

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 968 702**

51 Int. Cl.:

C01G 55/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.06.2018 PCT/FR2018/051302**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.12.2018 WO18224771**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2018 E 18737659 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2023 EP 3634911**

54 Título: **Materiales porosos en forma de microesferas a base de iridio y/u óxido de iridio, su procedimiento de preparación y sus usos**

30 Prioridad:

06.06.2017 FR 1755006

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

13.05.2024

73 Titular/es:

**SORBONNE UNIVERSITÉ (33.3%)
21 rue de l'Ecole de Médecine
75006 Paris 6, FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (33.3%) y
UNIVERSITÉ PARIS CITÉ (33.3%)**

72 Inventor/es:

**FAUSTINI, MARCO;
BOISSIERE, CÉDRIC;
PERON, JENNIFER;
TARD, CÉDRIC;
GIRAUD, MARION y
JONES, DEBORAH**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 968 702 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

Materiales porosos en forma de microesferas a base de iridio y/u óxido de iridio, su procedimiento de preparación y sus usos

5 La invención se refiere a un material poroso en forma de microesferas a base de iridio y/o de óxido de iridio, a su procedimiento de preparación, a su uso como catalizador anódico en un electrolizador de agua a base de un electrolito polimérico sólido, también denominado electrolizador de agua PEM (con PEM que significa en inglés "Proton Exchange Membrane" o "Polymer Electrolyte Membrane) o para la fabricación de diodos electroluminiscentes para diversos dispositivos electrónicos o para automóviles, y un electrolizador de agua PEM que comprende tal material como catalizador anódico.

10 La invención se aplica típicamente, pero no exclusivamente, a la producción de hidrógeno a partir de recursos renovables y, en particular, a materiales a base de iridio y/u óxido de iridio utilizados como catalizadores para producir hidrógeno.

15 El gas dihidrógeno H₂, más comúnmente denominado "hidrógeno", puede utilizarse en diversas aplicaciones debido a su alto potencial energético. Al no existir de forma natural, debe fabricarse a partir de una fuente de energía primaria y después transportarse, almacenarse y distribuirse hacia el usuario.

20 El hidrógeno como fuente de energía se puede convertir en electricidad, calor o fuerza motriz según el uso final. El hidrógeno puede utilizarse en particular para alimentar pilas de combustible que constituyen entonces convertidores electroquímicos que producen electricidad y calor por oxidación de un combustible gaseoso que es el hidrógeno y por reducción de oxígeno. Las pilas de combustible alimentadas por hidrógeno se pueden utilizar en sistemas estacionarios en los ámbitos de la vivienda, de la industria y de las redes y en sistemas móviles en el ámbito del transporte y dispositivos portátiles (teléfonos, ordenadores). El uso del hidrógeno como principal vector energético y combustible podría contribuir, por un lado, a reducir la dependencia global de los combustibles fósiles y, por otro lado, a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (CH₄, CO₂) y de la contaminación atmosférica (CO, NO_x).

25 Hoy en día, el hidrógeno se produce principalmente reformando gases naturales o hidrocarburos tales como propano, gasolina, diésel, metanol o etanol; o por gasificación de residuos de petróleo o de carbón. El inconveniente de estos procedimientos es que involucran recursos fósiles y generalmente producen hidrógeno que tiene baja pureza (por ejemplo, presencia de monóxido de carbono, dióxido de carbono, compuestos de azufre u otras impurezas gaseosas).

30 Con el fin de responder a las constantes necesidades industriales en términos de nuevas tecnologías y limitaciones medioambientales y económicas, se manifestó entonces un interés creciente en la conversión electroquímica del agua en hidrógeno y oxígeno mediante electrólisis del agua, siendo este método de producción limpio y proporcionando hidrógeno de alta pureza. El primer electrolizador de agua basado en un electrolito de polímero sólido o electrolizador de agua PEM surgió en la década de 1960 y fue desarrollado por General Electric. Constituye uno de los dispositivos más prometedores debido a las altas densidades de corriente alcanzadas (es decir, del orden de 2 A/cm² o más). Un electrolizador de agua PEM generalmente comprende dos electrodos (ánodo y cátodo) conectados a un generador de corriente continua y separados por un electrolito (medio conductor iónico) que consiste en una membrana polimérica de intercambio de protones que también es un aislante electrónico poco permeable a los gases. Los catalizadores depositados sobre los electrodos favorecen las reacciones. En particular, los catalizadores utilizados en los electrolizadores PEM deben resistir el entorno ácido causado por el uso de una membrana polimérica de intercambio de protones (por ejemplo, la membrana Nafion[®] es el más comúnmente utilizada), pero también a altos potenciales, sobre todo durante el funcionamiento a alta densidad de corriente. Ahora bien, sólo los metales nobles (por ejemplo Pt, Ru, Ir), por lo tanto raros y caros, pueden resistir las condiciones antes mencionadas. Por otro lado, el ánodo es el lugar de la reacción de oxidación del agua en oxígeno. La sobretensión anódica es la principal causa de irreversibilidad en un electrolizador de agua PEM. Por lo tanto, es importante que el catalizador situado en el ánodo permita reducir estas sobretensiones para reducir la energía necesaria para la electrólisis. Así, algunas investigaciones se han centrado en proporcionar nuevos catalizadores en el ánodo que tienen un coste de producción reducido (debido a su procedimiento de producción y/o a la carga metálicos nobles en el ánodo), y garantizar al mismo tiempo buenos rendimientos catalíticos en términos de vida útil y/o de estabilidad, y/o de actividad catalítica "propriadamente dicha". Los catalizadores a base de óxido de iridio aparecen como catalizadores de elección que combinan actividad y estabilidad.

35 La síntesis de IrO₂ generalmente requiere dos etapas: durante una primera etapa, se prepara el iridio amorfo en forma de óxido, de hidróxido o metálico, después, durante una segunda etapa, el iridio obtenido se calienta en particular a 500°C de manera a permitir la oxidación completa y la cristalización del IrO₂. Las nanopartículas de iridio ya se han preparado mediante diversos procedimientos como el procedimiento térmico de Adams, la ruta de los polioles, la síntesis de Pechini, el método sol-gel o el método hidrolítico. La mayoría de las síntesis propuestas actualmente conducen generalmente a partículas aglomeradas, lo que no permite el uso de todo el material activo, induciendo altas cargas de catalizador de hasta 3 mg/cm² a nivel del ánodo. El procedimiento de Adams genera partículas con morfología irregular, bajos rendimientos y produce gases tóxicos de óxido nítrico, lo que induce al uso de dispositivos específicos para implementar dicho procedimiento. Otros métodos conducen a películas porosas para mejorar los

rendimientos en un electrolizador. Sin embargo, las técnicas de deposición utilizadas (por ejemplo, pulverización catódica) no permiten preparar capas de catalizador que pueden usarse en electrolizadores.

5 Por otro lado, la solicitud de patente JP2014/073467 a descrito la preparación de un material mesoporoso que consiste en óxido de iridio que comprende la preparación de una disolución que comprende un cloruro de iridio, agua, eventualmente una base, y un agente de expansión de tipo poliéter (por ejemplo, poliéter comercializado con la referencia Pluronic® F-127), la evaporación de al menos parte del agua de la disolución, y una etapa de calcinación a una temperatura que varía de aproximadamente 300 a 530°C. El óxido de iridio se utiliza como catalizador anódico en un electrolizador. Sin embargo, los rendimientos electroquímicos de tal material no están optimizadas (es decir, el potencial a partir del cual comienza a entregarse la corriente es muy alto, en particular superior a 1,8 V para una densidad de corriente de 2 mA/cm²). Por otro lado, el carácter mesoporoso limita la evacuación del oxígeno producido en el ánodo durante la electrólisis, en particular cuando la electrólisis se lleva a cabo a altas densidades de corriente y/o a altas presiones que inducen la generación de una cantidad importante de oxígeno en poco tiempo.

15 Finalmente, el iridio o el óxido de iridio obtenido se presenta generalmente en forma de polvo de partículas nanométricas. Ahora bien, la manipulación de nanopartículas en forma de polvo plantea problemas de higiene y seguridad (véase Sharifi *et al.*, Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 2323-2343), y actualmente es a menudo objeto de rechazo sistemático por parte de las industrias. En efecto, ya se ha observado que las nanopartículas se depositan en las vías pulmonares profundas en mayores proporciones que las partículas de gran tamaño. La actividad física intensa aumenta este depósito. Una quemadura solar o lesiones en la piel serían suficientes para permitir el paso de la barrera dérmica por las nanopartículas y, finalmente, las nanopartículas pueden transportar contaminantes conocidos que pueden provocar, incluso en dosis bajas, un efecto tóxico demostrado (por ejemplo, una alteración enmascarada del ADN). Desde un punto de vista industrial, la manipulación y la formación de nanopartículas también puede provocar la obstrucción de los dispositivos.

25 Así, el objetivo de la presente invención es superar total o parcialmente los inconvenientes de la técnica anterior y proporcionar un material económico basado en iridio, que tiene una toxicidad reducida para el medioambiente, los manipuladores y los usuarios, que puede manipularse fácilmente y que tiene rendimientos catalíticos mejorados o al menos similares con respecto a los de los materiales del estado de la técnica, en particular en términos de estabilidad y de actividad, pudiendo utilizarse dicho material con una tasa de carga reducida en un electrolizador de agua PEM y pudiendo facilitar la evacuación del oxígeno producido en el ánodo durante la electrólisis.

35 Otro objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento simple, fácilmente industrializable, económico y respetuoso con el medioambiente para preparar un material a base de iridio que tiene una toxicidad reducida para el medioambiente, los manipuladores y los usuarios, que puede ser fácilmente manipulado y que tiene rendimientos catalíticos mejorados o por lo menos similar con respecto a las de los materiales con respecto de los materiales del estado de la técnica, en particular en términos de estabilidad y de actividad, pudiendo utilizarse dicho material con una tasa de carga reducida en un electrolizador de agua PEM y que puede facilitar la evacuación del oxígeno producido en el ánodo durante la electrólisis.

40 Estos objetivos se alcanzan mediante la invención que se describirá a continuación.

45 La invención tiene por lo tanto como primer objeto un material inorgánico que comprende iridio y/u óxido de iridio IrO₂, caracterizado por que es macroporoso y se presenta en forma de esferas micrométricas o submicrónicas.

50 El material de la invención es económico, tiene una toxicidad reducida para el medioambiente, los manipuladores y los usuarios, puede ser fácilmente manipulado (debido a su tamaño micrométrico o submicrométrico), y tiene rendimientos catalíticos mejorados o por lo menos similar en comparación con respecto a aquellos de materiales del estado de la técnica, en particular en términos de estabilidad y de actividad. En particular, el material de la invención tiene buenas propiedades catalíticas en condiciones operativas de un electrolizador a alta densidad de corriente (por ejemplo, mayor o igual a 2 A/cm²). Por otro lado, se puede utilizar con una tasa de carga reducida en un electrolizador de agua PEM y puede facilitar la evacuación del oxígeno producido en el ánodo durante la electrólisis.

55 En la invención, la expresión "micrónica o submicrónica" significa que las esferas tienen un diámetro promedio en los intervalos de micra a submicrónica. En particular, su diámetro promedio puede variar desde cien nanómetros hasta algunas decenas de micrómetros.

60 En la invención, el material inorgánico se presenta en forma de esferas. Dicho de otro modo, las partículas que forman el material tienen ventajosamente una geometría exterior esférica o esferoidal. Por esferoidal, se entiende cualquier geometría resultante de la deformación de una esfera.

El material de la invención tiene una porosidad organizada y una estructura jerárquica, lo que le confiere las propiedades y ventajas antes mencionadas.

65 Según una realización preferida de la invención, las esferas tienen un diámetro promedio (en número) de al menos aproximadamente 100 nm, preferiblemente que varía de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 40 µm, más

preferiblemente de aproximadamente 150 nm a aproximadamente 3 μm , y más preferiblemente de 200 nm a aproximadamente 2 μm .

5 En la invención, el diámetro promedio (en número) de las esferas del material se mide a partir de los diámetros individuales de un conjunto de esferas (mínimo 800) en una o más imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM).

10 Las esferas del material de la invención son preferentemente individuales. En otras palabras, las esferas no están autoensambladas o no están unidas entre sí. Por lo tanto, el material no se presenta en forma de una estructura compacta, sino en forma de esferas individuales micrométricas o submicrónicas. Preferentemente, las esferas según la invención tampoco están aglomeradas.

15 En una realización particular, las esferas del material de la invención tienen una pared externa de grosor promedio que varía de aproximadamente 5 nm a 6 μm , preferiblemente de aproximadamente 50 nm a 250 nm, y más preferiblemente de 100 nm a aproximadamente 200 nm.

No hace falta decir que el grosor de la pared exterior de una esfera dada es menor que el diámetro de dicha esfera.

20 El material de la invención al ser macroporoso comprende macroporos con un tamaño promedio superior a aproximadamente 50 nm.

25 Los macroporos pueden estar a una distancia entre sí de aproximadamente entre 75 nm y 2 μm , preferiblemente entre 100 nm y 800 nm, y más preferiblemente entre 100 nm y 200 nm, midiéndose la distancia desde el centro de un primer macroporo hasta el centro de un segundo macroporo adyacente al primer macroporo.

El material también puede comprender además mesoporos, es decir poros de tamaño promedio que varía de aproximadamente 2 nm a 50 nm.

30 La presencia de macroporos y eventualmente de mesoporos permite maximizar la superficie activa permitiendo catalizar la reacción de disociación del agua. Los macroporos facilitan el transporte de agua y los mesoporos, si existen, participan en el transporte de los gases.

