5 M en complejos de $PtCl_4^{2-}$ (disolución A). Se disolvieron 378 mg de $K_2Pt(CN)_4$, hidratado, en la segunda alícuota que contenía el aglutinante orgánico produciendo una disolución transparente (disolución B), donde se añadieron adicionalmente 955 mg de $K_3Co(CN)_6$. La disolución B resultante era perfectamente transparente y consistía en agua, aglutinante orgánico, complejos de platino y cobalto. Se añadió gota a gota la disolución A a la disolución B, se agitó durante 15 minutos a temperatura ambiente y se dejó reposar durante tres días. Durante este intervalo de tiempo, la disolución resultante permaneció transparente pero cambió su color de rojo a amarillo claro. Se transfirió toda la muestra a un tubo de cuarzo conectado a un evaporador rotatorio y se secó durante seis horas a 60°C. Al final se obtuvo una muestra sólida transparente de color amarillo claro.

ETAPA 2

30 El tubo de cuarzo que contenía el precursor obtenido al final de la ETAPA 1 se conectó posteriormente a una línea de vacío a 10^{-3} bar. Se sometió la muestra a un primer proceso de pirólisis a 180°C durante 24 horas y luego se pirolizó a 400°C durante dos horas a vacío dinámico. El electrocatalizador de MPM-CN resultante parecía un polvo negro muy áspero, se trituró finamente en un mortero y se etiquetó como PtCo400. Los electrocatalizadores de MPM-CN PtCo500 y PtCo700 se prepararon pirolizando alícuotas de PtCo400 a 500°C y 700°C durante dos horas, respectivamente.

ETAPA 3

40 Todos los electrocatalizadores DE MPM-CN resultantes obtenidos al final de la ETAPA 2 se trataron, activaron y sometieron a prueba finalmente tal como se describió en el ejemplo 1.

Ejemplo 9

45 {Electrocatalizador de MPM-CN PtFe900}

Este ejemplo describe el procedimiento de síntesis de un electrocatalizador de MPM-CN para la reducción catódica de oxígeno basada en platino y hierro.

ETAPA 1

50 Se disolvieron 4.46 g de sacarosa en 9 ml de agua milli-Q. Se dividió la disolución en dos alícuotas, consistiendo la primera en 4 ml y la última en 5 ml. Se disolvió 1 g de H_2PtCl_6 en la primera alícuota, produciendo una disolución amarillenta (disolución A). Se disolvieron 1260 mg de $K_3Fe(CN)_6$ en la última alícuota, produciendo una disolución amarilla (disolución B). Se añadió gota a gota la disolución A en la segunda y se dejó reposar durante unos cuantos minutos. Casi instantáneamente, se obtuvo un gel verdoso. Se transfirió entonces el gel a un tubo de cuarzo y se conectó a una línea de vacío tal como se describió en el ejemplo 1.

ETAPA 2

60 El precursor obtenido al final de la ETAPA 1 se sometió al siguiente proceso de pirólisis, manteniendo siempre el vacío dinámico: a) 16 horas a 200°C; b) 1 hora a 900°C; c) 4 horas a 700°C.

ETAPA 3

65 El electrocatalizador de MPM-CN obtenido al final de la ETAPA 2 se recuperó del tubo de cuarzo y se trató, activó y sometió a prueba posteriormente tal como se describió en el ejemplo 1.

EJEMPLO COMPARATIVO

Se sometió a prueba la actividad catalítica del electrocatalizador MPM-CN obtenido tal como se describió en el ejemplo 1 y comparó con la de electrocatalizadores comerciales según el procedimiento descrito a continuación.

Una alícuota pesada del electrocatalizador se llevó a suspensión en una cantidad medida de agua milli-Q mediante sonicación en un baño de ultrasonidos durante aproximadamente una hora. La punta de carbono vítrea de un electrodo giratorio se pulió en espejo con polvo de alúmina, y se transfirió una alícuota conocida de la suspensión encima de la misma con una micropipeta con el objetivo de una carga de platino de aproximadamente 4,7 μg de Pt/cm^2 . Posteriormente, se eliminó el agua de la suspensión colocando la punta bajo una lámpara de IR. La capa de electrocatalizador resultante se unió posteriormente a la punta del electrodo giratorio cubriéndola con una cantidad conocida de una solución obtenida diluyendo 100 veces con agua milli-Q una disolución comercial de Nafion™ al 5% en peso. El objetivo es cubrir el electrocatalizador con una película de Nafion de aproximadamente 150 nm de grosor, para obtener una buena adhesión del electrocatalizador sin introducir barreras de difusión que impidan la alimentación de oxígeno al electrocatalizador durante la medición. Se eliminó el agua de la solución mediante secado bajo una lámpara de IR.

