

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 966 033**

51 Int. Cl.:

**H01M 8/10** (2006.01)

**H01M 4/86** (2006.01)

**H01M 4/88** (2006.01)

**H01M 4/92** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2019 E 19206896 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2023 EP 3817110**

54 Título: **Catalizador de alta estabilidad para una celda electroquímica**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.04.2024**

73 Titular/es:

**HERAEUS PRECIOUS METALS GMBH & CO. KG  
(100.0%)  
Heraeusstraße 12-14  
63450 Hanau, DE**

72 Inventor/es:

**HASCHÉ, FRÉDÉRIC;  
NESSELBERGER, MARKUS;  
KUWERTZ, NADIA;  
EWEINER, FLORIAN;  
STOICA, LEONARD;  
MICHAUD-BERNLOCHNER, JULIE;  
RAMIREZ CASTRO, CLAUDIA y  
SAMUELIS, DOMINIK**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 966 033 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Catalizador de alta estabilidad para una celda electroquímica

5 La presente invención se refiere a un catalizador que puede usarse en una celda electroquímica - en particular, una celda de combustible PEM o de electrólisis PEM - y tiene una alta estabilidad.

10 Los metales nobles como el platino (como metal elemental o en forma de aleación) se utilizan como catalizador en celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico (celdas de combustible "PEM"). Tanto la oxidación del hidrógeno en el ánodo como la reducción del oxígeno en el cátodo pueden ser catalizadas por platino u otro metal noble adecuado; véase, p. ej., "*PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*", publicado por: J. Zhang, 2008, Springer Verlag, pág. 110-115, con respecto a la reducción de oxígeno catódico ("*ORR*", "*Reacción de reducción de oxígeno*"), y las pág. 149-156, con respecto a la oxidación del hidrógeno anódico ("*HOR*", "*reacción de oxidación de hidrógeno*").

15 Para generar un área de superficie electroquímicamente activa lo más alta posible, el material que contiene platino catalíticamente activo se presenta frecuentemente en forma de nanopartículas sobre un material de sustrato. Los materiales de carbono se utilizan frecuentemente como sustratos.

20 Los materiales de carbono utilizados como sustratos pueden ser porosos. El experto en la técnica conoce métodos de producción con los que se puede ajustar selectivamente la porosidad. En el caso de un método de producción también denominado "*nanofusión*" se aplica primero un sólido inorgánico poroso (también denominado plantilla o estructura huésped) y se infiltra con un precursor orgánico, por ejemplo. El precursor orgánico presente en los poros de la plantilla inorgánica se carboniza mediante un tratamiento térmico, y se forma un material de carbono carbonizado que tiene una mayor proporción de átomos de carbono que el precursor orgánico. Después se elimina la plantilla inorgánica, p. ej., mediante la acción de un ácido o base, y se expone el material carbonizado rico en carbono. El método de "*nanofusión*" y los posibles usos de los materiales de carbono porosos producidos con el mismo (p. ej., como material sustrato de metales catalíticamente activos) se describen, por ejemplo, en J. Yu, *Accounts of Chemical Research*, 46, 2013, pág. 1.397-1.406; P. Strasser y col., *ChemPhysChem*, 13, 2012, pág. 1.385-1.394; y Ch. Neumann y col., *Journal of Materials Chemistry*, 22, 2012, pág. 10.787-10.794.

35 Bajo las condiciones de funcionamiento de una celda de combustible PEM, puede haber una corrosión oxidativa del material de carbono que funciona como sustrato y, como resultado de este daño al material sustrato, puede haber una caída de potencia en la celda de combustible.

40 Por ejemplo, el agotamiento del hidrógeno combustible (compañero oxidante de la reacción general) puede ocurrir en el lado del ánodo durante el funcionamiento de una celda de combustible PEM. Este fenómeno se conoce como agotamiento del hidrógeno y conduce a la inversión de las celdas de combustible. Esto da como resultado la oxidación del carbono (C a CO<sub>2</sub>) y eventualmente el colapso de la estructura porosa del electrodo y una caída de potencia. Incluso durante el arranque o la parada de la celda de combustible, puede producirse una degradación oxidativa del material de carbono en el lado del cátodo.

45 Se sabe que la estabilidad a la corrosión de un material de carbono en una celda de combustible PEM - en particular también en el caso de una inversión de polaridad de la tensión del electrodo o durante el arranque o la parada de la celda de combustible - puede ser mejorado cuando el material de carbono ha sido grafitizado; véase, p. ej., C. Zhang y col., *Catalysts*, 2016, 6, 197, doi: 10.3390/catal6120197; y C. Liu y col., *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, pág. 1.808-1.825.

50 El carbono grafitizado es un material de carbono que, como resultado de un tratamiento térmico de un material de partida grafitizable a alta temperatura, tiene al menos parcialmente una estructura de grafito; véase, por ejemplo, H.B. Böhm y col., *Pure & Appl. Chem.*, 67, 1995, pág. 473-506. La estructura del grafito se revela en sí, por ejemplo, mediante las correspondientes reflexiones de difracción en un difractograma de rayos X.

55 Sin embargo, la grafitización puede conducir a una reducción del área de superficie específica del material de carbono y/o de la fuerza adhesiva de las partículas de platino sobre el área de superficie de carbono.