35 En particular, las esferas del material de la invención son macroporosas. La macroporosidad de las esferas del material de la invención puede ser abierta y/o cerrada.

La macroporosidad de las esferas del material de la invención puede ser central y/o superficial (es decir, presencia de macroporos centrales y/o superficiales).

40 El material de la invención puede tener una superficie específica, calculada por el método BET, de al menos 6 m^2/g aproximadamente, preferiblemente al menos 10 m^2/g aproximadamente, que varía preferiblemente de 20 a 200 m^2/g aproximadamente, preferiblemente todavía que varía de 20 a 150 m^2/g aproximadamente, preferiblemente todavía que varía de 30 a 120 m^2/g aproximadamente, y preferiblemente aún que varía de 30 a 70 m^2/g aproximadamente.

45 Cuando el material comprende únicamente iridio como metal, preferentemente tiene una superficie específica, calculada por el método BET, que varía de 20 a 150 m^2/g aproximadamente, y preferiblemente aún que varía de 30 a 70 m^2/g aproximadamente.

50 Cuando el material comprende iridio como metal y uno o más otros metales M tales como se citan a continuación, preferiblemente tiene un área superficial específica, calculada mediante el método BET, que varía de 20 a 200 m^2/g aproximadamente, y preferiblemente aún que varía de 30 a 120 m^2/g aproximadamente.

55 El material de la invención puede tener un volumen macroporoso de al menos 0,10 cm^3/g aproximadamente, que varía preferiblemente de 0,15 a 2 cm^3/g aproximadamente, y preferiblemente todavía que varía de 0,20 a 1,6 cm^3/g aproximadamente.

El material de la invención puede tener una tasa de porosidad de al menos aproximadamente 20% en volumen, con respecto al volumen total del material.

60 El material puede tener un índice de polidispersidad de al menos aproximadamente 0,4, preferiblemente al menos aproximadamente 0,45, más preferiblemente de 0,5 a 2,0 y más preferiblemente de 0,55 a 1,1. Esta polidispersidad media es favorable para aumentar la superficie de intercambio del material, favorecer la percolación y mejorar la circulación de gases durante la electrólisis.

65 En la invención, el índice de polidispersidad del material se calcula a partir de imágenes del material mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), que proporciona una desviación estándar adimensional. La medida de la dispersión de tamaño se puede llevar a cabo calculando la desviación estándar adimensional, que es la relación entre

la desviación estándar de la distribución de tamaño y el diámetro promedio de un histograma de tamaño obtenido midiendo los diámetros individuales de un conjunto de esferas (mínimo 800) en una o más imágenes SEM.

Las esferas del material de la invención pueden escogerse entre:

- 5
- esferas sólidas macroporosas (y eventualmente mesoporosas) con una pared externa macroporosa (y eventualmente mesoporosa), eventualmente en mezcla con esferas huecas macroporosas (y eventualmente mesoporosas) con una pared externa macroporosa (y eventualmente mesoporosa),
- 10
- esferas huecas macroporosas con una pared externa densa (es decir, no porosas), y
- esferas huecas macroporosas (y eventualmente mesoporosas) con dobles paredes internas y externas macroporosas (y eventualmente mesoporosas), eventualmente en mezcla con esferas sólidas macroporosas (y eventualmente mesoporosas) con paredes externas macroporosas (y eventualmente mesoporosas), y
- 15
- eventualmente en mezcla con esferas macroporosas (y eventualmente mesoporosas) con paredes externas macroporosas (y eventualmente mesoporosas).

20 Cuando las esferas son esferas macroporosas sólidas con una pared externa macroporosa, la macroporosidad es generalmente central, superficial y abierta.

20 Cuando las esferas son esferas macroporosas sólidas con una pared externa macroporosa, los macroporos tienen un tamaño promedio que oscila entre 51 nm y 1 μm , y preferiblemente entre aproximadamente 100 nm y 600 nm.

25 Cuando las esferas son esferas huecas macroporosas con dobles paredes interna y externa macroporosas, la macroporosidad es generalmente central y cerrada, y superficial y abierta.

30 Cuando las esferas son esferas huecas macroporosas con dobles paredes interna y externa macroporosas, los macroporos de las paredes interna y externa tienen un tamaño promedio que varía de 51 nm a 1 μm , y preferiblemente de aproximadamente 100 nm a 600 nm, y los macroporos centrales tienen un tamaño promedio que varía de 100 nm a 4 μm , preferiblemente de 200 nm a aproximadamente 3 μm , y más preferiblemente de 400 nm a aproximadamente 2 μm .

35 En particular, el tamaño promedio de un macroporo central corresponde al diámetro promedio de una esfera al que le restamos 2 veces el grosor de su pared externa, 2 veces el grosor de su pared interna y dos veces el grosor del espacio entre sus paredes interna y externa.

40 Cuando las esferas son esferas huecas macroporosas con una pared externa densa, la macroporosidad es generalmente central y cerrada.

40 En particular, el tamaño promedio de un macroporo corresponde al diámetro promedio de una esfera al que restamos 2 veces el grosor de su pared externa.

45 Cuando las esferas son esferas huecas macroporosas con una pared externa densa, los macroporos centrales tienen un tamaño promedio que varía de 100 nm a 4 μm , preferiblemente de aproximadamente 200 nm a 3 μm , y más preferiblemente de aproximadamente 400 nm a 2 μm .

50 Cuando las esferas son esferas huecas macroporosas con una pared externa macroporosa, la macroporosidad es generalmente central, superficial y abierta.

50 En particular, el tamaño promedio de un macroporo corresponde al diámetro promedio de una esfera al que restamos 2 veces el grosor de su pared externa.

55 Se prefieren particularmente las esferas sólidas macroporosas (y eventualmente mesoporosas) con una pared externa macroporosa (y eventualmente mesoporosa), eventualmente en mezcla con esferas huecas macroporosas (y eventualmente mesoporosas) con una pared externa macroporosa (y eventualmente mesoporosa). En efecto, conducen a un material más estable que tiene una resistencia mecánica mejorada, en particular cuando se usa en un electrolizador como catalizador, en particular cuando se usan densidades de corriente elevadas. También dan lugar a un material que garantiza una mejor gestión de los gases producidos durante la electrólisis.

60 En la invención, el tamaño promedio de mesoporos del material se calcula a partir de la distribución de tamaño de mesoporos obtenida por fisisorción de nitrógeno usando los métodos B.E.T y B.J.H.

65 El tamaño promedio de los macroporos del material se calcula a partir de la distribución de tamaño de los macroporos obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido (macroporosidad superficial) y/o obtenidos mediante combinación de la granulometría láser en fase líquida y de la microscopía electrónica de barrido (macroporosidad central).

5 El iridio (respectivamente el óxido de iridio) del material de la invención puede estar en la fase amorfa, cristalina, o comprender una mezcla de fases amorfa y cristalina, o preferiblemente estar en la fase amorfa o comprender una mezcla de fases amorfa y cristalina. En este último caso, esto permite mejorar los rendimientos catalíticos del material de la invención ya que el sistema obtenido tiene una química superficial menos fijada.

La fase cristalina del iridio, si existe, tiene una estructura de tipo cfc (cúbica en cara centrada).

10 La fase cristalina del óxido de iridio, si existe, tiene una estructura de tipo rutilo.

En particular, el material de la invención comprende al menos una parte de iridio o de óxido de iridio en la fase amorfa.

15 El material de la invención comprende preferiblemente óxido de iridio eventualmente en mezcla con iridio metálico. En efecto, esto permite conducir a un material que tiene rendimientos catalíticos mejorados (relacionados a la presencia de óxido de iridio más activo que el iridio metálico), garantizando al mismo tiempo una conducción electrónica mejorada (relacionada a la presencia de iridio metálico).

20 El material de la invención puede comprender además al menos un metal M y/o un óxido metálico M, siendo dicho metal M diferente del iridio, escogido en particular entre rutenio, osmio, estroncio, estaño, tantalio, niobio, antimonio, níquel, calcio, bario, cobre, cobalto, platino, titanio, indio, molibdeno, tungsteno, oro, manganeso y cromo, escogido preferentemente entre rutenio, estroncio, cobalto, molibdeno, titanio y manganeso, y más preferentemente escogido entre rutenio, cobalto y molibdeno.

25 El metal M puede representar como máximo aproximadamente 70% en moles, preferiblemente como máximo aproximadamente 50% en moles, y más preferiblemente como máximo aproximadamente 40% en moles, con respecto al número total de moles de iridio y metal M en el material de la invención.

30 El metal M puede representar al menos aproximadamente 0,1% en moles, preferiblemente al menos aproximadamente 1% en moles, y más preferiblemente al menos aproximadamente 5% en moles, con respecto al número total de moles de iridio y metal M en el material de la invención.

35 Según una realización particularmente preferida de la invención, el metal M puede representar aproximadamente 5 a 40% en moles, y más preferiblemente aproximadamente 8 a 30% en moles, con respecto al número total de moles de iridio y metálico M en el material de la invención.

40 El rutenio es particularmente preferido, en particular cuando se usa en una relación molar de números molares de Ru/número de moles de Ir que varían de aproximadamente 0,0101 a 2, y preferiblemente que varían de aproximadamente 0,05 a 0,7. Esto permite obtener un material estable y garantizar al mismo tiempo buenos rendimientos electroquímicos.

El material de la invención se compone preferentemente esencialmente de iridio y/o de óxido de iridio, y de un metal M y/o de un óxido metálico M, si existen.

45 En la invención, la expresión "esencialmente constituido" significa que el material comprende al menos aproximadamente 90% en masa, preferiblemente al menos aproximadamente 95% en masa, y más preferiblemente al menos aproximadamente 98% en masa, de iridio y/o de óxido de iridio, y un metal M y/o un óxido metálico M si existen, con respecto a la masa total de dicho material.

50 La invención tiene como segundo objeto un procedimiento para preparar un material conforme al primer objeto de la invención, caracterizado por que comprende al menos las siguientes etapas:

i) preparar una disolución o una suspensión acuosa que comprende al menos un precursor de iridio y al menos un agente de expansión elegido entre los polímeros y los copolímeros orgánicos, y una de sus mezclas,

55 ii) atomizar la disolución o la suspensión acuosa obtenida en la etapa i), para formar bolas compuestas sólidas que comprenden iridio y el agente de expansión y/o el material conforme al primer objeto de la invención, y

iii) la calcinación de las bolas compuestas sólidas obtenidas en la etapa ii) anterior, si existen.

60 El procedimiento de la invención es sencillo, fácilmente industrializable, económico, respetuoso con el medioambiente y permite en pocas etapas obtener un material que tiene rendimientos catalíticos mejorados o al menos similares con respecto a las de los materiales de la técnica anterior, en particular en términos de estabilidad y de actividad.

65 Por otro lado, no requiere ninguna etapa particular de filtración y/o purificación y no libera residuos tóxicos.

Además, el procedimiento permite controlar la porosidad del material obtenido, el tamaño de las esferas y las respectivas proporciones de iridio metálico y de óxido de iridio en dicho material. Finalmente, siendo el tamaño de las esferas micrométrico o submicrométrico, se eliminan los problemas de toxicidad y de reciclaje relacionados con el uso de nanopartículas.

- 5 El disolvente (acuoso) de la disolución o de la suspensión acuosa es preferentemente agua.
- 10 Durante la etapa i), el precursor de iridio se disuelve preferiblemente en un disolvente acuoso tal como agua y después se añade el agente de expansión.
- 15 Según una realización preferida de la invención, la relación molar número de moles de disolvente acuoso/número de moles de precursor de iridio está comprendida entre 20 y 10000 (límites inclusive).
- 20 Según una realización preferida de la invención, la relación molar número de moles de disolvente acuoso/número de moles de precursor metálico M está comprendida entre 20 y 10000 (límites inclusive).
- 25 La relación molar del número de moles de unidades monoméricas del agente de expansión/número de moles de iridio en dicha disolución o suspensión acuosa varía preferiblemente de aproximadamente 0,0005 a 7, y preferiblemente de 0,001 a 5.
- 30 El agente de expansión tiene preferiblemente una masa molar comprendida entre $800 \cdot 10^6$ y $500 \cdot 10^7$ g/mol (límites incluidos).
- 35 El agente de expansión puede escogerse entre homopolímeros y copolímeros de acrilatos, metacrilatos, óxido de etileno, óxido de metileno, óxido de propileno, epíclorhidrina, éter alilglicídico, estireno, butadieno, y mezcla de los mismos.
- 40 Según una realización preferida de la invención, el agente de expansión es un polimetacrilato de metilo, un copolímero de bloques de óxido de etileno y de óxido de propileno, o una de sus mezclas, y de manera preferida un polimetacrilato de metilo.
- 45 A título de copolímeros de bloques de óxido de etileno y de óxido de propileno, se pueden citar los comercializados bajo la referencia Pluronic® F-127.
- 50 La relación molar entre el número de moles de unidades monoméricas del agente de expansión/número de moles de iridio en dicha disolución o suspensión acuosa varía preferiblemente de 0,11 a 3 cuando el agente de expansión usado es el polimetacrilato de metilo.
- 55 La relación molar entre el número de moles de unidades monoméricas del agente de expansión/número de moles de iridio en dicha disolución o suspensión acuosa varía preferiblemente de 0,001 a 3, y más preferiblemente de 0,005 a 3 cuando el agente de expansión usado es el Pluronic® F-127.
- 60 Se prefiere en particular un polimetacrilato de metilo. En efecto, permite obtener un material más estable que tiene una resistencia mecánica mejorada, en particular cuando se usa en un electrolizador como catalizador, en particular cuando se utilizan densidades de corriente elevadas (es decir, superiores a $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) son implementados. También puede permitir obtener un material que garantiza una mejor gestión de los gases producidos durante la electrólisis.
- 65 El agente de expansión puede ser soluble (es decir, formación de una disolución acuosa) o no soluble (es decir, formación de una suspensión acuosa) en agua.
- Como ejemplos de agentes de expansión solubles en agua, se pueden citar los copolímeros de bloques de óxido de etileno y de óxido de propileno o los polibutadienos.
- Como ejemplos de agentes de expansión insolubles en agua, se pueden citar los polimetacrilatos de metilo o los poliestirenos.
- Se prefieren en particular los agentes de expansión insolubles en agua.
- Cuando el agente de expansión es insoluble en agua, puede tener un tamaño promedio de partículas (en particular esféricas) que varía de aproximadamente 51 a 1000 nm, y preferiblemente de aproximadamente 100 a 600 nm.
- El tipo de agente de expansión utilizado influye en la morfología y la porosidad de las esferas obtenidas al final de la etapa iii). En particular, el tipo de agente de expansión influye en el tipo de superficie o pared externa obtenida.
- Un agente de expansión soluble en agua conduce preferentemente a esferas huecas macroporosas con una pared exterior densa (porosidad central y cerrada).