Se colocó el electrodo posteriormente en una disolución electrolítica que consistía en ácido perclórico con una concentración de 0.1 M, mantenida a 60°C. La punta del electrodo giraba siempre a una velocidad fija, 1600 rpm. Se recogieron las mediciones voltamétricas cíclicas en una ventana de potencial de entre 0.05 y 1.15 V frente a NHE, a una velocidad de barrido de 100 mV/s. La activación del electrocatalizador se realizó ciclando el electrodo durante 15 horas a 20 mV/s en atmósfera de nitrógeno. El electrocatalizador se limpió adicionalmente continuando el ciclado durante seis horas en una atmósfera de oxígeno puro, mantenida a la presión de 1 bar.

En presencia de oxígeno, por debajo de 0,9 V, el voltamograma cíclico muestra una depresión hacia corrientes más negativas debido a la reducción del oxígeno en la superficie del sistema electrocatalítico. La corriente neta de reducción de oxígeno en función del potencial se obtuvo restando del voltamograma cíclico obtenido bajo atmósfera de oxígeno puro la medida correspondiente recogida bajo atmósfera de nitrógeno. De esta forma, se obtuvo la actividad de reducción de masa de cada electrocatalizador, expresada en A/g de Pt. La concentración eficaz de platino en cada electrocatalizador se determinó por ICP-AES. En las tablas 1 y 2 se proporcionan los resultados obtenidos para los electrocatalizadores sometidos a prueba. Las abreviaturas EC-10, EC-20 y EC-20/10 se refieren al electrocatalizador comercial producido por ElectroChem Inc. utilizado como electrocatalizador de referencia.

Tabla 1. Composición química de electrocatalizadores de MPM-CN y MPM-CN/óxidos seleccionados para células de combustible de PEFC y DMFC.

Material	Pt (% en peso)	Otros metales (% en peso)
PtNi600	16.9	Ni 9.7 K 2.1
PtNi400	12.6	Ni 8.2 K 5.0
PtNi500	14.5	Ni 8.8 K 4.7
PtNi700	17.0	Ni 9.9 K 2.0
PtNiCe	10.3	Ni 6.0 K2.1 Ce 12.7
PtCo400	9.7	Co 4.3 K4.0
PtCo700	20.6	Co 6.0 K 0.4
PtFe900	17.9	Fe 8.2 K 0.8
EC-10	9.7	Nulo
EC-20	18.4	Nulo
EC-20/10	20.0	Ru 10.0

La curva V^*I obtenida a partir de las curvas voltamétricas cíclicas muestra un máximo, proporcionado en la tabla 2, que proporciona una estimación aproximada de la potencia de reducción máxima que puede extraerse por cada electrocatalizador. La tabla 2 muestra asimismo el potencial al que se ubica este máximo.

Tabla 2. Características electroquímicas de electrocatalizadores de MPM-CN y MPM-CN/óxidos seleccionados para células de combustible de PEFC y DMFC.

Material	Actividad de masa a 0.6 V (A/g de Pt)	Potencia de masa máxima ¹⁾ (W/g de Pt)
PtNi600	466	387 a 0.465 V
PtNi400	323	328 a 0.439 V
PtNi500	331	385 a 0.443 V
PtNi700	109	224 a 0.347 V
PtNiCe	45	50 a 0.323 V
PtCo400	36	161 a 0.310 V
PtCo700	16	58 a 0.255 V

PtFe900	404	398 a 0.444 V
EC-10	500	412 a 0.463 V
EC-20	314	228 a 0.509 V
EC-20/10	411	309 a 0.474 V

¹⁾Valores determinados en el máximo de la curva V*I. V e I se determinan en las curvas de voltametría cíclica