60 El documento EP 2 954 951 A1 describe un método para producir un material de carbono grafitizado, poroso, cargado con metales nobles. En este método, inicialmente se añade un sólido inorgánico poroso que actúa como plantilla y sus poros se impregnan posteriormente con un compuesto de partida orgánico líquido ("precursor"). La plantilla inorgánica se elimina después de la carbonización del compuesto de partida orgánico para formar un material de carbono carbonizado. El material de carbono carbonizado expuesto se grafitiza mediante un tratamiento térmico, y este material de carbono grafitizado se somete luego a un tratamiento de activación en una atmósfera oxidante. El tratamiento de activación se realiza al aire a una temperatura de 400-500 °C. El material de carbón grafitado activado actúa como sustrato para las partículas de metal platino. La composición soportada se puede usar como catalizador en una celda electroquímica (p. ej., una celda de combustible).

65

El documento US 2009/208780 A1 describe un método para producir un material de carbono grafitizado con una alta área de superficie específica, en donde primero se grafitiza un material de partida de carbono y este carbono grafitizado se somete a un tratamiento oxidativo para obtener un carbono grafitizado con una alta área de superficie específica.

5 El documento DE 10 2010 049 249 A1 describe un método para producir un material de carbono poroso. Este método comprende: (a) proporcionar una estructura de carbono porosa, (b) infiltrar la estructura de carbono con una sustancia precursora para carbono grafitizable y (c) carbonizar la sustancia precursora para formar el producto de carbono.

10 El documento EP 1 760 810 A1 describe un conjunto de electrodos de membrana para una celda de combustible. La capa que contiene catalizador del conjunto de electrodos de membrana contiene como sustrato, por ejemplo, un material de carbono grafitizado hidrófugo.

15 Un objeto de la presente invención es proporcionar un catalizador con alta estabilidad a la corrosión en las condiciones operativas de una celda de combustible PEM o una celda de electrólisis PEM. Cuando se utiliza en una celda de combustible PEM, el catalizador debe presentar una alta estabilidad a la corrosión incluso en caso de agotamiento del hidrógeno en el lado del ánodo, o durante el arranque o parada en el lado del cátodo. Preferiblemente, la alta estabilidad no debería lograrse a costa de una actividad reducida, p. ej., un área de superficie electroquímicamente activa (EASA) baja.

20 El objetivo se consigue mediante un método para producir un catalizador para una celda electroquímica, en donde

- se trata un material de carbono poroso y grafitado con
- 25 - un plasma que contiene oxígeno, o
- un medio acuoso que contiene un agente oxidante, en donde la temperatura del medio acuoso cuando se trata el material de carbono poroso grafitizado es de 70 °C a 100 °C,
- 30 - al menos un compuesto de metal noble se deposita sobre el material de carbono tratado de manera que se obtenga un material de carbono impregnado,
- el material de carbono impregnado se pone en contacto con un agente reductor de manera que el compuesto de metal noble se reduce a un metal noble metálico, y se obtiene un material de carbono cargado con metal noble.

35 Los materiales de carbono porosos, grafitizados son conocidos por el experto en la técnica y pueden prepararse mediante métodos conocidos o disponibles comercialmente. Por ejemplo, un material de carbono grafitizable poroso se somete a un tratamiento térmico (por ejemplo, a una temperatura en el intervalo de 1.400 °C a 3.000 °C) de manera que se formen regiones que tienen una estructura de grafito en el material de carbono.

40 En una realización, el material de carbono poroso grafitizado tiene, por ejemplo, un grado de grafitización de al menos 60 %, y más preferiblemente de al menos 63 %. Por ejemplo, el grado de grafitización está en el intervalo de 60-90 %, y más preferiblemente de 63-80 %.

45 Como es conocido por el experto en la técnica y se describe, por ejemplo, en el documento EP 2 954 951 A1, el grado de grafitización  $g$  (en %) se puede determinar basándose en la siguiente fórmula (1):

$$g = [(344 \text{ pm} - d_{002}) / (344 \text{ pm} - 335,4 \text{ pm})] \times 100 \quad (1)$$

50 donde  $d_{002}$  es la distancia grafito-plano basal, que se determina mediante la conocida ecuación de Bragg basándose en la reflexión de difracción del plano (002) en el difractograma de polvo del material de carbono grafitado.

En una realización adicional, el material de carbono poroso grafitado tiene, por ejemplo, una relación  $La/Lc$  de al menos 0,15. Preferiblemente, la relación de  $La$  a  $Lc$  es de 0,15 a 3,0, y más preferiblemente de 0,15 a 1,5 o de 0,15 a 0,5. Como es conocido por el experto en la técnica,  $La$  y  $Lc$  son una medida de los tamaños medios de cristalitas en dirección paralela ( $La$ ) y en dirección perpendicular ( $Lc$ ) con respecto a los planos basales de la estructura de grafito. Como se describirá con más detalle a continuación,  $La$  y  $Lc$  se determinan de manera conocida mediante difracción de polvo y aplicación de la ecuación de Scherrer. La determinación del valor de  $La$  se realiza sobre la base de la reflexión de difracción del plano (100) ("reflexión de difracción 100"), y la determinación del valor de  $Lc$  se realiza sobre la base de la reflexión de difracción del plano (002) ("reflexión de difracción 002") en el difractograma de polvo del material de carbono grafitado.

El material de carbono poroso grafitado se puede obtener, por ejemplo, sometiendo primero un compuesto de partida orgánico ("precursor" orgánico) a carbonización para obtener un material de carbono carbonizado, y después grafitizando dicho material de carbono carbonizado. Como es conocido por el experto en la técnica, en el caso de la carbonización, un precursor orgánico se trata térmicamente en atmósfera inerte (pirólisis), en donde se obtiene como

un sólido producto de carbonización, sólido que tiene un mayor contenido de carbono en comparación con el precursor. La carbonización tiene lugar, por ejemplo, a una temperatura de 500 °C a 1200 °C, y más preferiblemente de 500 °C a 900 °C o de 700 °C a 900 °C. Como se describe con más detalle a continuación, la carbonización del precursor orgánico puede tener lugar, por ejemplo, en los poros de un material plantilla inorgánico. Para este caso, puede preferirse que la temperatura de carbonización sea de 500 °C a 900 °C o de 700 °C a 900 °C para evitar una reacción entre el material de plantilla inorgánico y el producto de carbonización. La grafitización tiene lugar, por ejemplo, a una temperatura en el intervalo de 1.400 °C a 3.000 °C, y más preferiblemente de 2.000 °C a 2.500 °C.