Un agente de expansión insoluble en agua conduce preferiblemente a esferas macroporosas sólidas con una pared externa macroporosa, eventualmente en mezcla con esferas macroporosas huecas (y eventualmente mesoporosas) con una pared externa macroporosa (y eventualmente mesoporosa) (porosidad central y superficial abierta).

Una combinación de un agente de expansión soluble en agua y un agente de expansión insoluble en agua conduce preferiblemente a esferas huecas macroporosas con dobles paredes interna y externa macroporosas (porosidad superficial abierta y central cerrada), eventualmente en mezcla con esferas macroporosas sólidas con una pared externa macroporosa, y eventualmente en mezcla con esferas huecas macroporosas (y eventualmente mesoporosas) con una pared externa macroporosa (y eventualmente mesoporosa) (porosidad central y superficial abierta).

Cuando el agente de expansión es insoluble en agua, y en particular en forma de partículas dispersadas en agua (formación de una suspensión acuosa durante la etapa i)), el tamaño de dichas partículas influye en el tamaño de los macroporos formados durante la etapa iii) de calcinación.

El precursor de iridio puede escogerse entre los cloruros, nitratos, acetatos, alcóxidos, bromuros y acetilacetatos de iridio.

Se prefieren los cloruros, en particular el cloruro de fórmula $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, siendo x tal que $0 \leq x \leq 5$, o el cloruro de fórmula $\text{IrCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, siendo x tal que $0 \leq x \leq 5$.

Cuando el material comprende un metal M y/o un óxido metálico M tal como se define en el primer objeto de la invención, la disolución o suspensión acuosa comprende además al menos un precursor metálico M, y preferiblemente al menos un precursor de rutenio tal como el cloruro de rutenio de fórmula $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, siendo x tal que $0 \leq x \leq 3$, o un precursor de cobalto como el cloruro de cobalto de fórmula $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, o un precursor de molibdeno tal como cloruro de molibdeno de fórmula MoCl_5 .

Según una realización preferida de la invención, la etapa i) se puede llevar a cabo:

- preparando una disolución acuosa A que comprende el precursor de iridio (y el precursor metálico M, si existe);
- preparando una disolución o suspensión acuosa B que comprende el agente de expansión; y
- mezclando la disolución acuosa A con la disolución o suspensión acuosa B.

La etapa i) se lleva a cabo generalmente a temperatura ambiente (es decir, aproximadamente 20-25°C).

Durante la etapa ii), tiene lugar la transformación química del precursor de iridio en iridio y/u óxido de iridio (y la transformación química del precursor metálico M en metal M y/o en óxido metálico M si el precursor metálico M existe), en particular por condensación tipo "sol-gel".

Durante la etapa ii), la temperatura puede variar de aproximadamente 35°C a 1000°C, preferiblemente de aproximadamente 50°C a 800°C, y más preferiblemente de aproximadamente 65°C a 375°C.

Durante la etapa ii), se obtiene bolas compuestas sólidas que comprenden iridio y el agente de expansión, o bien el material según la invención, o bien una mezcla de bolas compuestas sólidas y del material según la invención.

En otras palabras, la atomización de la etapa ii) permite formar bolas compuestas sólidas que comprenden iridio y el agente de expansión, que a su vez pueden transformarse, al menos en parte, o incluso totalmente, en material según la invención durante esta misma etapa ii).

La transformación de las bolas compuestas sólidas en un material según la invención se produce en particular cuando las condiciones operativas de la etapa ii) (por ejemplo, temperatura) permiten eliminar total o parcialmente el agente de expansión de dichas bolas.

En la invención, la expresión "atomización", bien conocida por el anglicismo "spray-drying", es un método para deshidratar un líquido en forma de polvo haciéndolo pasar en un flujo de aire caliente.

La atomización permite controlar el tamaño y la estructura de las bolas compuestas sólidas formadas durante la etapa ii), y así formar esferas (es decir, el material según la invención) directamente al final de la etapa ii) y/o al final de la etapa iii) ulterior.

En otras palabras, una simple etapa de evaporación en aire o en presencia de cualquier otro gas, agua o disolvente de una disolución o de una suspensión no puede permitir formar bolas compuestas sólidas y posteriormente esferas tal como se definen en el primer objeto de la invención.

Según una primera variante de la invención, la etapa ii) conduce a bolas compuestas sólidas, eventualmente en mezcla con el material según la invención. La etapa ii) está, por lo tanto, seguida por la etapa iii) ulterior de calcinación de dichas bolas.

5 Según una segunda variante, la etapa ii) conduce al material de la invención. La etapa iii) ulterior de calcinación no es por lo tanto necesaria.

La etapa ii) de atomización puede comprender las siguientes subetapas:

10 ii-1) pulverizar la disolución o la suspensión acuosa obtenida en la etapa i), para formar gotitas de dicha disolución o suspensión acuosa,

15 ii-2) secar las gotitas en presencia de un flujo de gas caliente, para formar bolas compuestas sólidas que comprenden iridio y el agente de expansión, y

ii-3) recoger las bolas compuestas sólidas y/o el material según la invención.

La etapa ii) se puede llevar a cabo utilizando un atomizador, eventualmente acoplado a un horno.

20 Cuando la etapa ii) se lleva a cabo con un atomizador acoplado a un horno, la etapa ii) puede permitir la transformación de las bolas compuestas sólidas en material según la invención, y la temperatura puede entonces variar de aproximadamente 35°C a 1000°C, preferiblemente de aproximadamente 50°C a 800°C.

25 Cuando la etapa ii) se lleva a cabo solo con un atomizador, esta transformación puede no ocurrir, o de manera reducida, y la temperatura varía preferiblemente de aproximadamente 65°C a 375°C.

30 El tamaño de las bolas compuestas obtenidas al final de la etapa ii) se puede modular según la proporción de materiales no volátiles (es decir, precursor de iridio y agente de expansión) en la disolución o suspensión acuosa pulverizada durante la etapa i).

La pulverización se puede llevar a cabo mediante boquillas a presión, boquillas monofluído, bifluído, trifluído, turbinas centrífugas o ultrasonidos.

35 La etapa de secado ii-2) comprende el secado "en sí" de las gotitas, y también la transformación química del precursor de iridio en iridio y/o en óxido de iridio (y la transformación química del precursor metálico M en metal M y/o en óxido de metal M si existe el precursor metálico M), en particular mediante condensación de tipo "sol-gel".

40 Durante la etapa ii-2), la temperatura puede variar de aproximadamente 35°C a 1000°C, preferiblemente de aproximadamente 50°C a 800°C, y más preferiblemente de aproximadamente 65°C a 375°C.

Esta temperatura corresponde generalmente a la temperatura del gas caliente durante la puesta en contacto de dicho gas caliente con las gotitas resultantes de la etapa ii-1).

45 Cuando se usa un atomizador durante la etapa ii) [y por lo tanto las etapas ii-1), ii-2) y ii-3)], la temperatura de entrada del atomizador (etapa ii-2)) puede variar de aproximadamente 35°C a 1000°C, preferiblemente de aproximadamente 50°C a 800°C, y más preferiblemente de aproximadamente 65°C a 375°C.

50 La temperatura de salida del atomizador (es decir, de la zona de recogida, etapa ii-3)) puede variar de aproximadamente 20°C a 350°C, y preferiblemente de aproximadamente 80°C a 150°C.

El gas caliente utilizado es preferentemente nitrógeno o aire caliente.

La etapa iii) de calcinación se lleva a cabo para eliminar todo el agente de expansión de las bolas compuestas sólidas.

55 La etapa iii) de calcinación también se puede llevar a cabo para completar la densificación del material conforme a la invención de la etapa ii) y/o cristalizar parcial o totalmente el material conforme a la invención de la etapa ii).

La etapa de calcinación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de al menos aproximadamente 300°C, y más preferiblemente al menos aproximadamente 350°C.

60 La etapa de calcinación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de como máximo aproximadamente 850°C, más preferiblemente como máximo aproximadamente 600°C, y más preferiblemente como máximo aproximadamente 550°C. Esto permite así evitar la cristalización completa del iridio y/o del óxido de iridio, y mejorar así los rendimientos electroquímicos del material de la invención.

65

Según una realización particularmente preferida de la invención, la etapa de calcinación se lleva a cabo a una temperatura que varía de aproximadamente 375 a 550°C, preferiblemente de aproximadamente 390 a 475°C, y más preferiblemente de aproximadamente 400 a 450°C.

5 Cuando el material comprende sólo iridio como metal, la etapa de calcinación se lleva a cabo a una temperatura que varía de aproximadamente 375 a 550°C, preferiblemente de aproximadamente 390 a 475°C, y más preferiblemente de aproximadamente 400 a 550°C.

10 Cuando el material comprende iridio como metal y uno o más metales M como se mencionó anteriormente, la etapa de calcinación se lleva a cabo a una temperatura que varía de aproximadamente 375 a 850°C, y preferiblemente de aproximadamente 400°C a 850°C.

15 La etapa iii) se puede llevar a cabo bajo una atmósfera oxidante (por ejemplo, bajo aire o bajo dióxígeno) o bajo una atmósfera inerte (por ejemplo, bajo dinitrógeno o bajo argón) o bajo una atmósfera reductora (por ejemplo, bajo dihidrógeno).

La atmósfera utilizada controla la difusión de oxígeno durante la etapa iii) y favorece así la formación de óxido de iridio o la de iridio metálico.

20 En particular, una atmósfera oxidante es ventajosa para conducir principalmente a óxido de iridio y una atmósfera inerte es ventajosa para conducir principalmente a iridio metálico.

La duración, la velocidad y la temperatura máxima de calcinación también influyen en la difusión de oxígeno.

25 En particular, un tiempo de calcinación prolongado y/o una velocidad de calentamiento lenta durante la calcinación y/o una temperatura máxima de calentamiento más elevada es ventajosa para promover la formación de óxido de iridio; y un tiempo de calcinación corto y/o una velocidad de calentamiento rápida durante la calcinación y/o una temperatura de calentamiento máxima menos elevada es ventajosa para favorecer la formación de iridio metálico.

30 La duración de la etapa iii) varía generalmente de 15 minutos a aproximadamente 5 h, y preferiblemente de 20 minutos a aproximadamente 4 h.

Según una primera variante, la etapa iii) puede llevarse a cabo según las siguientes subetapas:

35 - calentar a una temperatura T_{c1} que varía de aproximadamente 15 a 30°C, a una temperatura T_{c2} que varía de aproximadamente 375 a 550°C, preferiblemente de aproximadamente 390 a 475°C, y más preferiblemente de aproximadamente 400 a 450°C, durante 5 a 30 min, después,

40 - calentar a la temperatura T_{c2} durante 5 a 30 min.

Según una segunda variante, la etapa iii) puede llevarse a cabo según las siguientes subetapas:

45 - calentar a una temperatura T_{c1} que varía de aproximadamente 15 a 30°C, a una temperatura T_{c2} que varía de aproximadamente 375 a 550°C, preferiblemente de aproximadamente 390 a 475°C, y más preferiblemente de aproximadamente 400 a 450°C, durante 2 h a 4h30, después,

- calentar a la temperatura T_{c2} durante 5 a 30 min.

50 Cabe señalar que cuando se utiliza un agente de expansión soluble en agua (respectivamente un copolímero de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno), la segunda variante es particularmente adecuada.

55 Cabe señalar que cuando se usa un agente de expansión insoluble en agua en mezcla eventualmente con un agente de expansión soluble en agua (respectivamente un polimetacrilato en mezcla eventualmente con un copolímero de bloques de óxido de etileno y de óxido de propileno), se pueden usar la primera y segunda variantes.

El procedimiento puede comprender además una etapa iv) de preparación de una tinta que comprende el material de la invención, un disolvente acuoso y/u orgánico, eventualmente un agente que confiere conductividad electrónica y eventualmente un ligando polimérico.

60 El disolvente acuoso puede ser agua.

65 El agente que confiere conductividad electrónica se puede elegir entre negro de humo, carbono SP, negro de acetileno, fibras de carbono y nanofibras (por ejemplo, fibras de carbono de crecimiento en fase de vapor VGCF-S para "vapor ground carbón fibers" en inglés), nanotubos de carbono, grafeno oxidado-reducido, grafeno oxidado, grafito, partículas y fibras metálicas, y una de sus mezclas.

Se prefiere el negro de humo.

El ligando polimérico puede ser cualquier ligando polimérico usado convencionalmente en un electrolizador de agua, tal como un copolímero de tetrafluoroetileno y ácido perfluorosulfónico (por ejemplo, Nafion®).