Todos los electrocatalizadores mencionados en las tablas 1 y 2 se sometieron a prueba según el mismo protocolo experimental en las mismas condiciones. Todos los electrodos se prepararon intentando lograr la misma carga de platino; este resultado se logró con un error relativo inferior al 5%. La concentración global de cada electrocatalizador depositado era siempre de entre 25 y 49 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. El último valor es en cualquier caso muy inferior al límite sugerido en la bibliografía científica, establecido igual a 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

A partir de los datos proporcionados en las tablas 1 y 2, puede apreciarse que el electrocatalizador de MPM-CN preparado según el procedimiento explicado resumidamente en el ejemplo 1 muestra rendimientos similares a los del mejor electrocatalizador comercial sometido a prueba, en este caso el EC-10 producido por ElectroChem Inc. Como para el electrocatalizador de MPM-CN preparado según el procedimiento descrito en el ejemplo 9, puede observarse que la actividad de masa a 0.6 V está apenas por debajo de la del segundo mejor electrocatalizador comercial, es decir EC-20/10, mientras que su potencia de masa máxima es mejor que la mostrada por el electrocatalizador de MPM-CN PtNi600 y apenas inferior a la del mejor electrocatalizador comercial sometido a prueba.

Ambos de los electrocatalizadores de MPM-CN mencionados anteriormente se caracterizan por rendimientos muy similares o notablemente mejores en comparación con los de electrocatalizadores comerciales que presentan un % en peso similar de platino, tal como el EC-20 y el EC-20/10 producidos por ElectroChem Inc.

Los electrocatalizadores de MPM-CN de bimetálico basados en platino y níquel muestran grandes actividades de reducción de masa, mientras que todos los demás electrocatalizadores de MPM-CN y MPM-CN/óxidos que no se han citado hasta este momento muestran una actividad electrocatalítica que, incluso si se observa a potenciales inferiores con respecto a electrocatalizadores de referencia comerciales, es no obstante una fracción significativa de la suya.

Los electrocatalizadores de MPM-CN y MPM-CN/óxidos descritos en los diversos ejemplos proporcionados anteriormente asimismo se sometieron a prueba como electrocatalizadores para la oxidación en el ánodo del combustible introducido en la célula. Se observó que al comienzo de la activación con oxígeno puro los picos de oxidación de hidrógeno no podían ubicarse, mientras que al final de este procedimiento de activación se detectaban fácilmente en una atmósfera de nitrógeno. Por tanto, se decidió restar del voltamograma cíclico recogido bajo atmósfera de nitrógeno tras la activación con oxígeno puro los voltamogramas cíclicos del mismo electrocatalizador recogidos antes de este proceso de activación. La diferencia entre los dos voltamogramas como primera aproximación corresponde al voltamograma característico que puede estar asociado con sitios de platino activos, activos en la reacción de oxidación de hidrógeno y metanol. La integración del área de los picos de oxidación permitió la determinación del área de platino de superficie activa en los materiales. La tabla 3 proporciona los valores del área específica activa de los electrocatalizadores obtenidos en referencia a platino metálico puro. Los resultados indican que los electrocatalizadores descritos en esta invención muestran asimismo actividad electrocatalítica para las reacciones anódicas y son candidatos prometedores en comparación con sistemas comerciales para aplicaciones como electrocatalizadores anódicos.

Tabla 3. Área activa específica para la reacción de oxidación de hidrógeno mostrada por electrocatalizadores de MPM-CN seleccionados para células de combustible de PEFC y DMFC.

Material	Área de platino específica (m^2/g de Pt)
PtNi600	23
PtFe900	28
EC-10	53
EC-20	55

El área activa específica hace referencia a la mostrada por platino puro

Se utilizaron electrocatalizadores de MPM-CN PtNi600 y PtFe900 en la preparación de conjuntos de membrana-electrodo (MEA) y se sometieron a prueba como electrocatalizadores de cátodo en una única célula de combustible. La cantidad de electrocatalizador utilizada para preparar los MEA se seleccionó para obtener una carga de Pt igual a aproximadamente 0.4 mg de Pt/ cm^2 de MEA. Asimismo se sometió un MEA comercial producido por ElectroChem, Inc. que presentaba una carga de Pt en el cátodo igual a 1 mg de Pt/ cm^2 de MEA en las mismas condiciones que la referencia. Las curvas de polarización resultantes se muestran en la figura 5.