El experto en la técnica conoce compuestos de partida orgánicos adecuados que pueden convertirse en un material de carbono grafitado mediante carbonización y grafitización. Por ejemplo, el compuesto de partida orgánico es un compuesto polihidroxilado o una breas.

El compuesto polihidroxilado es, por ejemplo, un sacárido, un alcohol polivinílico o una resina fenólica. Por ejemplo, se puede usar como sacárido un monosacárido, un disacárido, un oligosacárido (3-10 unidades de sacárido) o un polisacárido (p. ej., almidón).

Las breas son residuos de la destilación del alquitrán. Según el origen se puede distinguir, por ejemplo, entre breas de alquitrán de hulla, breas de alquitrán de madera, breas de petróleo, breas de aceite de pino o breas de aceite de pescado. Las breas son generalmente materiales termoplásticos.

En una realización preferida, el material de carbono poroso grafitizado se puede obtener mediante un método o el material de carbono poroso grafitizado se produce mediante un método que comprende las siguientes etapas:

- se impregna un sólido inorgánico poroso con un compuesto de partida orgánico,
- el compuesto de partida orgánico presente en el sólido inorgánico poroso se carboniza de manera que se obtiene un material de carbono carbonizado,
- se elimina el sólido inorgánico,
- el material de carbono carbonizado expuesto por la eliminación del sólido inorgánico se grafitiza.

Respecto a los compuestos de partida orgánicos adecuados, se puede hacer referencia a las declaraciones anteriores. En una realización preferida, se utiliza un compuesto polihidroxilado como compuesto de partida orgánico con el que se impregna el sólido inorgánico poroso. En el contexto de la presente invención, se ha descubierto que se puede lograr una mejora adicional en la estabilidad oxidativa y en el área de superficie electroquímicamente activa de la composición catalítica cuando el material de carbono poroso grafitizado se produjo usando un compuesto polihidroxilado (por ejemplo, un sacárido, un alcohol polivinílico o una resina fenólica).

El experto en la técnica conoce sólidos porosos adecuados que pueden usarse como plantilla en la nanofusión. Por ejemplo, el sólido poroso es  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o un óxido de metal de transición. El sólido inorgánico poroso puede estar compuesto, por ejemplo, de partículas unidas entre sí, en donde las cavidades entre las partículas representan el volumen de poros para la absorción del precursor orgánico. Las plantillas inorgánicas que pueden usarse para la nanofusión se describen, por ejemplo, en J. Yu, Accounts of Chemical Research, 46, 2013, pág. 1397-1406; P. Strasser y col., ChemPhysChem, 13, 2012, pág. 1.385-1.394; y Ch. Neumann y col., Journal of Materials Chemistry, 22, 2012, pág. 10.787-10.794; y en los documentos EP 2 954 951 A1 y EP 2 528 879 B1.

Para la etapa de impregnación, el compuesto de partida orgánico está presente preferiblemente en forma líquida (p. ej., en forma fundida o disuelta). El cuerpo sólido poroso inorgánico se pone en contacto con el compuesto de partida orgánico líquido, de manera que el compuesto de partida orgánico pueda difundirse en los poros del cuerpo sólido inorgánico.

Con respecto a una temperatura de carbonización adecuada del compuesto de partida orgánico presente en el cuerpo sólido poroso inorgánico, se puede hacer referencia a las declaraciones anteriores. La carbonización tiene lugar, por ejemplo, a una temperatura de 500 °C a 1200 °C, y más preferiblemente de 500 °C a 900 °C o de 700 °C a 900 °C. La carbonización tiene lugar en una atmósfera de gas inerte - por ejemplo bajo argón o preferiblemente bajo nitrógeno. Como producto de carbonización se obtiene un sólido que tiene un mayor contenido de carbono en comparación con el compuesto de partida orgánico. Para mantener el riesgo de una reacción entre el sólido inorgánico y el material de carbono carbonizado lo más bajo posible, la carbonización tiene lugar preferiblemente entre 500 °C y 900 °C o entre 700 °C y 900 °C.

El experto en la técnica conoce métodos con los que se puede eliminar el sólido inorgánico sin perjudicar significativamente el material de carbono carbonizado. Por ejemplo, el sólido inorgánico se elimina mediante la acción de un ácido o una base.

Con respecto a una temperatura de grafitización adecuada del material de carbono carbonizado expuesto por la eliminación del sólido inorgánico, se puede hacer referencia a las declaraciones anteriores. La grafitización tiene lugar, por ejemplo, a una temperatura en el intervalo de 1.400 °C a 3.000 °C, y más preferiblemente de 2.000 °C a 2.500 °C.

- 5 También se encuentran comercialmente disponibles materiales de carbono porosos grafitizados adecuados, por ejemplo bajo la etiqueta Porocarb® de Heraeus.

El material de carbono grafitado poroso tiene, por ejemplo, un área de superficie BET específica del orden de 5 m<sup>2</sup>/g a 200 m<sup>2</sup>/g, y más preferiblemente de 10 m<sup>2</sup>/g a 100 m<sup>2</sup>/g o 30-80 m<sup>2</sup>/g.