Esta etapa iv) puede ir seguida de una etapa v) de depositar la tinta sobre un soporte para dar lugar a al menos una capa catalítica.

Gracias a la estructura jerárquica y a la porosidad organizada del material de la invención, la capa catalítica obtenida es una capa porosa.

El soporte puede ser un electrodo (por ejemplo, un ánodo) o un soporte temporal tal como una película delgada de polímero como Teflon® (PTFE) o Kapton®.

En la capa catalítica, las esferas están en contacto para asegurar la conducción electrónica.

La etapa v) de deposición puede llevarse a cabo según métodos bien conocidos por el experto en la técnica, en particular mediante pulverización, recubrimiento o impresión por chorro de tinta.

La etapa v) puede ir seguida de una etapa vi) de transferencia de la capa catalítica, en particular mediante el método bien conocido bajo el anglicismo "decaltransfer".

Esta técnica consiste generalmente en elaborar la capa catalítica sobre un soporte temporal (etapa v)) y después transferirla a una membrana de un electrolizador (etapa vi)).

La etapa vi) se puede llevar a cabo mediante prensado en caliente.

El material susceptible de ser obtenido según el procedimiento según el segundo objeto de la invención puede ser tal como se define en el primer objeto de la invención.

La invención tiene como tercer objeto el uso de un material conforme al primer objeto de la invención u obtenido según un procedimiento conforme al segundo objeto de la invención, como catalizador, y en particular como catalizador anódico en un electrolizador de agua PEM.

La invención tiene como cuarto objeto el uso de un material conforme al primer objeto de la invención u obtenido según un procedimiento conforme al segundo objeto de la invención, para la fabricación de diodos electroluminiscentes (LED) para diversos dispositivos electrónicos como, por ejemplo, smartphones, tabletas o televisores, o para automóviles.

En efecto, el material conforme al primer objeto de la invención u obtenido según un procedimiento conforme al segundo objeto de la invención puede tener forma de un crisol a base de iridio que se puede usar para fabricar diodos electroluminiscentes.

La invención tiene como quinto objeto un electrolizador de agua PEM que comprende en el ánodo un material conforme al primer objeto de la invención u obtenido según un procedimiento conforme al segundo objeto de la invención.

El ánodo puede comprender en particular una cantidad superficial de material de como máximo 3 mg/cm² aproximadamente, y preferiblemente una cantidad de como máximo 2 mg/cm² aproximadamente.

EJEMPLOS

Caracterizaciones de materiales

La superficie específica de los materiales se midió mediante adsorción-desorción de nitrógeno y el método B.E.T, utilizando un dispositivo vendido con el nombre comercial Belsorp-max por la compañía MicrotracBEL.

Los materiales se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un dispositivo vendido con el nombre comercial ZEISS supra 40 por la compañía ZEISS utilizando un cañón a efecto de campo.

Los materiales también se analizaron mediante difracción de rayos X utilizando un difractómetro vendido con el nombre comercial Panalytical X'pert pro por la compañía Panalytical y equipado con un ánodo de cobalto y de un detector X'celerator.

Los materiales se ensayaron mediante voltamperometría cíclica utilizando un potencióstato vendido con el nombre comercial Autolab PGSTAT 12 por la compañía Metrohm (ensayos *ex situ*). El electrodo de trabajo era un electrodo de carbón vítreo de disco giratorio de 5 mm de diámetro (Pine Instrument), suavemente pulido y enjuagado con etanol en presencia de ultrasonidos antes de su uso. El contraelectrodo era un alambre de platino y el electrodo de referencia

un electrodo de calomelanos acuoso. Todos los experimentos se llevaron a cabo bajo argón a 20°C a una velocidad de rotación de 1600 rpm. Se preparó una disolución de ácido sulfúrico de 0,05 mol/l y se utilizó como electrolito. Para fabricar el electrodo se ha preparado una tinta de electrodo que comprende 1 mg de material a base de iridio y/o óxido de iridio, 2 mg de negro de humo comercializado con la referencia Vulcan XC72R por la compañía Cabot, 250 µl de una disolución de Nafion® a 5% en masa comercializado por Alfa Aesar, y 250 µl de agua desionizada (conductividad de 0,059 µS.cm⁻²). Se depositaron 8,8 µl de esta tinta de electrodo sobre la superficie del electrodo de trabajo para formar una capa catalítica, después se secó el conjunto con aire y se dejó durante 30 min a 100°C en un horno.

Los materiales también se caracterizaron mediante un banco de ensayos de electrólisis. Las capas catalíticas se prepararon mediante la técnica de calcomanía-transferencia. El material según la invención y una disolución de ionómero perfluorosulfonado (comercializado con la referencia Nafion®) en forma de dispersión a 5% en masa, se mezclaron en una disolución de agua/isopropanol (relación en volumen 1/3) para obtener una relación masa final: masa de material de acuerdo con la invención/masa (material de acuerdo con la invención + ionómero) entre aproximadamente 10 y 50%, y preferiblemente entre aproximadamente 20 y 30%. Después, la disolución resultante se colocó sobre una lámina de teflón® por aspersión. Después de la preparación de las capas catalíticas, se llevó a cabo una etapa de prensado en caliente a 135°C, a una presión de 160 kg/cm² durante 90 segundos para transferir las capas catalíticas a una membrana perfluorosulfonada (comercializada con la referencia Nafion® 115). Después se prensaron nuevamente la membrana y el ánodo a 135°C, a una presión de 160 kg/cm² durante 5 minutos con un electrodo-capa de difusión que constituye la capa catalítica catódica, que comprende un papel carbón sobre el cual se depositan 0,5 mg/cm² de platino. Los ensamblajes de membrana-electrodo preparados se insertaron en una monocelda de 6,25 cm² que tiene placas monopolares de titanio recubiertas de oro en el ánodo.

Ejemplo 1: procedimiento para preparar materiales de acuerdo con la invención M₁ y M'₁

Una disolución acuosa A que comprende 1 g de IrCl₃.xH₂O se preparó en 27 ml de agua.

Se preparó una suspensión acuosa B que comprende 0,33 g de polimetacrilato de metilo en forma de bolas de 300 nm de diámetro en 3 ml de agua.

Las bolas de polimetacrilato de metilo se prepararon previamente mediante polimerización radicalaria en emulsión de metacrilato de metilo según el procedimiento descrito en Hatton et al., PNAS, 2010, 107, 23, 10354.

Se mezclaron 28 g de disolución A con 3,33 g de suspensión B para formar una suspensión acuosa que comprende 3,2% en masa de IrCl₃.xH₂O y 1% en masa de polimetacrilato de metilo, con respecto a la masa total de la suspensión acuosa.

Esta suspensión acuosa se pulverizó utilizando un atomizador vendido con la denominación comercial B290 por la compañía Buchi.

Las gotitas formadas se secaron bajo un flujo de aire caliente. La temperatura de entrada del atomizador fue de aproximadamente 220°C y su temperatura de salida fue de aproximadamente 145°C.

Las bolas compuestas obtenidas se calcinaron entonces según las siguientes subetapas:

- calentar las bolas compuestas con aire usando una rampa de calentamiento que va de 20°C hasta 450°C durante 10 min, después
- calentarlas con aire a 450°C durante 15 minutos.

La Figura 1 muestra imágenes SEM del material M₁ obtenido en el ejemplo a escalas de 1 µm (Figura 1a) y 100 nm (Figura 1b).

La Figura 2 muestra un difractograma de rayos X del material M₁ obtenido en el Ejemplo 1.

En este ejemplo, el material M₁ estaba compuesto esencialmente de iridio metálico, estaba en forma de esferas sólidas macroporosas y mesoporosas micrométricas y submicrónicas con una pared externa macroporosa y mesoporosa, en mezcla con esferas huecas macroporosas y mesoporosas con una pared externa macroporosa y mesoporosa. El material M₁ tenía una superficie específica de 37 m²/g. Las esferas tenían un diámetro promedio de 1,164 µm. Los macroporos tenían un tamaño promedio de aproximadamente 260 nm. El material M₁ estaba compuesto por una mezcla de fases amorfa y cristalina.

Cuando la calcinación como se describió anteriormente se llevó a cabo a 550°C en lugar de 450°C, en las mismas condiciones anteriores (rampa de 20 a 550°C en 10 min con aire, después 550°C durante 15 min con aire), el material obtenido M'₁ estaba compuesto esencialmente de iridio metálico y de óxido de iridio con una relación molar de iridio metálico/óxido de iridio de aproximadamente 80/20. El material M'₁ estaba compuesto por una mezcla de fases amorfa y cristalina. Tenía la forma de esferas sólidas micrométricas y submicrónicas macroporosas y mesoporosas con una

pared externa macroporosa y mesoporosa, en mezcla con esferas huecas macroporosas y mesoporosas con una pared externa macroporosa y mesoporosa. Las esferas tenían un diámetro promedio de 1,164 μm . Los macroporos tenían un tamaño promedio de aproximadamente 260 nm.

5 Ejemplo 2: procedimiento para preparar materiales de acuerdo con la invención M_2 y M'_2

Se preparó una disolución acuosa A que comprende 1 g de $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en 27 ml de agua.

10 Se preparó una disolución acuosa B que estaba compuesta de 0,33 g de polimetacrilato de metilo en forma de bolas de 300 nm de diámetro tal como se preparan según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, en 3 ml de agua.

15 Se mezclaron 28 g de disolución A con 3,33 g de suspensión B para formar una suspensión acuosa que estaba compuesta de 3,2% en masa de $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y 1% en masa de polimetacrilato de metilo, con respecto a la masa total de la suspensión acuosa.

Esta suspensión acuosa se pulverizó usando un atomizador tal como se describe en el Ejemplo 1 y usando los mismos parámetros de pulverización y de atomización.

20 Las gotitas formadas se secaron bajo un flujo de aire caliente.

Las bolas compuestas obtenidas se calcinaron entonces según las siguientes subetapas:

- calentar las bolas compuestas con aire usando una rampa de calentamiento que va 20°C hasta 450°C durante 3h30, después
- 25 - calentarlas con aire a 450°C durante 10 minutos.

La Figura 3 muestra una imagen SEM del material M_2 obtenido en el Ejemplo 2 a la escala de 200 nm.

30 El material M_2 obtenido en el Ejemplo 2 estaba compuesto por 20% en moles de iridio metálico y 80% en moles de óxido de iridio. El material M_2 estaba compuesto por una mezcla de fases amorfa y cristalina.

35 En este ejemplo, el material M_2 estaba en forma de esferas sólidas micrométricas y submicrónicas, macroporosas y mesoporosas con una pared externa macroporosa y mesoporosa, en mezcla con esferas huecas macroporosas y mesoporosas con una pared externa macroporosa y mesoporosa. Pequeños cristallitos estaban presentes en la superficie de las esferas sólidas y, en particular, en la pared externa. Los macroporos tenían un tamaño promedio (en número) de aproximadamente 250 nm. El material M_2 tenía una superficie específica de aproximadamente 68 m^2/g . Las esferas tenían un diámetro promedio (en número) de aproximadamente 1,029 μm .

40 Cuando la calcinación como se describe anteriormente se haya llevado a cabo según las siguientes subetapas:

- calentar las bolas compuestas con aire usando una rampa de calentamiento que va de 20°C hasta 450°C durante 10 min, después
- 45 - calentarlas con aire a 450°C durante 3h35 minutos,

50 El material obtenido M'_2 estaba compuesto esencialmente de iridio metálico y óxido de iridio con una relación molar de iridio metálico/óxido de iridio de aproximadamente 60/40. El material M'_2 estaba compuesto por una mezcla de fases amorfa y cristalina. Tenía la forma de esferas sólidas micrométricas y submicrónicas, macroporosas y mesoporosas con una pared externa macroporosa y mesoporosa, en mezcla con esferas macroporosas y mesoporosas huecas con una pared externa macroporosa y mesoporosa. Las esferas tenían un diámetro promedio de 1,029 μm . Los macroporos tenían un tamaño promedio de aproximadamente 250 nm.

55 Ejemplo 3: procedimiento para preparar un material según la invención M_3

Se preparó una disolución acuosa A que estaba compuesta de 1 g de $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en 27 ml de agua.

60 Se preparó una disolución acuosa B que comprende 0,33 g de un copolímero de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno comercializado con la referencia Pluronic® F-127 en 3 ml de agua.

Se mezclaron 28 g de disolución A con 3 ml de disolución B para formar una disolución acuosa que comprende 3,2% en masa de $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y 1% en masa de copolímero de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno, con respecto a la masa total de la disolución acuosa.

65 Esta disolución acuosa se pulverizó usando un atomizador como se describe en el Ejemplo 1 y usando los mismos parámetros de pulverización y atomización.

Las gotitas formadas se secaron bajo un flujo de aire caliente.

Las bolas compuestas obtenidas se calcinaron entonces según las siguientes subetapas:

- calentar las bolas compuestas con aire usando una rampa de calentamiento que va de 20°C hasta 450°C durante 3h30, después
- calentarlas con aire a 450°C durante 10 minutos.

La Figura 4 muestra una imagen SEM del material M₃ obtenido en el Ejemplo 3 en la escala de 2 μm (Figura 4a) y en la escala de 300 nm (Figura 4b).

En este ejemplo, el material M₃ tenía la forma de esferas huecas micrométricas y submicrónicas, macroporosas con una pared exterior densa. Las esferas tenían un diámetro promedio de 1,780 μm. Los macroporos centrales tenían un tamaño promedio de aproximadamente 1,480 μm. El material M₃ estaba compuesto muy principalmente por una fase amorfa.

Ejemplo 4: procedimiento para preparar un material según la invención M₄

Se preparó una disolución acuosa A que comprende 1 g de IrCl₃.xH₂O en 27 ml de agua.