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de electrocatalizadores anódicos y catódicos realizados en agrupaciones mono- y plurimetálicas soportadas sobre nitruros de carbono que consiste en las tres etapas siguientes: en la primera etapa se prepara un precursor, en la segunda etapa el precursor se somete a un proceso de pirólisis, realizándose dicho proceso de pirólisis en una atmósfera de Ar y/o N₂ inerte o al vacío y en la tercera etapa el producto resultante se activa de una manera química y/o electroquímica, en el que el precursor se prepara a través de reacciones de sol-gel mezclando dos disoluciones A y B distintas, estando realizada la disolución A en o bien agua o bien un disolvente orgánico, un aglutinante orgánico y por uno o más compuestos que contienen un metal de transición coordinado por haluros y estando constituida la disolución B por o bien agua o bien un disolvente orgánico, un aglutinante orgánico y por uno o más cianometalatos.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho haluro se selecciona de entre cloro, bromo y yodo.
3. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que dicho compuesto que contiene un metal de transición coordinado por haluros se selecciona de entre: H₂AuCl₄, H₂IrCl₆, H₂PtCl₆, Li₂PdCl₄, (NH₄)₂IrCl₆, (NH₄)₂OsCl₆, (NH₄)₂PdCl₄, (NH₄)₂PdCl₆, (NH₄)₂PtCl₄, (NH₄)₂PtCl₆, (NH₄)₃RhCl₆, (NH₄)₂RuCl₆, KAuCl₄, KPt(NH₃)Cl₃, K₂PdCl₄, K₂PtCl₄, K₂PdCl₆, K₂PtCl₆, K₂ReCl₆, K₂RhCl₆, K₂H₂IrCl₆, K₂H₂OsCl₆, K₃IrCl₆, K₃H₃RuCl₆, Na₂IrCl₆, Na₂OsCl₆, Na₂PdCl₄, Na₂PtCl₆, Na₃RhCl₆, CrCl₃, IrCl₃, FeCl₃, NiCl₂, OsCl₃, PdCl₂, PtCl₂, PtCl₄, RhCl₃, RuCl₃, ReCl₅, SnCl₄, VCl₃, VCl₄, WCl₄, WCl₆ y ZrCl₄.
4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que dicho cianometalato se selecciona de entre: KAg(CN)₂, KAu(CN)₂, K₂Ni(CN)₄, K₂Pd(CN)₄, K₂Pt(CN)₄, K₃Co(CN)₆, K₃Cr(CN)₆, K₃Fe(CN)₆, K₃Mn(CN)₆, K₂Pt(CN)₆ y K₄Ru(CN)₆.
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que dicho electrocatalizador se soporta sobre uno o más óxidos.
6. Método según la reivindicación 5, caracterizado por que dicho óxido se selecciona de entre: Ag₂O, Al₂O₃, óxidos de arsénico, Au₂O₃, Bi₂O₃, CeO₂, óxidos de cobalto, óxidos de cromo, óxidos de cobre, EuO₂, óxidos de hierro, Ga₂O₃, HfO₂, Ir₂O₃, La₂O₃, MnO₂, óxidos de molibdeno, óxidos de niobio, Nd₂O₃, NiO, óxidos de osmio, óxidos de plomo, PdO, PrO₂, óxidos de platino, óxidos de renio, Rh₂O₃, óxidos de rutenio, óxidos de antimonio, Sc₂O₃, óxidos de selenio, SiO₂, SmO₅, SnO₂, óxidos de tantalio, TbO₂, óxidos de telurio, TiO₂, óxidos de vanadio, óxidos de tungsteno, ZnO y ZrO₂.
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que dicho aglutinante orgánico es cualquier molécula, macromolécula o sistema macromolecular que presenta en su estructura unos grupos funcionales seleccionados de entre hidroxilo, amino, amida, éster, fosfina y nitrilo.
8. Método según la reivindicación 7, caracterizado por que dicha/o molécula, macromolécula o sistema macromolecular que presenta en su estructura unos grupos funcionales hidroxilo se selecciona de entre: azúcares, alcoholes, polialcoholes, poliésteres, poliéteres, amidas, poliamidas, poliacrilatos y poliimidas.
9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que aplicar a los precursores un proceso de pirólisis consiste en por lo menos dos etapas, ejecutándose la primera etapa a una temperatura comprendida entre 300 y 400°C y ejecutándose la segunda etapa a una temperatura comprendida entre 400 y 900°C.
10. Método según la reivindicación 9, caracterizado por que comprende unos tratamientos térmicos adicionales a unas temperaturas inferiores a 400°C y/o superiores a 500°C, en el que dichos tratamientos térmicos adicionales se realizan en una atmósfera de Ar y/o N₂ inerte, o al vacío.
11. Electrocatalizador anódico o catódico obtenible a partir del método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
12. Utilización de un electrocatalizador anódico según la reivindicación 11 para la oxidación de combustible.
13. Utilización de un electrocatalizador catódico según la reivindicación 11 para la reducción de oxígeno.