- 10 El material de carbono grafitado poroso tiene, por ejemplo, un volumen de poros de 0,7 cm<sup>3</sup>/g a 3,5 cm<sup>3</sup>/g, y más preferiblemente de 0,9 cm<sup>3</sup>/g a 2,5 cm<sup>3</sup>/g. Por ejemplo, al menos 75 % del volumen de poros lo ocupan macroporos que tienen un diámetro de poro en el intervalo de 100 nm a 5.000 nm.

- 15 En una realización preferida, el material de carbono grafitado poroso tiene una relación La/Lc en el intervalo de 0,15 a 0,5 y un área de superficie BET específica en el intervalo de 30-80 m<sup>2</sup>/g.

En el método de la presente invención, el material de carbono poroso grafitado descrito anteriormente se trata con un plasma que contiene oxígeno o un medio acuoso que contiene un agente oxidante.

- 20 El plasma es, por ejemplo, un plasma de baja presión, o un plasma de presión normal o de presión atmosférica. En el caso de un plasma de baja presión, para la generación del plasma se utiliza un gas con una presión relativamente baja, p. ej., < 10 mbar o incluso < 1 mbar. En el caso de un plasma a presión normal, la generación de plasma se realiza, por ejemplo, a presión atmosférica (1 bar +/- 0,1 bar).

- 25 El gas utilizado para la generación del plasma que contiene oxígeno contiene oxígeno (O<sub>2</sub>) o incluso se compone de oxígeno. Además de oxígeno, el gas que contiene oxígeno también puede comprender, por ejemplo, uno o varios componentes gaseosos inertes. El gas que contiene oxígeno utilizado para la generación de plasma es, por ejemplo, aire o aire enriquecido con O<sub>2</sub>. También puede ser, por ejemplo, O<sub>2</sub> en mezcla con uno o más gases nobles.  
30 Preferiblemente, el gas usado para la generación del plasma que contiene oxígeno comprende oxígeno (O<sub>2</sub>) a una concentración de al menos 20 % en volumen, y más preferiblemente al menos 95 % en volumen.

El plasma funciona, por ejemplo, con una potencia de 50 W a 250 W.

- 35 El material de carbono poroso grafitado se trata con el plasma que contiene oxígeno durante un periodo de tiempo de, por ejemplo, 10 a 60 minutos.

- 40 El agente oxidante presente en el medio acuoso es, por ejemplo, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, un permanganato (p. ej., KMnO<sub>4</sub>), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o una mezcla de al menos dos de los agentes oxidantes antes mencionados (p. ej., una mezcla de HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

El agente oxidante está presente en el medio acuoso, por ejemplo, en una concentración de al menos 20 % en peso - por ejemplo, 20 % en peso a 80 % en peso.

- 45 En una realización preferida, el agente oxidante es HNO<sub>3</sub>. El medio acuoso que contiene HNO<sub>3</sub> es, por ejemplo, ácido nítrico concentrado. Se sabe que el contenido de HNO<sub>3</sub> del ácido nítrico concentrado disponible comercialmente es aproximadamente 69 % en peso.

- 50 La temperatura del medio acuoso durante el tratamiento del material de carbono poroso grafitado es de 70 °C a 100 °C, y más preferiblemente de 80 °C a 95 °C.

El material de carbono poroso grafitado se trata con el medio acuoso que contiene el agente oxidante durante un período de 30 minutos a 180 minutos, por ejemplo. Después se puede lavar con agua y secar.

- 55 El material de carbono poroso grafitado tratado con el plasma que contiene oxígeno o el medio acuoso que contiene agente oxidante tiene, por ejemplo, un contenido de oxígeno, determinado mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), en el intervalo de 0,1 a 10 %, y preferiblemente de 0,5 a 5 %.

- 60 En el espectro Raman, el material de carbono poroso grafitado tratado con el plasma que contiene oxígeno o el medio acuoso que contiene agente oxidante tiene, por ejemplo, una banda G y una banda D, cuya relación de intensidad I<sub>G</sub>/I<sub>D</sub> es al menos 2,7, y más preferiblemente al menos 3,3. Por ejemplo, I<sub>G</sub>/I<sub>D</sub> está en el intervalo de 2,7 a 4,2, y más preferiblemente de 3,3 a 3,9. Como es conocido por el experto en la técnica, la banda G aparece a aproximadamente 1.582 cm<sup>-1</sup>, y la banda D aparece aproximadamente a 1.350 cm<sup>-1</sup>.

Como se ha indicado anteriormente, se deposita un compuesto de metal noble sobre el material de carbono previamente tratado con el plasma que contiene oxígeno o el medio acuoso que contiene agente oxidante, de manera que se obtiene un material de carbono impregnado.

5 El metal noble es preferiblemente un metal del grupo de los metales del platino, y en particular platino.

En una realización preferida, el compuesto de metal noble se deposita sobre el material de carbono en un medio acuoso.

10 El experto en la técnica conoce compuestos de platino que se pueden utilizar para la impregnación de un material de sustrato (preferiblemente en un medio acuoso) y una reducción posterior a platino metálico.

15 Por ejemplo, el compuesto de platino es un compuesto de Pt(II) o de platino(IV), por ejemplo, una sal de Pt(II) o Pt(IV) o un complejo de Pt(II) o Pt(IV) o un compuesto organometálico de Pt. Compuestos de platino ilustrativos pueden ser ácido hexacloroplatínico o una sal de este ácido, un nitrato de platino, un haluro de platino, acetilacetato de platino u oxalato de platino, o una mezcla de al menos dos de estos compuestos.