Se preparó una suspensión acuosa B que comprende 0,17 g de un copolímero de bloques de óxido de etileno y de óxido de propileno comercializado con la referencia Pluronic® F-127 y 0,17 g de polimetacrilato de metilo en forma de bolas de 300 nm de diámetro preparado según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, en 3 ml de agua.

Se mezclaron 28 g de disolución A con 3,33 g de suspensión B para formar una suspensión acuosa que estaba compuesta de 3,2% en masa de IrCl₃.xH₂O, 0,5% en masa de polimetacrilato de metilo y 0,5% en masa de copolímero de bloques de óxido de etileno y de óxido de propileno, con respecto a la masa total de la suspensión acuosa.

Esta suspensión acuosa se pulverizó usando un atomizador como se describe en el Ejemplo 1 y usando los mismos parámetros de pulverización y atomización.

Las gotitas formadas se secaron bajo un flujo de aire caliente.

Las bolas compuestas obtenidas se calcinaron entonces según las siguientes subetapas:

- calentar las bolas compuestas con aire usando una rampa de calentamiento que va de 20°C hasta 450°C durante 10 min, después
- calentarlas con aire a 450°C durante 15 minutos.

La Figura 5 muestra una imagen SEM del material M₄ obtenido en el Ejemplo 4 en la escala de 2 μm (Figura 5a), en la escala de 1 μm (Figura 5b) y en la escala de 100 nm (Figura 5c).

En este ejemplo, el material M₄ tenía la forma de esferas huecas micrométricas y submicrónicas, macroporosas y mesoporosas, con dobles paredes macroporosas y mesoporosas interna y externa. Los macroporos de las paredes interior y exterior tenían un tamaño promedio de aproximadamente 175 nm. Los macroporos centrales tenían un tamaño promedio de aproximadamente 500 nm. Las esferas tenían un diámetro promedio de 1,280 μm.

A título comparativo, la Figura 6 muestra una imagen SEM del iridio metálico M_A comercializado por Alfa-Aesar en la escala de 1 μm (Figura 6a), en la escala de 200 nm (Figura 6b) y en la escala de 100 nm (Figura 6c), y una imagen SEM del óxido de iridio M_B comercializado por Alfa-Aesar en la escala de 300 nm (Figura 6d), en la escala de 200 nm (Figura 6e) y en la escala de 250 nm (Figura 6f).

Estos materiales M_A y M_B se encuentran principalmente en forma de cristalitos. En particular, no son macroporosos y no tienen forma de esferas micrométricas o submicrónicas. Los materiales M_A y M_B son materiales en forma de nanopartículas.

Ejemplo 5: procedimiento para preparar un material según la invención M₅

Se preparó una disolución acuosa A que comprende 0,2 g de IrCl₃.xH₂O y 0,075 g de RuCl₃.xH₂O en 8,4 ml de agua.

Se preparó una suspensión acuosa B que estaba compuesta de 0,11 g de polimetacrilato de metilo en forma de bolas de 300 nm de diámetro preparadas según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, en 0,89 ml de agua.

Se mezclaron 8,675 g/ml de disolución A con 1 g de suspensión B para formar una suspensión acuosa que comprende 2,07% en masa de $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 0,78% en masa de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y 1,14% en masa de polimetacrilato de metilo, con respecto a la masa total de la suspensión acuosa.

5 Esta suspensión acuosa se pulverizó utilizando un atomizador vendido con el nombre comercial B290 por la compañía Buchi.

Las gotitas formadas se secaron bajo un flujo de aire caliente. La temperatura de entrada del atomizador fue de aproximadamente 220°C y su temperatura de salida fue de aproximadamente 145°C.

10 Las bolas compuestas obtenidas se calcinaron entonces según las siguientes subetapas:

- calentar las bolas compuestas con aire usando una rampa de calentamiento que va de 20°C hasta 450°C durante 3h30 min, después

15 - calentarlas con aire a 450°C durante 15 minutos.

La Figura 7 muestra imágenes SEM del material M_5 obtenido en el ejemplo en las escalas 2 μm (Figura 7a) y 250 nm (Figura 7b).

20 La Figura 8 muestra un difractograma de rayos X del material M_5 obtenido en el Ejemplo 5.

En este ejemplo, el material M_5 estaba compuesto esencialmente por una parte metálica y una parte de óxido. Tenía la forma de esferas sólidas micrométricas y submicrónicas, macroporosas y mesoporosas con una pared externa macroporosa y mesoporosa, en mezcla con esferas huecas macroporosas y mesoporosas con una pared externa macroporosa y mesoporosa. Las esferas tenían un diámetro promedio de aproximadamente 1,190 μm . Los macroporos tenían un tamaño promedio de aproximadamente 250 nm.

25 Ejemplo 6: caracterizaciones electroquímicas de materiales según la invención

30 Las figuras 9a y 9b muestran la curva de densidad de corriente j (en $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mg}^{-1}$) en función de la tensión U (en voltios V) de los materiales conformes a la invención M_1 , M_2 , M'_2 , M_3 , M_4 y M_5 y a título comparativo materiales comerciales M_A y M_B no conformes a la invención.

35 En la Figura 9a, los materiales M_1 y M_2 tienen propiedades de voltametría cíclica comparables a las de los materiales comerciales. Por otro lado, estos materiales tienen la ventaja adicional de ser más económicos, menos tóxicos y más fáciles de manipular al no estar en forma nanométrica como los materiales M_A y M_B comerciales. Además, se obtienen mediante un procedimiento sencillo, que no requiere dispositivos complejos y costosos.

40 La Figura 10 muestra la curva de la tensión U (en milivoltios, mV) en función de la corriente I (en amperios por centímetro cuadrado, A/cm^2) materiales conformes a la invención M_2 (curva con rumbos sólidos, carga de catalizador de 2 mg/cm^2), M_2 (curva con triángulos sólidos, carga de 1,3 mg/cm^2) y M_5 (curva con círculos sólidos, carga de 1,8 mg/cm^2).

45 Ejemplo 7: procedimiento para preparar un material según la invención M_6

Se preparó una disolución acuosa A que comprende 1,0 g de $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y 0,102 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 29,04 ml de agua.

50 Se preparó una suspensión acuosa B que estaba compuesta de polimetacrilato de metilo en forma de bolas de 300 nm de diámetro preparada según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, a 11% en peso.

Se mezclaron 30142 g de disolución A con 3,267 g de suspensión B para formar una suspensión acuosa que estaba compuesta de 3% en masa de $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 0,3% en masa de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 11% en masa de polimetacrilato de metilo, con respecto a la masa total de la suspensión acuosa.

55 Esta suspensión acuosa se pulverizó usando un atomizador como se describe en el Ejemplo 1.

Las gotitas formadas se secaron bajo un flujo de aire caliente. La temperatura de entrada del atomizador fue de aproximadamente 220°C y su temperatura de salida fue de aproximadamente 110°C. Las bolas compuestas obtenidas se calcinaron entonces según las siguientes subetapas:

- calentar las bolas compuestas con aire usando una rampa de calentamiento que va de 20°C hasta 450°C durante 3h30, después

65 - calentarlas con aire a 450°C durante 15 minutos.

La Figura 11 muestra imágenes SEM del material M₆ obtenido en el Ejemplo 7 a escalas de 2 μm (Figura 11a) y 250 nm (Figura 11b).

5 La Figura 12 muestra un difractograma de rayos X del material M₆ obtenido en el Ejemplo 7.

En este ejemplo, el material M₆ estaba compuesto esencialmente de una parte de óxido. Incluía 13,7% en moles de cobalto y 86,3% en moles de iridio, con respecto al número total de moles metálico.

10 Los picos principales son característicos del óxido de iridio, están desplazados hacia los ángulos grandes, lo que significa que hay incorporación de cobalto dentro de la estructura del óxido de iridio. Tenía la forma de esferas sólidas micrométricas y submicrónicas, macroporosas y mesoporosas con una pared externa macroporosa y mesoporosa, en mezcla con esferas huecas macroporosas y mesoporosas con una pared externa macroporosa y mesoporosa. Las esferas tenían un diámetro promedio de aproximadamente 2,2 μm. Los macroporos tenían un tamaño promedio de
15 aproximadamente 250 nm.

Ejemplo 8: procedimiento para preparar un material según la invención M₇

20 Se preparó una disolución acuosa A que comprende 1,0 g de IrCl₃.xH₂O y 0,289 g de CoCl₂.6H₂O en 34,85 ml de agua.

Se preparó una suspensión acuosa B que estaba compuesta de polimetacrilato de metilo en forma de bolas de 300 nm de diámetro preparada según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, a 11% en masa.

25 Se mezclaron 34,85 ml de disolución A con 3,935 g de suspensión B para formar una suspensión acuosa que estaba compuesta de 2,50% en masa de IrCl₃.xH₂O, 0,72% en masa de CoCl₂.6H₂O y 1,1% en masa de polimetacrilato de metilo, con respecto a la masa total de la suspensión acuosa.

30 Esta suspensión acuosa se pulverizó usando un atomizador como se describe en el Ejemplo 1.

Las gotitas formadas se secaron bajo un flujo de aire caliente. La temperatura de entrada del atomizador fue de aproximadamente 220°C y su temperatura de salida fue de aproximadamente 110°C. Las bolas compuestas obtenidas se calcinaron entonces según las siguientes subetapas:

- 35 - calentar las bolas compuestas con aire usando una rampa de calentamiento que va de 20°C hasta 450°C durante 3h30, después
- calentarlas con aire a 450°C durante 15 minutos.

40 La Figura 13 muestra imágenes SEM del material M₇ obtenido en el Ejemplo 8 a escalas de 2 μm (Figura 13a) y 100 nm (Figura 13a).

La Figura 14 muestra un difractograma de rayos X del material M₇ obtenido en el Ejemplo 8.

45 En este ejemplo, el material M₇ estaba compuesto esencialmente de una parte de óxido. Tenía 31% en moles de cobalto y 69% en moles de iridio, con respecto al número total de moles metálicos.

50 Los picos principales son característicos del óxido de iridio, están desplazados hacia los ángulos grandes, lo que significa que hay incorporación de cobalto. Tenía la forma de esferas sólidas micrométricas y submicrónicas, macroporosas y mesoporosas con una pared externa macroporosa y mesoporosa, en mezcla con esferas huecas macroporosas y mesoporosas con una pared externa macroporosa y mesoporosa. Las esferas tenían un diámetro de entre aproximadamente 200 nm y 10 μm. Los macroporos tenían un tamaño promedio de aproximadamente 250 nm.

Ejemplo 9: procedimiento para preparar un material según la invención M₈

55 Se preparó una disolución acuosa A que comprende 1,0 g de IrCl₃.xH₂O y 0,086 g de MoCl₅ en 29,335 ml de agua.

Se preparó una suspensión acuosa B que estaba compuesta de polimetacrilato de metilo en forma de bolas de 300 nm de diámetro preparada según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, al 11% en masa.

60 Se mezclaron 29,335 ml de disolución A con 3,265 g de suspensión B para formar una suspensión acuosa que estaba compuesta de 2,97% en masa de IrCl₃.xH₂O, 0,26% en masa de MoCl₅ y 1,1% en masa de polimetacrilato de metilo, con respecto a la masa total de la suspensión acuosa.

65 Esta suspensión acuosa se pulverizó usando un atomizador como se describe en el Ejemplo 1.

Las gotitas formadas se secaron bajo un flujo de aire caliente. La temperatura de entrada del atomizador fue de aproximadamente 220°C y su temperatura de salida fue de aproximadamente 110°C. Las bolas compuestas obtenidas se calcinaron entonces según las siguientes subetapas:

- 5 - calentar las bolas compuestas con aire usando una rampa de calentamiento que va de 20°C hasta 450°C durante 3h30, después
- calentarlas con aire a 450°C durante 15 minutos.

10 La Figura 15 muestra imágenes SEM del material M₈ obtenido en el Ejemplo 9 a escalas de 2 μm (Figura 15a) y 100 nm (Figura 15b).

La Figura 16 muestra un difractograma de rayos X del material M₈ obtenido en el ejemplo 9.

15 En este ejemplo, el material M₈ estaba compuesto esencialmente de una parte de óxido. Incluía un 10% en moles de molibdeno y un 90% en moles de iridio, con respecto al número total de moles metálico.

20 Los picos principales son característicos del óxido de iridio, están desplazados hacia los ángulos grandes, lo que significa que hay incorporación de molibdeno dentro de la estructura del óxido de iridio. Tenía la forma de esferas sólidas micrométricas y submicrónicas, macroporosas y mesoporosas con una pared externa macroporosa y mesoporosa, en mezcla con esferas huecas macroporosas y mesoporosas con una pared externa macroporosa y mesoporosa. Las esferas tenían un diámetro promedio de aproximadamente 1,0 μm. Los macroporos tenían un tamaño promedio de aproximadamente 250 nm.

25 Ejemplo 10: procedimiento para preparar un material según la invención M₉

Se preparó una disolución acuosa A que comprende 1,0 g de IrCl₃.xH₂O y 0,331 g de MoCl₅ en 35,967 ml de agua.

30 Se preparó una suspensión acuosa B que estaba compuesta de polimetacrilato de metilo en forma de bolas de 300 nm de diámetro preparada según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, a 11% en masa.

Se mezclaron 35,967 ml de disolución A con 4,001 g de suspensión B para formar una suspensión acuosa que estaba compuesta de 2,42% en masa de IrCl₃.xH₂O, 0,80% en masa de MoCl₅ y 1,4% en masa de polimetacrilato de metilo, con respecto a la masa total de la suspensión acuosa.