Fig. 1.

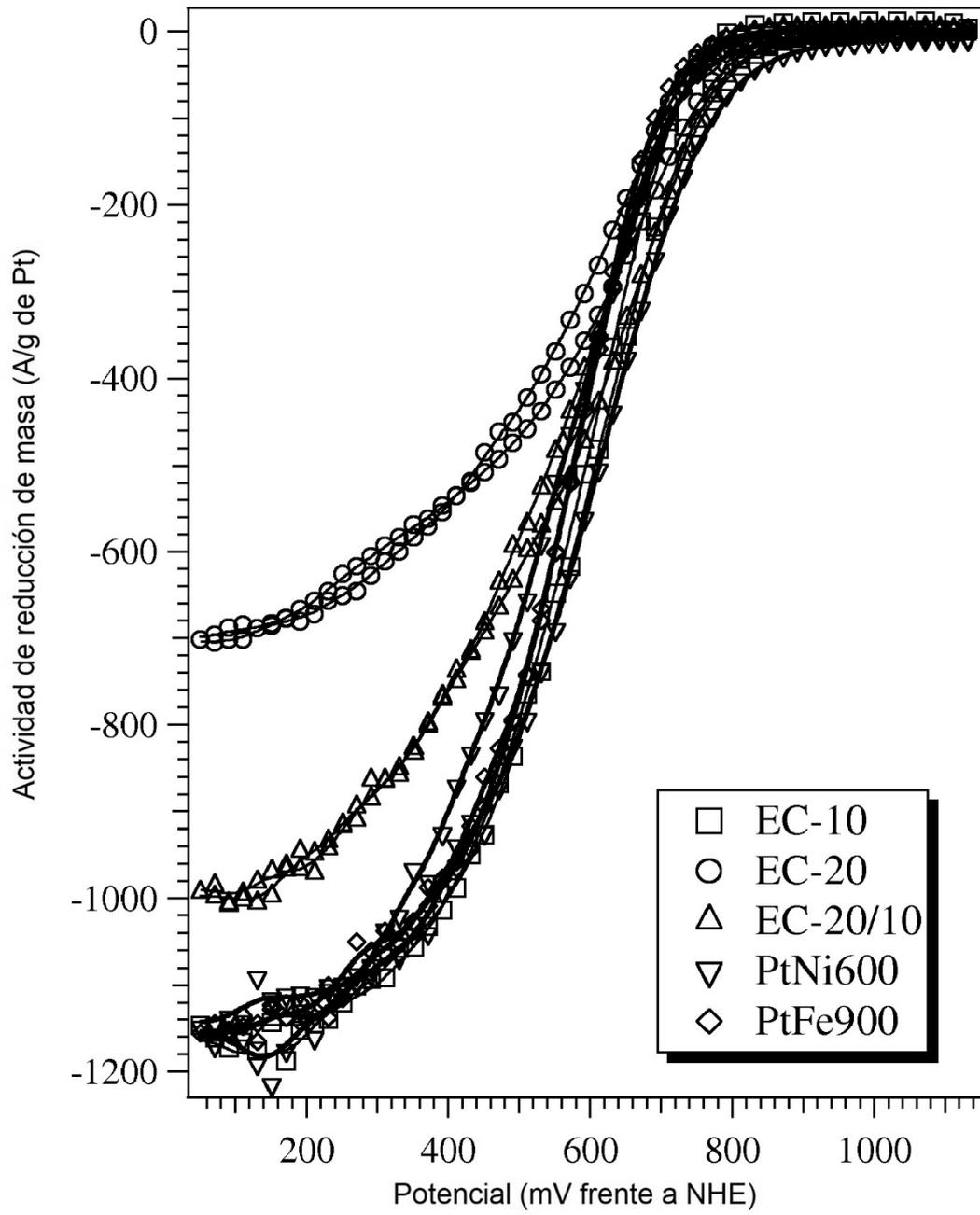