20 Si las partículas metálicas de platino a producir con el método según la invención deben contener además un elemento de aleación, además del compuesto de platino se pueden añadir al medio acuoso uno o más compuestos metálicos. En este caso, el material de carbono que actúa como sustrato se impregna no sólo con el compuesto de platino, sino también con el compuesto metálico adicional. Este otro compuesto metálico puede ser, por ejemplo, un metal noble o cualquier otro metal de transición. Este otro compuesto puede ser, por ejemplo, una sal, un complejo o un compuesto organometálico.

25 Para la etapa de impregnación, el material de carbono y el compuesto de platino que se va a depositar sobre el mismo se pueden introducir en el medio acuoso simultáneamente o sucesivamente. Por ejemplo, primero se dispersa el material de carbono en el medio acuoso y después se añade el compuesto de platino (por ejemplo, en forma de una solución acuosa).

30 El experto en la técnica conoce las condiciones adecuadas para la impregnación del material de carbono con el compuesto de platino. Preferiblemente, el medio acuoso se agita continuamente durante la etapa de impregnación.

35 El pH del medio acuoso durante la etapa de impregnación se puede variar en un amplio intervalo. Por ejemplo, durante la etapa de impregnación, el medio acuoso tiene un pH de como máximo 9,5; y más preferiblemente como máximo 6,0.

Durante la etapa de impregnación, la temperatura del medio acuoso es, por ejemplo, de 20 °C a 95 °C, más preferiblemente de 40 °C a 90 °C o de 60 °C a 80 °C, y en particular de 50 °C a 70 °C.

40 La relación en masa del platino presente en el compuesto de platino con respecto al material de carbono es, por ejemplo, 1/10 - 8/10, y más preferiblemente 2/10 - 7/10.

45 El material de carbono está presente en el medio acuoso, por ejemplo, en una cantidad de 0,05 % en peso a 2,5 % en peso, y más preferiblemente de 0,1 % en peso a 2,0 % en peso.

La duración de la etapa de impregnación se selecciona de manera que el compuesto de platino pueda depositarse en cantidad suficiente sobre el material de carbono que funciona como material de sustrato. Un experto en la técnica puede determinar una duración adecuada basándose en experimentos rutinarios.

50 Durante la etapa de impregnación, el compuesto de platino se adsorbe sobre la superficie del material de carbono. Dado que el material de carbono es poroso, se trata especialmente de una superficie interior, es decir, una superficie que se encuentra dentro de los poros. Como resultado de la etapa de impregnación se obtiene un material de carbono impregnado (es decir, cargado con el compuesto de platino).

55 Como se ha mencionado anteriormente, el material de carbono impregnado se pone en contacto con un agente reductor de manera que el compuesto de metal noble se reduce a un metal noble metálico, y se obtiene un material de carbono cargado con metal noble.

60 Como ya se ha mencionado anteriormente, el metal noble metálico puede ser un metal noble elemental (p. ej., platino elemental) o una aleación de metal noble (p. ej., una aleación de Pt), en donde el metal noble en el caso de una aleación representa preferiblemente el componente presente en la concentración más alta, en % en peso, en la aleación.

La etapa de reducción tiene lugar preferiblemente en un medio acuoso.

65

Para la etapa de reducción, el medio acuoso tiene, por ejemplo, un pH en el intervalo de 1,5 - 7,0.

5 Mediante el contacto con el agente reductor se forma sobre el material de carbono un metal noble, preferiblemente platino metálico, por ejemplo en forma de partículas. El material de carbono cargado con metal noble producido mediante el método según la invención contiene el metal noble (preferiblemente platino) en, por ejemplo, una cantidad de 5 % en peso a 60 % en peso, y más preferiblemente de 15 % en peso a 50 % en peso, o de 25 % en peso a 50 % en peso.

10 Ácido fórmico, un borohidruro metálico (p. ej., un borohidruro de metal alcalino tal como  $\text{NaBH}_4$  y  $\text{LiBH}_4$ ), un hidruro de metal alcalino (p. ej., hidruro de sodio), hidrógeno ( $\text{H}_2$ ), un tiosulfato de metal (p. ej., un tiosulfato de metal alcalino tal como  $\text{NaS}_2\text{O}_3$ ), un aldehído (p. ej., formaldehído), un alcohol (p. ej., un alcohol monohidroxilado como isopropanol), hidracina, hidrato de hidracina, clorhidrato de hidracina o ácido ascórbico, o una mezcla de al menos dos de estos agentes reductores se puede usar como el agente reductor.

15 Basándose en sus conocimientos técnicos, el experto en la técnica puede determinar una temperatura adecuada para la etapa de reducción (es decir, una temperatura adecuada del medio acuoso durante la etapa de reducción) en función del agente reductor que se utiliza. Para la etapa de reducción, la temperatura del medio acuoso está, por ejemplo, en el intervalo de 20 °C a 95 °C, más preferiblemente de 30 °C a 90 °C, incluso más preferiblemente de 50 °C a 80 °C, y en particular de 50 °C a 70 °C.

20 Después de la reducción del compuesto de metal noble al metal noble (que puede ser un metal noble elemental o una aleación de metal noble), la composición catalítica puede aislarse del medio acuoso mediante métodos convencionales y someterse a secado.

25 El método según la invención descrito anteriormente se puede utilizar para obtener un catalizador para una celda electroquímica.

El catalizador contiene un material de carbono grafitizado y un metal noble presente en este material de carbono, en particular platino.

30 Con respecto a las propiedades preferidas del material de carbono grafitado, se puede hacer referencia a las declaraciones realizadas anteriormente.