35 Esta suspensión acuosa se pulverizó usando un atomizador como se describe en el Ejemplo 1.

40 Las gotitas formadas se secaron bajo un flujo de aire caliente. La temperatura de entrada del atomizador fue de aproximadamente 220°C y su temperatura de salida fue de aproximadamente 110°C. Las bolas compuestas obtenidas se calcinaron entonces según las siguientes subetapas:

- calentar las bolas compuestas con aire usando una rampa de calentamiento que va de 20°C hasta 450°C durante 3h30, después
- 45 - calentarlas con aire a 450°C durante 15 minutos.

La Figura 17 muestra imágenes SEM del material M₉ obtenido en el Ejemplo 10 a escalas de 2 μm (Figura 17a) y 100 nm (Figura 17b).

50 La Figura 18 muestra un difractograma de rayos X del material M₉ obtenido en el Ejemplo 10.

En este ejemplo, el material M₉ estaba compuesto esencialmente de una parte de óxido de iridio amorfo. Incluía un 30% en moles de molibdeno y un 70% en moles de iridio, con respecto al número total de moles metálico.

55 Tenía la forma de esferas sólidas macroporosas micrométricas y submicrónicas con una pared externa macroporosa, en mezcla con esferas huecas macroporosas con una pared externa macroporosa. Las esferas tenían un diámetro promedio de aproximadamente 1,0 μm. Los macroporos tenían un tamaño promedio de aproximadamente 260 nm.

60 La Figura 18 muestra la curva de densidad de corriente j (en mA.cm⁻².mg⁻¹) en función de la tensión U (en voltios V) de los materiales conformes a la invención M₆, M₇, M₈, y M₉, y a título comparativo el material comercial M_B no de acuerdo con la invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material inorgánico que comprende iridio y/u óxido de iridio IrO_2 , caracterizado por que es microporoso y tiene forma de esferas micrónicas o submicrónicas.
2. Material según la reivindicación 1, caracterizado por que las esferas tienen un diámetro promedio que varía de 100 nm a 40 μm .
- 10 3. Material según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que las esferas son individuales.
4. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las esferas tienen una pared exterior de grosor que varía de 5 nm a 6 μm .
- 15 5. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que tiene una superficie específica calculada con el método BET que varía de 20 a 200 m^2/g .
6. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que tiene un volumen microporoso que varía de 0,15 a 2 cm^3/g .
- 20 7. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las esferas se seleccionan entre esferas microporosas sólidas con pared exterior microporosa, esferas microporosas huecas con pared exterior densa y esferas huecas microporosas con dobles paredes interior y exterior microporosas eventualmente en mezcla con esferas microporosas sólidas con pared externa microporosa.
- 25 8. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende además al menos un metal M y/o un óxido de un metal M, seleccionándose dicho metal M entre rutenio, osmio, estroncio, estaño, tantalio, niobio, antimonio, níquel, calcio, bario, cobre, cobalto, platino, titanio, indio, molibdeno, tungsteno, oro, manganeso y cromo.
- 30 9. Procedimiento para preparar un material tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende al menos las siguientes etapas:
- 35 i) preparar una disolución o una suspensión acuosa que comprende al menos un precursor de iridio y al menos un agente de expansión seleccionado entre polímeros y copolímeros orgánicos, y una de sus mezclas;
- ii) atomizar la disolución o la suspensión acuosa obtenida en la etapa i) para formar bolas compuestas sólidas que comprenden iridio y el agente de expansión, y/o dicho material;
- 40 iii) calcinar las bolas compuestas sólidas, obtenidas en la etapa anterior ii), si existen.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que en la disolución o suspensión obtenida después de la etapa i), la relación molar de número de moles de disolvente acuoso/número de moles de precursor de iridio está comprendida entre 20 y 10000.
- 45 11. Procedimiento según la reivindicación 9 o 10, caracterizado por que en la disolución o suspensión obtenida después de la etapa i), la relación molar del número de moles de unidades monoméricas del agente de expansión/número de moles de iridio varía de 0,0005 a 7.
- 50 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado por que el agente de expansión se selecciona entre homopolímeros y copolímeros de acrilato, metacrilato, óxido de etileno, óxido de metileno, óxido de propileno, epiclorhidrina, éter alilglicídico, estireno, butadieno, y una de sus mezclas.
- 55 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado por que el agente de expansión es un polimetacrilato de metilo, un copolímero de bloques de óxido de etileno y de óxido de propileno, o una de sus mezclas.
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, caracterizado por que la etapa de atomización ii) comprende las siguientes subetapas:
- 60 ii-1) pulverizar la disolución o la suspensión acuosa obtenida en la etapa i), para formar gotitas de dicha disolución o suspensión acuosa;
- ii-2) secar las gotitas en presencia de un flujo de gas caliente, para formar bolas compuestas sólidas que comprenden iridio y el agente de expansión; y
- 65 ii-3) recoger las bolas compuestas sólidas y/o dicho material.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por que la temperatura durante el secado en la etapa ii-2) varía de 35°C a 1000°C.

5 16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15, caracterizado por que la etapa de calcinación iii) se lleva a cabo a una temperatura de al menos 300°C y de como máximo de 600°C.

10 17. Uso de un material tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 u obtenido con un procedimiento tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 16, como catalizador anódico en un electrolizador de agua PEM.

15 18. Uso de un material tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 u obtenido con un procedimiento tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 16, para la fabricación de diodos electroluminiscentes para diversos dispositivos electrónicos, o para automóviles.

19. Electrolizador de agua PEM que comprende en el ánodo un material tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 u obtenido según un procedimiento tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 9 a 16.

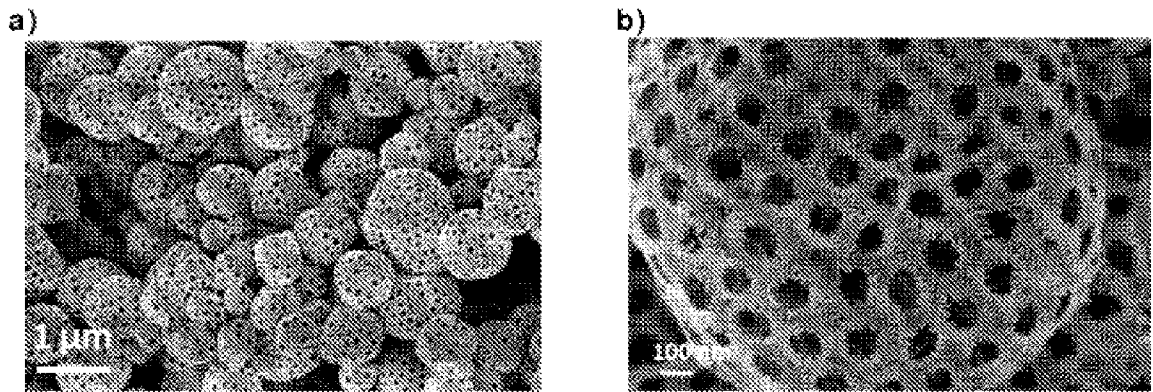


FIG. 1

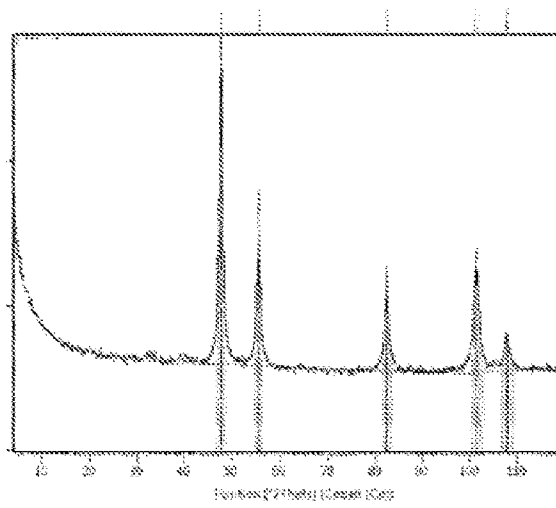


FIG. 2

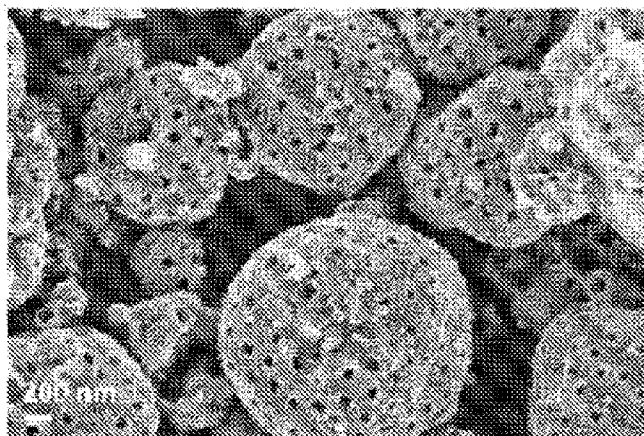
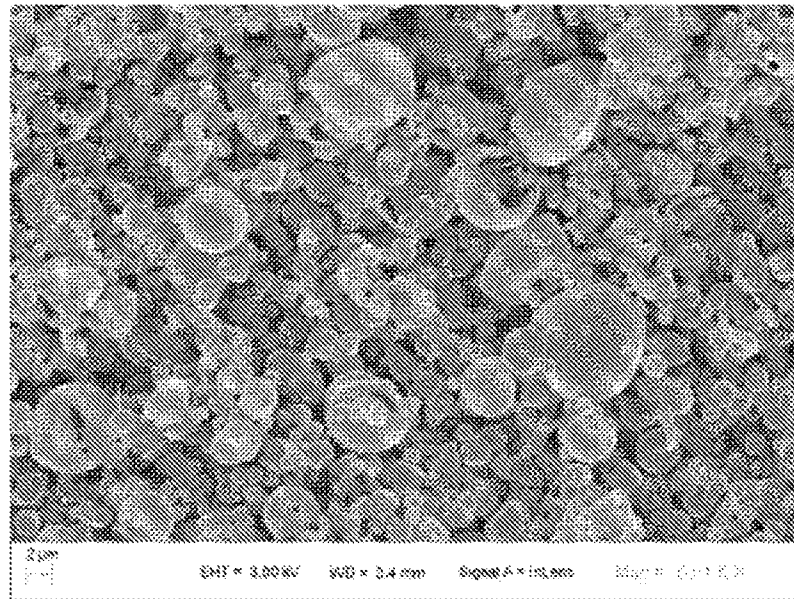


FIG. 3

a)



b)

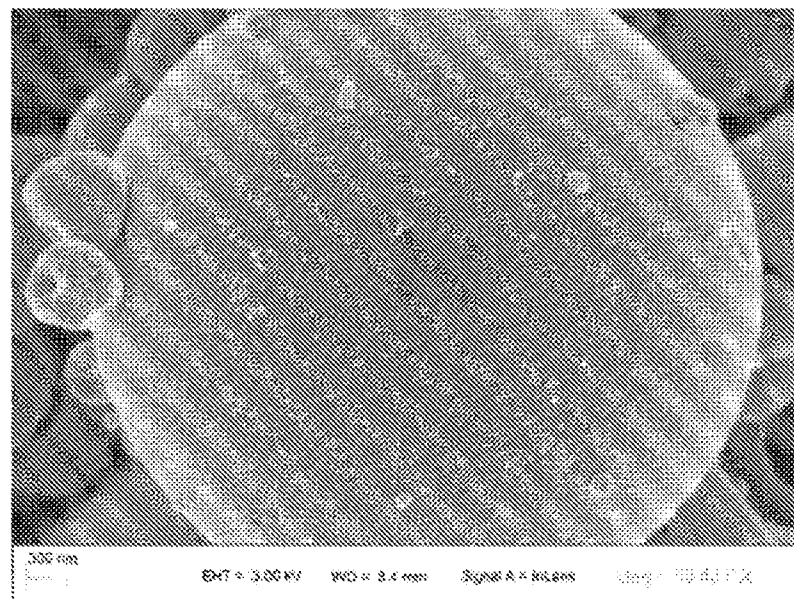
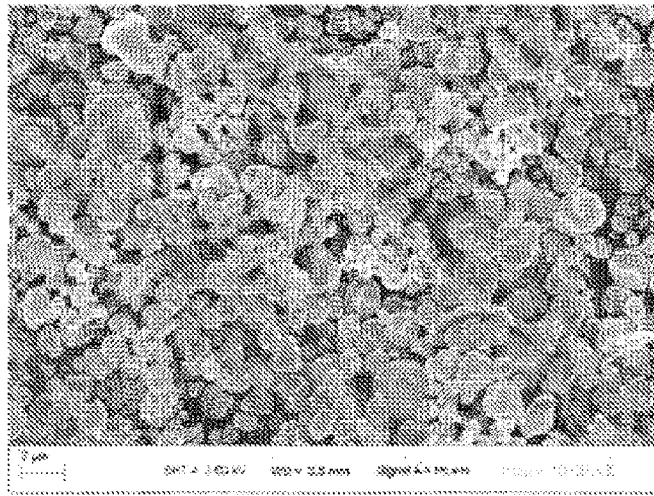
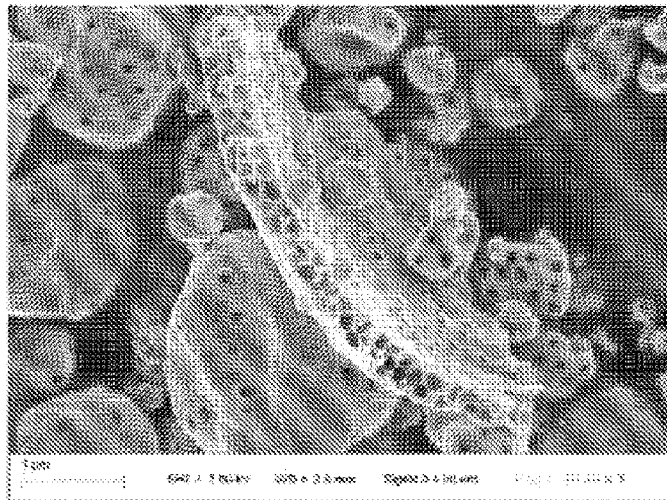