Fig. 2.

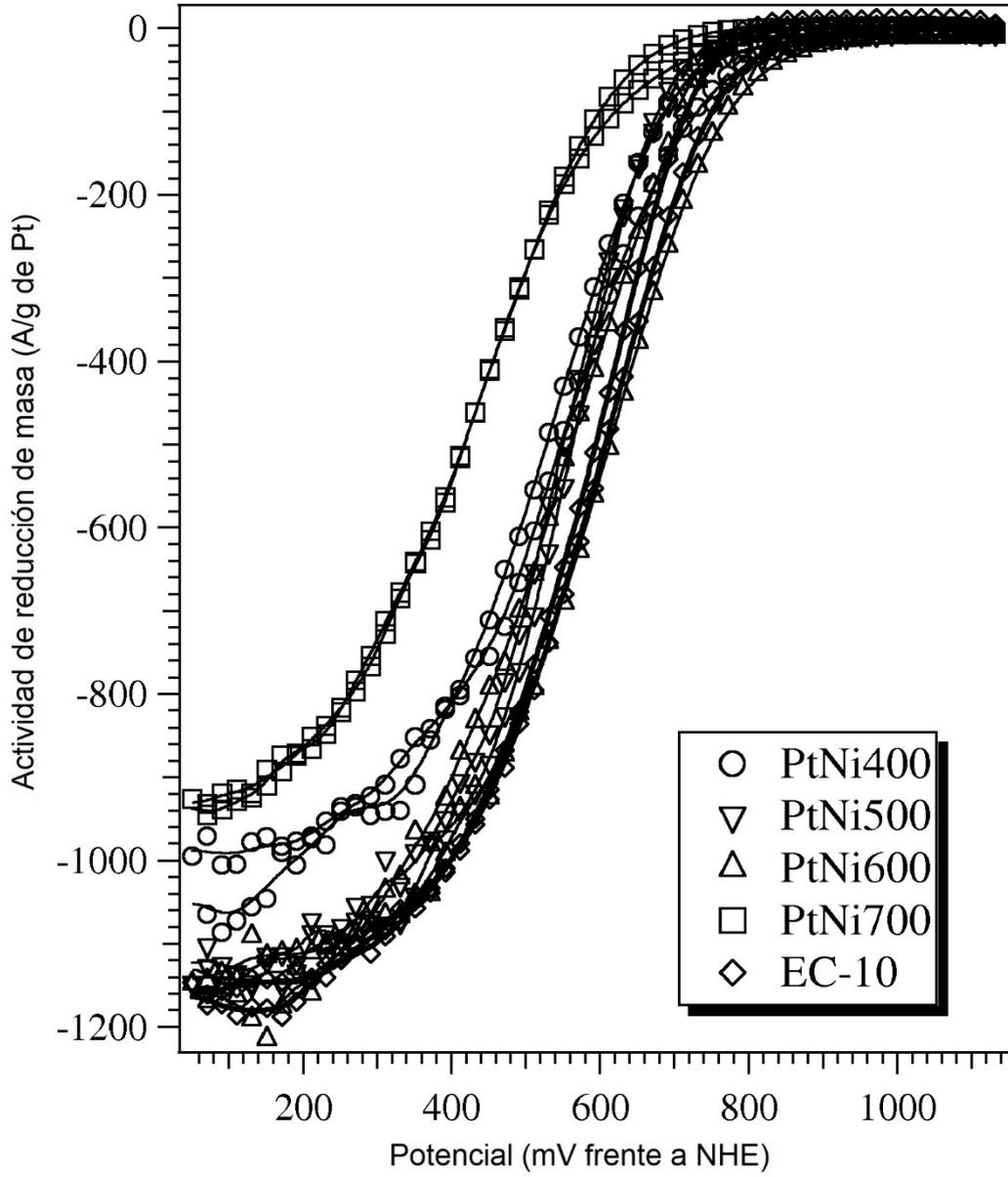


Fig. 3.