El catalizador se puede obtener, por ejemplo, mediante un método que comprende las siguientes etapas:

35 - se impregna un sólido inorgánico poroso con un compuesto polihidroxilado - en particular, un sacárido, un alcohol polivinílico o una resina fenólica,

40 - el compuesto polihidroxilado presente en el sólido inorgánico poroso se carboniza - preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 500 - 900 °C - para obtener un material de carbono carbonizado,

- se elimina el sólido inorgánico;

45 - el material de carbono carbonizado expuesto por la eliminación del sólido inorgánico se grafitiza - preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 1.400 - 3.000 °C, y más preferiblemente de 2.000 - 2.500 °C - para obtener un material de carbono poroso grafitizado,

- el material de carbono poroso grafitizado se trata con un plasma que contiene oxígeno o un medio acuoso que contiene un agente oxidante,

50 - se deposita un compuesto de platino sobre el material de carbono tratado en un medio acuoso para obtener un material de carbono impregnado,

55 - el material de carbono impregnado se pone en contacto con un agente reductor de manera que el compuesto de platino se reduce a platino metálico y se obtiene un material de carbono cargado con platino.

Los métodos de medición utilizados en la presente invención se especifican a continuación.

#### Métodos de medición

60 Difractometría de polvo

El grado de grafitización y los tamaños de cristalitos  $L_a$  y  $L_c$  se determinaron mediante difractometría de polvo.

65 La difractometría de polvo se midió en un Difractómetro Stadi P de STOE & Cie. en geometría de transmisión de polvo. Un monocromador de enfoque Ge-111 proporciona radiación de rayos X de cobre monocromático  $K_{\alpha 1}$  a  $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$  (parámetros del generador: 40 kV, 30 mA). Algunos mg de materiales de muestra se trituraron finamente en un mortero

de ágata, se fijaron entre películas de celofán con pegamento blanco y se colocaron en el portamuestras de transmisión STOE. Se usó el detector STOE IPPSD. Las muestras se hicieron girar en el portamuestras de transmisión en el plano perpendicular al haz de rayos X a 50-150 rpm. Para la recogida de muestras se utilizó el software STOE WinXPOW. Las mediciones se realizaron en un intervalo de 2theta de 8° a 84°; el tiempo de grabación fue de 8.800 segundos. El tamaño de la etapa 2theta es 0,015°.

Grado de grafitización

El grado de grafitización g (en %) se determina basándose en la siguiente fórmula (1):

$$g = [(344 \text{ pm} - d_{002}) / (344 \text{ pm} - 335,4 \text{ pm})] \times 100 \quad (1)$$

donde  $d_{002}$  es la distancia grafito-plano basal, que se determina mediante la conocida ecuación de Bragg basándose en la línea de difracción del plano (002) en el difractograma de polvo del material de carbono grafitado.

La ecuación de Bragg conocida por el experto en la técnica es la siguiente:

$$d = (n * \lambda) / (2 * \sin \Theta)$$

donde

$\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X;

n es el orden de difracción, y

$\Theta$  es el ángulo de Bragg.

Determinación de los tamaños de cristalitos  $L_a$  y  $L_c$

Los tamaños de cristalitos  $L_a$  y  $L_c$  se determinaron mediante la anchura total a la mitad del máximo (FWHM) de las reflexiones 100 ( $L_a$ ,  $2\theta=42,223^\circ$ ) y 002 ( $L_c$ ,  $2\theta=26,382^\circ$ ) de la estructura de grafito hexagonal que se habían ajustado mediante un ajuste máximo. Para ello se utilizó el software de análisis de cristales STOE. Este software utiliza el método de Scherrer o la ecuación de Scherrer conocida por el experto en la técnica. Una muestra  $LaB_6$  se utilizó para determinar el ensanchamiento instrumental, lo que se restó del valor FWHM ajustado antes del cálculo.

La ecuación de Scherrer conocida por el experto en la técnica es la siguiente:

$$L = (K * \lambda) / ((\beta - \beta_{inst}) * \cos \Theta)$$

donde

L es el tamaño promedio de los cristalitos,

K es un factor de forma,

$\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,

$\beta$  es la anchura total a la mitad del máximo ("FWHM") de la reflexión,

$\beta_{inst}$  es la anchura total a la mitad del máximo ("FWHM") de  $LaB_6$  estándar,

$\Theta$  es el ángulo de Bragg.

Para  $L_a$  y  $L_c$  se utiliza respectivamente un factor de forma de 0,9.

Área de superficie específica BET

El área de superficie específica BET se determinó con nitrógeno como adsorbato a  $-196,15^\circ\text{C}$  ( $77^\circ\text{K}$ ) según la teoría BET (método multipunto, ISO 9277:2010).

Volumen de poros y distribución del diámetro de poros

El volumen de poros y distribución del diámetro de poros se determinaron mediante porosimetría de mercurio según la norma ISO 15901-1:2016. El procedimiento fue el siguiente: masa de muestra 30 mg; tensión superficial del mercurio 0,48 N/m; ángulo de contacto del mercurio  $140,0^\circ$ ; instrumento: Porotec Pascal 140 + 440; método de medición:

escaneo; presión inicial de llenado 0,0128 MPa; dilatómetro: polvo, volumen pequeño; preparación de la muestra: 8 h a 110 °C al vacío.

Contenido de metal noble (p. ej., platino)

5 El contenido de metal noble se determinó mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

Determinación del área de superficie electroquímicamente activa (EASA):

10 El área de superficie electroquímicamente activa se determinó a partir de la carga medida de la deposición de bajo potencial de hidrógeno. Para ello, se usaron las curvas de polarización en un electrolito saturado de argón con una velocidad de alimentación potencial de 50 mVs<sup>-1</sup>. La carga resulta de restar la capacitancia electroquímica de doble capa de la integración de la corriente en el tiempo. Un factor de conversión de 200 µCcm<sup>-2</sup> se utilizó para determinar el área de superficie del platino.