FIG. 4

a)



b)



c)

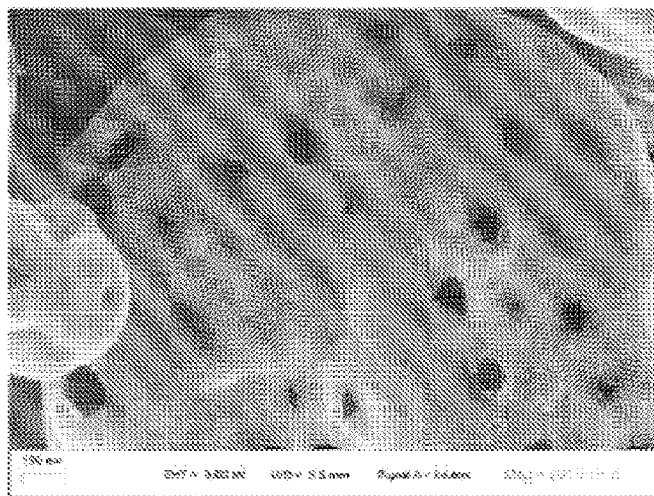


FIG.5

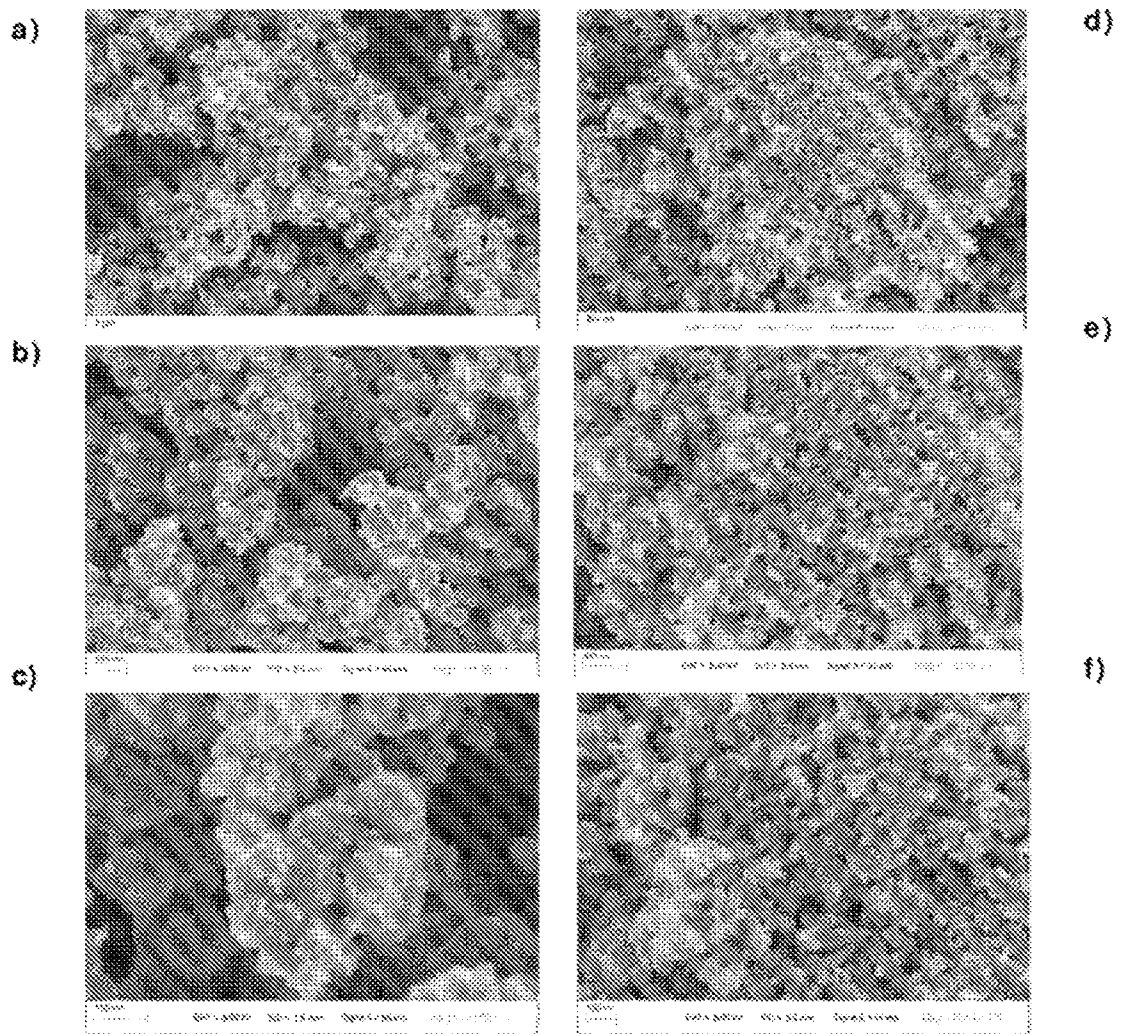
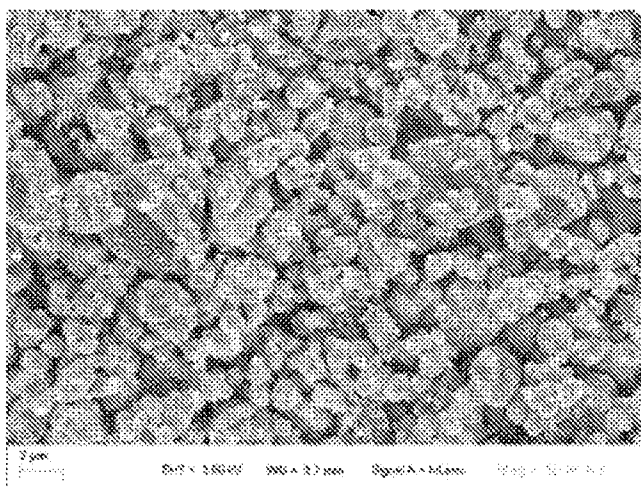


FIG.6

a)



b)

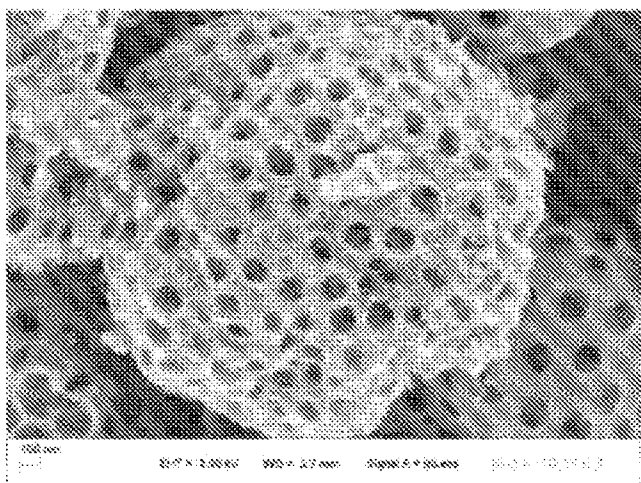


FIG.7

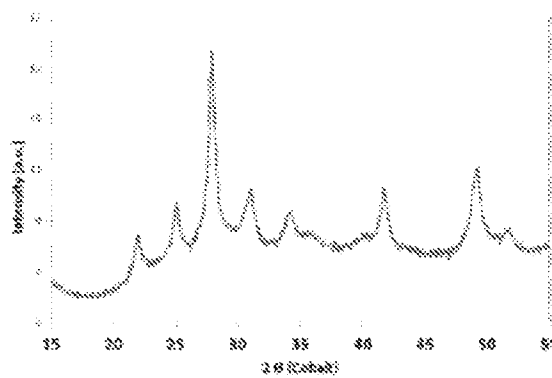
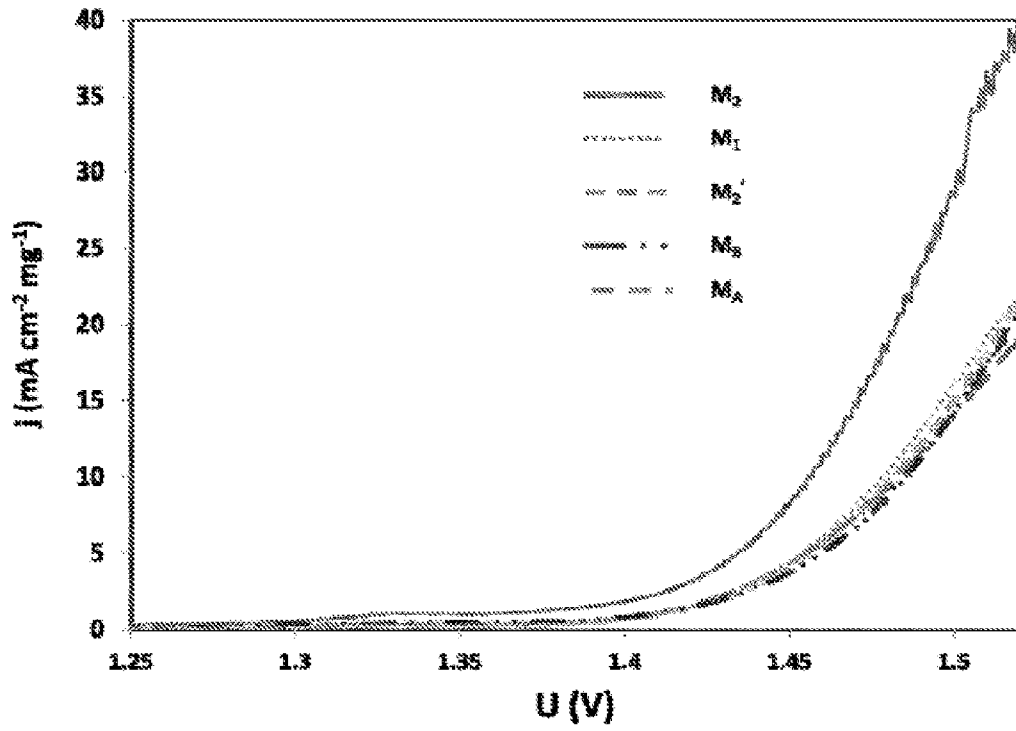


FIG.8

a)



b)

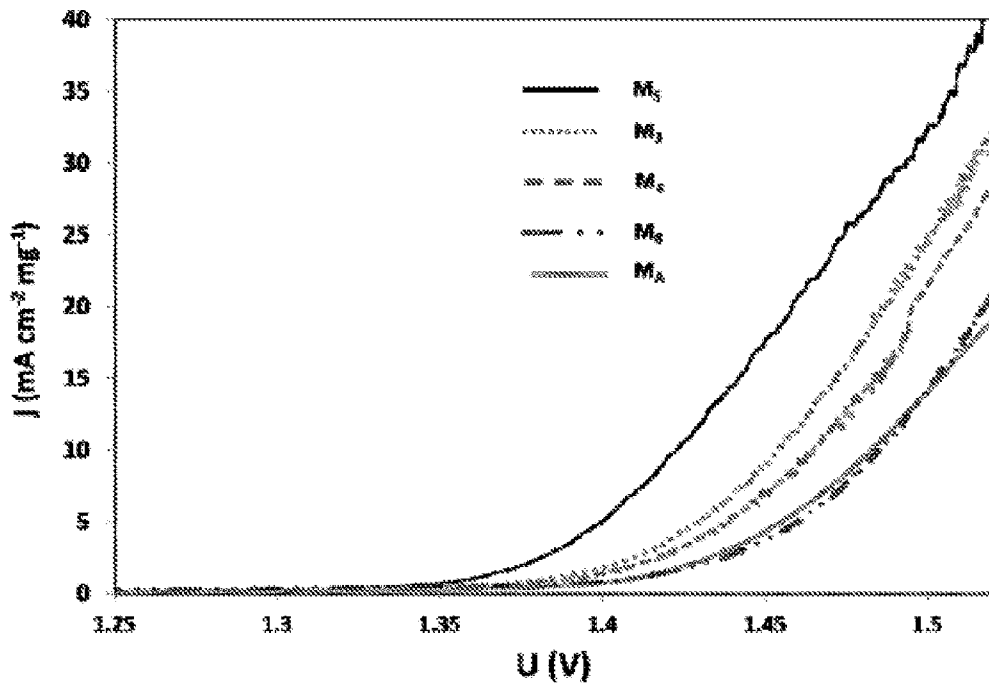


FIG. 9

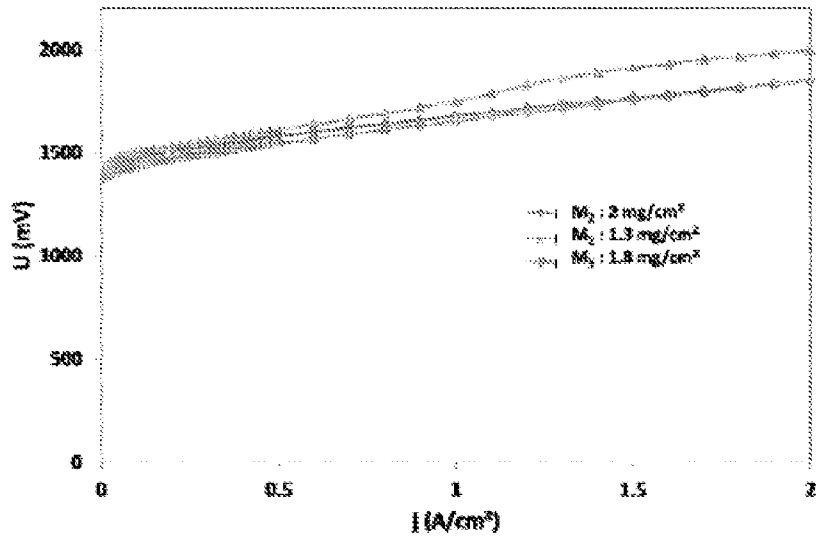
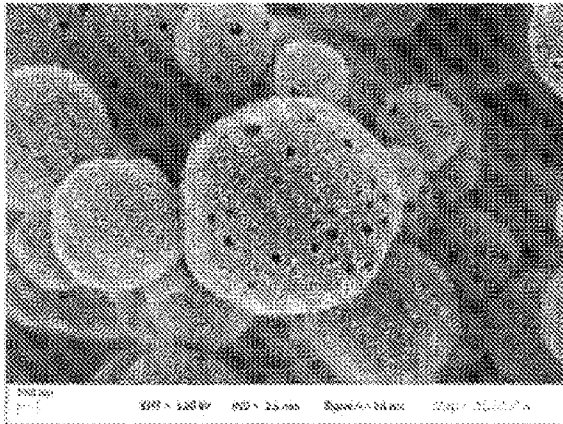