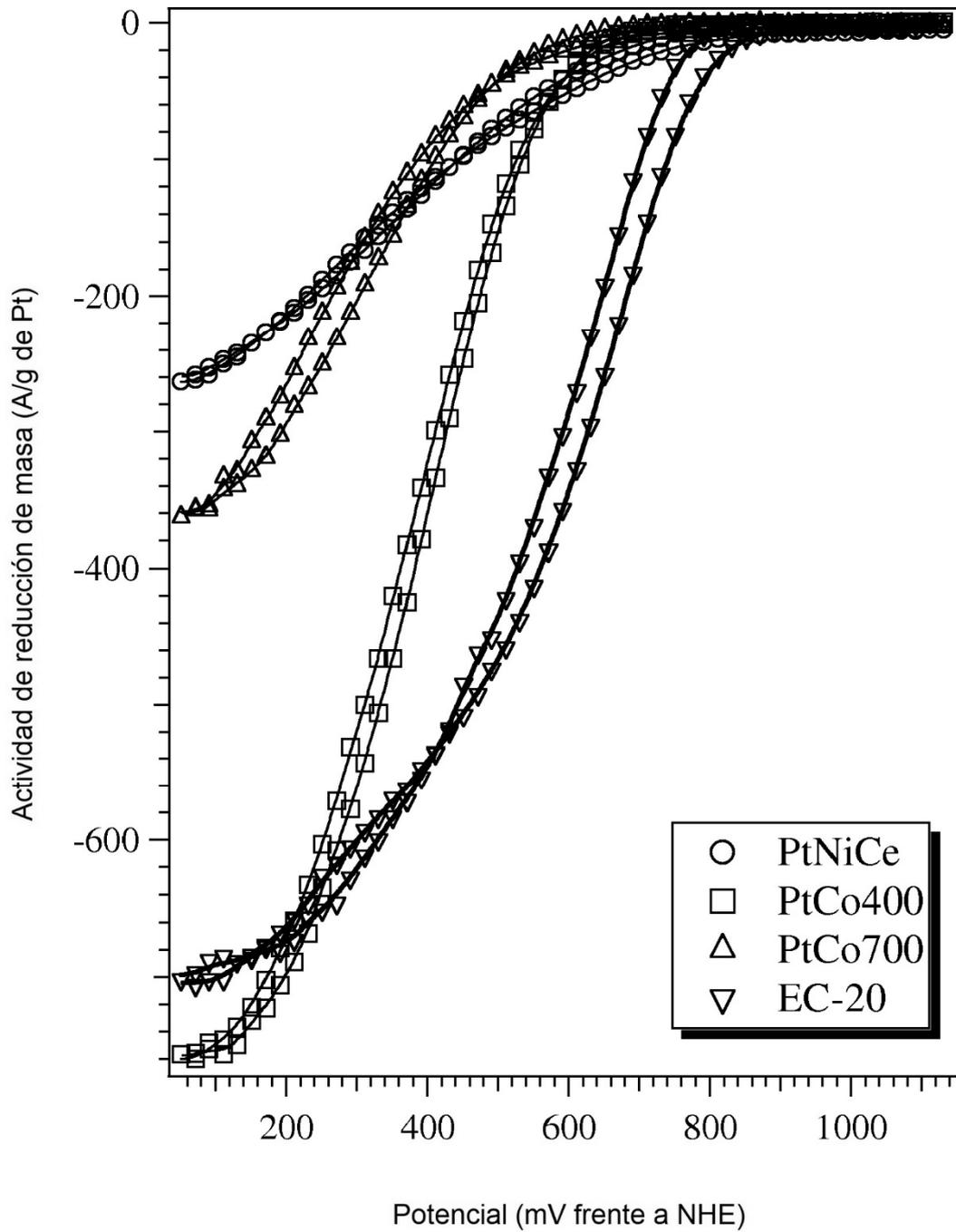


Fig. 4