Contenido de oxígeno

20 El contenido de oxígeno se determina mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Las mediciones se llevaron a cabo en un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X (dispositivo PHI 5800 ESCA system) con una excitación de rayos X con radiación de Mg de 15 kV (no monocromática) y una duración de medición de 10 min. La determinación de la concentración se basó en factores de sensibilidad de estándares elementales.

Espectro Raman, relación de intensidad de las bandas G y D

25 Los espectros Raman de la muestra respectiva se registraron en tres puntos de medición diferentes con la excitación del láser a 532 nm, una potencia de aproximadamente 1,6 mW (3,2 %) y una duración de excitación de 30 segundos. Primero, se llevó a cabo un suavizado espectral (eliminación de ruido) y, después, una corrección de referencia en los espectros registrados utilizando el software del espectrómetro. Las bandas relevantes se calcularon mediante deconvolución (separación de bandas).

La invención se explica con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplos

35 Ejemplo 1 según la invención (EB1)

40 En EB1, se produjo un material de carbono poroso grafitizado mediante nanofusión mediante una plantilla de SiO<sub>2</sub> porosa que se impregna con sacarosa, carbonizándose la sacarosa, retirándose la plantilla de SiO<sub>2</sub> y grafitizándose el material de carbono carbonizado.

Tratamiento con plasma que contiene oxígeno

45 El material de carbono poroso grafitado se trató con un plasma que contenía oxígeno. Para la generación de plasma, oxígeno puro, presión: 0,3 mbar (plasma a baja presión); potencia: 200 W.

El tratamiento con plasma duró 30 min.

Deposición de un compuesto de platino sobre el material de carbono tratado con plasma

50 Se suspendieron 6 g del material de carbono tratado con plasma con 100 ml de agua, se añadieron a un reactor de doble carcasa y se llenaron con agua hasta 2 litros. La mezcla se agitó y la suspensión se calentó a 70 °C. Después de un tiempo de retención de 1 hora, se agregaron 40 g de una solución de nitrato de Pt de ácido nítrico (10 % en peso de Pt) y después se mantuvieron durante 1 hora con mezcla y temperatura constantes.

Reducción a platino metálico

60 Mediante la adición de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, el pH del medio acuoso se ajustó a un valor de 5,6. A continuación se añadió ácido fórmico, que sirvió como agente reductor. La mezcla se agitó y la temperatura del medio acuoso fue 70 °C. Durante la reducción, el compuesto de platino presente en el material de carbono se redujo a platino metálico. Esto produjo un material de carbono cargado de platino metálico. Después de 0,5 horas, la composición catalítica se separó por filtración del medio acuoso, se lavó con agua y se secó a 110 °C en una atmósfera de nitrógeno. El contenido de platino de la composición catalítica fue de 40 % en peso.

65 Ejemplo 2 según la invención (EB2)

El sustrato utilizado en EB2 es del mismo modo un material de carbono poroso grafitizado por nanofusión mediante una plantilla de SiO<sub>2</sub> porosa que se impregna con sacarosa, carbonizándose la sacarosa, retirándose la plantilla de SiO<sub>2</sub> y grafitizándose el material de carbono carbonizado.

5 Tratamiento con un medio acuoso que contiene agentes oxidantes

El material de carbono poroso grafitizado se dispersó a 70 °C durante 180 min en ácido nítrico a 69 % en peso mientras se agitaba. El material de carbono tratado se lavó con agua y se secó después de eliminarlo del ácido nítrico.

10 Deposición de un compuesto de platino sobre el material de carbono tratado

Se impregnaron 6 g del material de carbono tratado en el medio acuoso que contenía agente oxidante con un compuesto de platino en las mismas condiciones que en el Ejemplo EB1.

15 Reducción a platino metálico

La reducción a platino metálico tuvo lugar en las mismas condiciones que en el Ejemplo EB1. El contenido de platino de la composición catalítica fue de 40 % en peso.

20 Ejemplo comparativo 1 (VB1)

25 Como en los ejemplos EB1 y EB2 según la invención, el material de carbono poroso grafitizado utilizado en el ejemplo comparativo VB1 se produjo mediante nanofusión. Una plantilla de SiO<sub>2</sub> porosa se impregnó con brea P15 de Rain Carbon, Inc., como compuesto precursor orgánico, el compuesto precursor se carbonizó, la plantilla de SiO<sub>2</sub> se retiró y el material de carbono carbonizado se grafitó.

Tratamiento térmico en aire

30 El material de carbono poroso grafitado se sometió a tratamiento térmico en aire a 430 °C durante 13 horas.

Deposición de un compuesto de platino sobre el material de carbono tratado

35 Se impregnaron 6 g del material de carbono tratado térmicamente al aire con un compuesto de platino en las mismas condiciones que en el Ejemplo EB1.

Reducción a platino metálico

40 La reducción a platino metálico tuvo lugar en las mismas condiciones que en el Ejemplo EB1. El contenido de platino de la composición catalítica fue de 40 % en peso.

Investigación de la estabilidad del ciclo de arranque/parada (SUSD) de las composiciones catalíticas preparadas en EB1, EB2 y VB1:

45 Se prepararon celdas de prueba con las composiciones de catalizador producidas en EB1, EB2 y VB1, y la tensión de la celda se determinó en función del número de ciclos de arranque/apagado. Las pruebas SUSD se llevaron a cabo según lo descrito por Gasteiger y col., en *Journal of The Electrochemical Society*, **165** (16) F1349-F1357 (2018).