FIG. 10

a)



b)

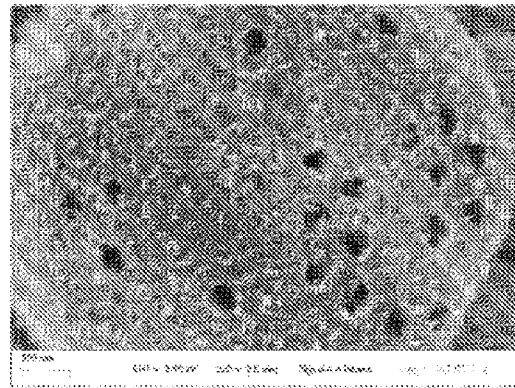


FIG. 11

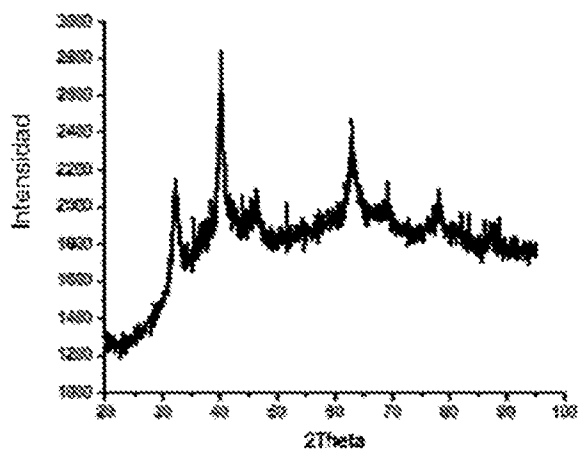
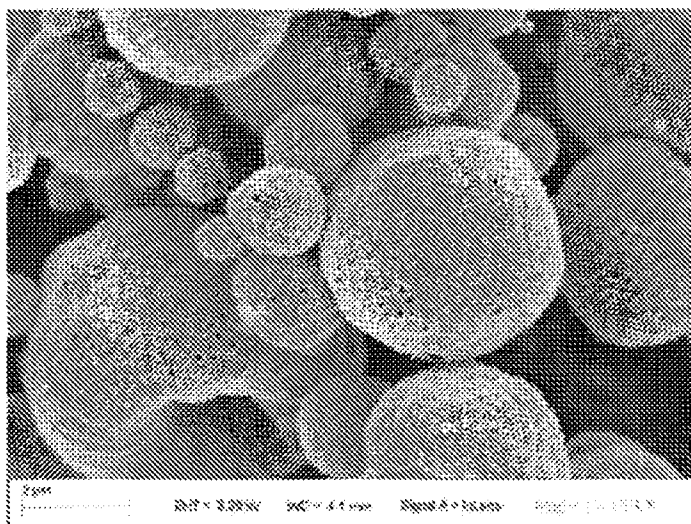


FIG.12

a)



b)

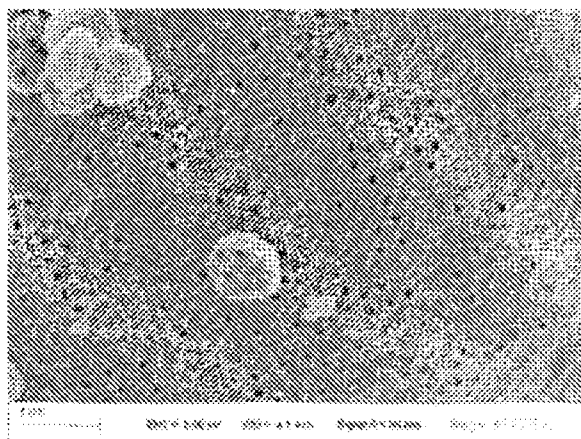


FIG.13

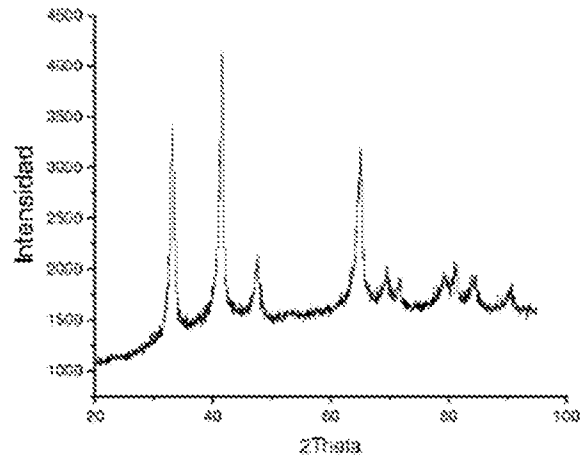
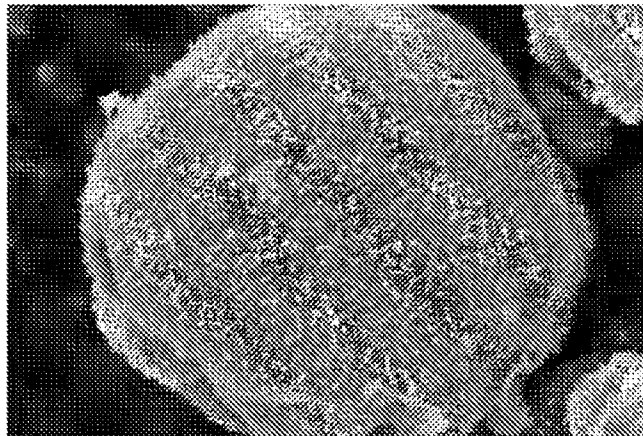


FIG. 14

a)



b)

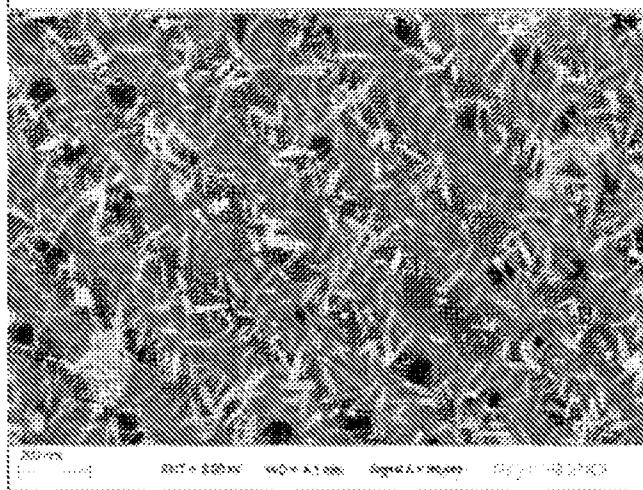


FIG. 15

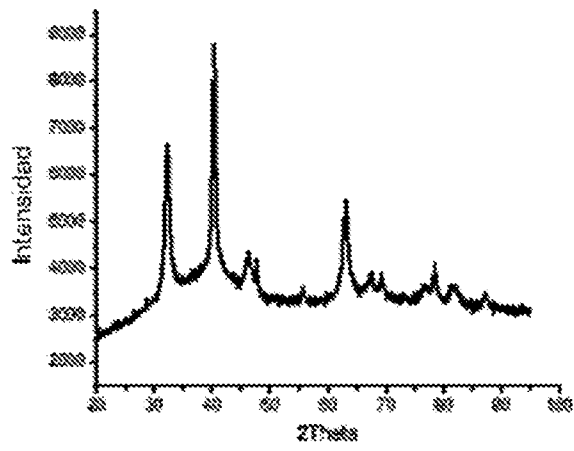
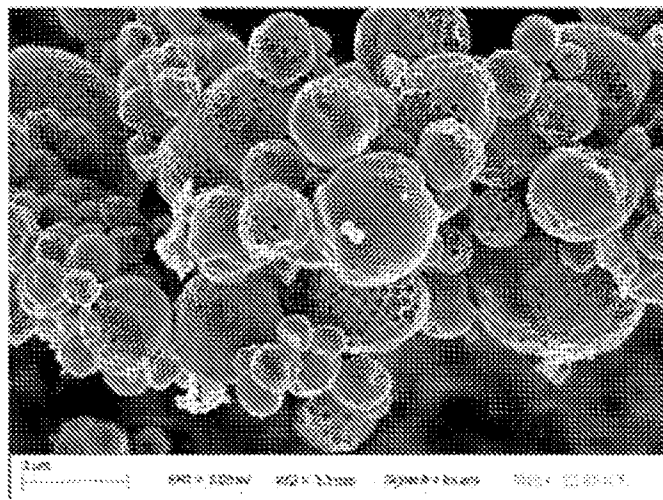


FIG. 16

a)



b)

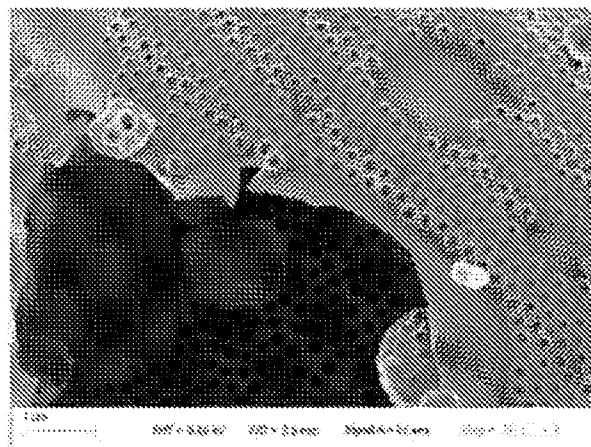


FIG. 17

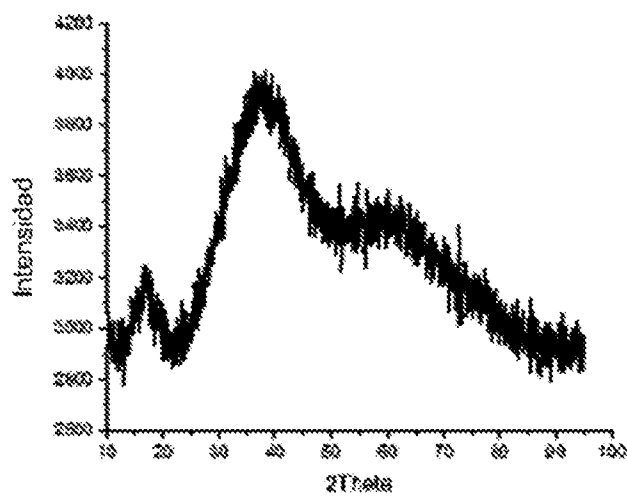


FIG.18

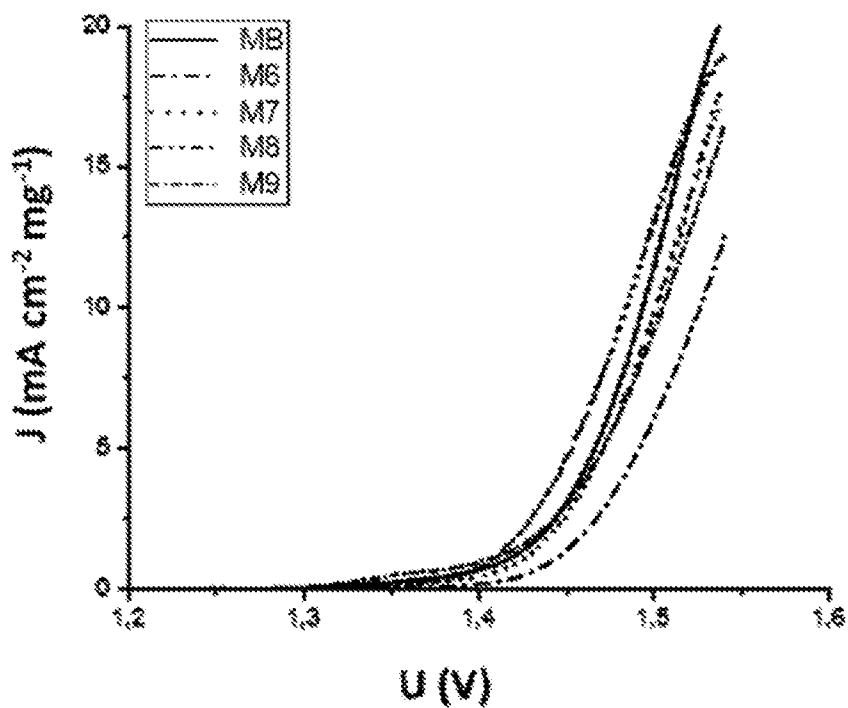


FIG.19