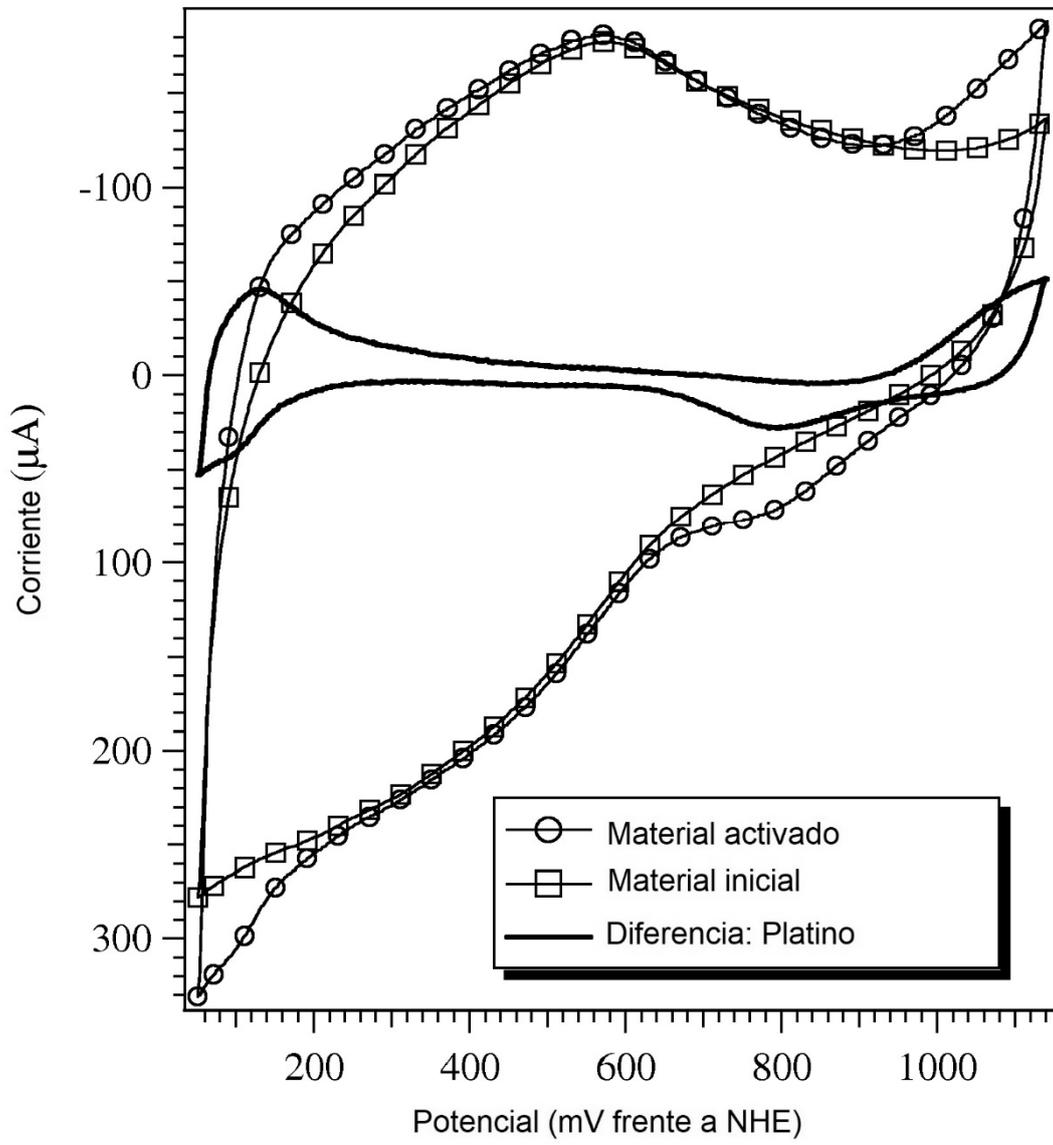


Fig. 5