Los resultados fueron los siguientes:

50 EB1: 90 % de la tensión original después de 220 ciclos SUSD

EB2: 90 % de la tensión original después de 240 ciclos de SUSD

55 VB1: 90 % de la tensión original después de 70 ciclos SUSD

En comparación con la celda de prueba con la composición catalítica producida en VB1, las celdas de prueba con las composiciones catalíticas producidas en EB1 y EB2 muestran una disminución significativamente menor en la tensión de la celda en función del número de ciclos SUSD. Esto se debe a la mayor estabilidad a la corrosión del catalizador.

60 Tabla 1: Resultados de las pruebas de SUSD

	Tratamiento de activación	Número de ciclos SUSD a 90 % de la tensión original
EB1	Plasma	220
EB2	Medio acuoso oxidativo	240

<b>VB1</b>	Aire, 400 - 500 °C	70
------------	--------------------	----

Área de superficie electroquímicamente activa (EASA)

- 5 Para las composiciones catalíticas preparadas en EB1 y VB1 se determinó respectivamente el área de superficie electroquímicamente activa. Los resultados se enumeran en la Tabla 2.

Tabla 2: Áreas de superficie electroquímicamente activas EASA

	<b>Tratamiento de activación</b>	<b>EASA [m<sup>2</sup> Pt/g Pt]</b>
<b>EB1</b>	Plasma	49,7
<b>VB1</b>	Aire, 400 - 500 °C	33,5

- 10 La composición catalítica preparada con el método según la invención tiene un área de superficie electroquímicamente activa significativamente mayor en comparación con una composición catalítica cuyo soporte de carbono se trató térmicamente en aire antes de la deposición del metal noble.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un catalizador para una celda electroquímica, en donde
- 5 -se trata un material de carbono poroso, grafitado con
- un plasma que contiene oxígeno o
- un medio acuoso que contiene un agente oxidante, en donde la temperatura del medio acuoso durante el tratamiento del material de carbono poroso grafitizado es de 70 °C a
- 10 100 °C,
- al menos un compuesto de metal noble se deposita sobre el material de carbono tratado de manera que se obtenga un material de carbono impregnado,
- el material de carbono impregnado se pone en contacto con un agente reductor de manera que el
- 15 compuesto de metal noble se reduce a un metal noble metálico, y se obtiene un material de carbono cargado con metal noble.
2. El método según la reivindicación 1, en donde el material de carbono poroso grafitizado tiene un grado de grafitización de al menos 60 %, en donde el grado de grafitización g se determina basándose en la siguiente fórmula (1):
- 20 
$$g = [(344 \text{ pm} - d_{002}) / (344 \text{ pm} - 335,4 \text{ pm})] \times 100 \quad (1)$$
- donde  $d_{002}$  es la distancia del grafito-plano basal determinada por difracción de polvo basándose en la reflexión de difracción del plano (002); y/o el material de carbono poroso grafitizado tiene una relación  $L_a/L_c$  de al menos 0,15, determinada mediante difracción de polvo, en donde  $L_a$  es el tamaño promedio de cristalito en la dirección paralela, y  $L_c$  es el tamaño promedio de cristalito en la dirección perpendicular a los planos basales de la estructura del grafito.
- 25 3. El método según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el material de carbono poroso grafitado presenta un área de superficie específica BET, determinada con nitrógeno a -196,15 °C (77 °K) según ISO 9277:2010, en el intervalo de 5 m<sup>2</sup>/g a 200 m<sup>2</sup>/g, y/o un volumen de poros, determinado por porosimetría de mercurio según la norma ISO 15901-1:2016, en el intervalo de 0,7 cm<sup>3</sup>/g a 3,5 cm<sup>3</sup>/g.
- 30 4. El método según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el material de carbono poroso grafitado se puede obtener o se obtiene por un compuesto polihidroxilado que se convierte en un material de carbono carbonizado mediante una carbonización y grafitizando el material de carbono carbonizado.
- 35 5. El método según la reivindicación 4, en donde el compuesto polihidroxilado es un sacárido, un alcohol polivinílico o una resina fenólica.
- 40 6. El método según la reivindicación 4 o 5, en donde el material de carbono poroso grafitizado se puede obtener o se obtiene mediante un método que comprende las siguientes etapas:
- 45 -se impregna un sólido inorgánico poroso con el compuesto polihidroxilado,
- el compuesto polihidroxilado presente en el sólido inorgánico poroso se carboniza de manera que se obtiene un material de carbono carbonizado,
- se elimina el sólido inorgánico,
- el material de carbono carbonizado expuesto por la eliminación del sólido inorgánico se grafitiza.
- 50 7. El método según una de las reivindicaciones anteriores, en donde para la generación del plasma que contiene oxígeno se utiliza un gas con un contenido de oxígeno de al menos un 20 % en volumen, y más preferiblemente de al menos un 95 % en volumen.
- 55 8. El método según una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el agente oxidante presente en el medio acuoso es HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, un permanganato, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o una mezcla de al menos dos de los agentes oxidantes antes mencionados.
- 60 9. El método según una de las reivindicaciones anteriores, en donde la deposición del compuesto de metal noble sobre el material de carbono tratado se produce en un medio acuoso.
10. El método según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el metal noble es platino y el compuesto de platino es un compuesto de platino(II) o un compuesto de platino(IV).
- 65 11. El método según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el material de carbono impregnado se pone en contacto con el agente reductor en un medio acuoso; y/o en donde el agente reductor es ácido fórmico,

un borohidruro metálico, un hidruro de metal alcalino, hidrógeno (H<sub>2</sub>), un tiosulfato metálico, un aldehído, un alcohol, hidrazina, hidrato de hidrazina, clorhidrato de hidrazina o ácido ascórbico, o una mezcla de al menos dos de estos agentes reductores.

- 5 12. El método según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el material de carbono cargado con metal noble contiene el metal noble en una cantidad de 5 a 60 % en peso.