

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 971 253**

51 Int. Cl.:

H01M 4/86 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01)
H01M 4/92 (2006.01)
C23C 16/34 (2006.01)
C23C 16/56 (2006.01)
C23C 16/455 (2006.01)
H01M 8/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.10.2019** **PCT/US2019/058208**
87 Fecha y número de publicación internacional: **30.04.2020** **WO20087036**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2019** **E 19876661 (0)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2023** **EP 3870541**

54 Título: **Catalizador de ORR a base de platino mejorado con volframio metálico/nitruro de volframio y método para fabricar el mismo**

30 Prioridad:

26.10.2018 US 201862751518 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.06.2024

73 Titular/es:

**THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF
COLORADO (100.0%)
A Body Corporate, 1800 Grant Street 8th Floor
Denver, CO 80203, US**

72 Inventor/es:

**WEIMER, ALAN W. y
MCNEARY, WILLIAM**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 971 253 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 ORR a base de platino mejorado con volframio metálico/nitruro de volframio y método para fabricar el mismo

Referencia a la solicitud relacionada

- 5 Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad de la Solicitud de Patente Provisional de Estados Unidos N° de Serie 62/751,518, presentada el 26 de octubre de 2018 y titulada VOLFRAMIO METÁLICO/NITRURO DE VOLFRAMIO PARA PREVENIR LA SINTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DEL CATALIZADOR.

Antecedentes

- 10 El interés en nuevos métodos de producción y almacenamiento de energía ha aumentado drásticamente en los últimos años, debido a las limitaciones de las fuentes de energía basadas en hidrocarburos. Las pilas de combustible convierten la energía química en energía eléctrica usando pilas electroquímicas que comprenden dos electrodos separados por un electrolito. En funcionamiento, un combustible tal como hidrógeno o un alcohol se suministra al ánodo y un oxidante, tal como oxígeno o aire, se suministra al cátodo. En los electrodos se producen reacciones electroquímicas y la energía química del combustible y del oxidante se convierte en energía eléctrica y calor. Se usan electrocatalizadores para promover la oxidación electroquímica del combustible en el ánodo y la reducción electroquímica de oxígeno en el cátodo, pero los electrocatalizadores deben funcionar normalmente en condiciones fuertemente ácidas y la selección de catalizadores está restringida por problemas de degradación.

- 20 El desarrollo de catalizadores suficientemente activos, duraderos y rentables para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) catódica es un desafío importante en la comercialización de pilas de combustible de membrana de electrolito polimérico (PEMFC). Se sabe que las nanopartículas basadas en platino (Pt) soportadas con carbono se pueden usar como catalizador de reducción de oxígeno. Estos catalizadores de nanopartículas basados en Pt soportados en carbono (Pt/C) convencionales pueden proporcionar grandes superficies específicas y actividades moderadas; sin embargo, los catalizadores de ORR de Pt/C tienen importantes problemas de durabilidad que impiden el desarrollo y la aplicación de PEMFC.

- 25 Los catalizadores de Pt/C conocidos son propensos a la degradación del rendimiento durante el funcionamiento de la pila de combustible debido al menos a la aglomeración y el crecimiento de la nanopartícula de Pt y/o al estrés del sustrato de carbono, a través de los mecanismos combinados de migración de cristallitos de Pt, maduración electroquímica de Ostwald y corrosión del soporte de carbono. Posteriormente, la degradación del catalizador de Pt/C reduce la producción de energía de las pilas de combustible y requiere el uso de mayores cantidades de metales nobles tales como Pt, oro, plata, rodio, paladio, rutenio y osmio, lo que aumenta aún más el coste de las PEMFC.

- 35 Las formas de mejorar la durabilidad y la actividad de reacción del catalizador de ORR han sido el foco de una amplia investigación sobre materiales, cocatalizadores y materiales de soporte alternativos, como lo ilustran, por ejemplo, McNeary W Wilson y cols. en "Atomic layer deposition of TiO₂ for stabilization of Pt nanoparticle oxygen reduction reaction catalysts" en Journal of Applied Electrochemistry, Springer, NL, vol. 48, núm. 9, 14 de junio de 2018 (2018-06-14), páginas 973-984. Si bien se ha logrado cierto éxito en la mejora de la actividad de reacción o la durabilidad usando estos materiales, cocatalizadores y materiales de soporte alternativos, han resultado difíciles de alcanzar métodos rentables para lograr una mayor actividad y durabilidad.

Sigue existiendo la necesidad de un catalizador de ORR de Pt/C que tenga tanto una actividad mejorada como una durabilidad mejorada adecuadas para el uso en PEMFC, sin aumentar el coste o la complejidad de fabricación y uso.

40 Compendio

Realizaciones de la presente divulgación están dirigidas a catalizadores de ORR basados en Pt mejorados con nitruro de volframio (WN) y a métodos de fabricación y uso relacionados.

- 45 Según la divulgación, el catalizador de ORR basado en Pt mejorado con WN es uno que mejora la retención de la superficie específica electroquímica (ESCA), la actividad y la retención del tamaño de nanopartículas de Pt en relación con los catalizadores de ORR basados en Pt convencionales, particularmente los catalizadores de nanopartículas basados en Pt soportados en carbono (Pt/C), p. ej. para uso en pilas de combustible y/u otros métodos y dispositivos que dependen de una ORR. Una ventaja de un catalizador de ORR mejorado con WN según la presente divulgación es la actividad y durabilidad superiores obtenidas usando W relativamente económico para estabilizar y mejorar la eficacia del Pt en el catalizador, de modo que se reduzca el requisito de Pt u otros metales nobles costosos en las PEMFC.

- 50 En la reivindicación 1, se proporciona un método para formar un catalizador de ORR mejorado con WN. El método incluye obtener un sustrato de Pt/C, aplicar una película de WN sobre al menos una porción de una superficie del sustrato de Pt/C, oxidar la película de WN calentándola hasta una temperatura de oxidación y recocer la película de WN a una temperatura elevada para reducir al menos una porción de la película de WN depositada hasta W metálico.
- 55 Se prefieren las nanopartículas debido a su correspondiente superficie específica alta que da como resultado un

aumento en la actividad de reacción. La oxidación de la película de WN se puede realizar en aire a una temperatura de oxidación de al menos 150°C, al menos 175°C, o más particularmente a 200°C, durante al menos 1 h, o al menos 2 h, más particularmente durante 3 h, para retirar los ligandos de Pt-H₂ residuales del sustrato de Pt/C sin alterar sustancialmente más el material de WN y Pt/C.

- 5 El recocido de la película de WN se puede realizar en presencia de gas hidrógeno (H₂), por ejemplo en forma de una mezcla de H₂ y un gas inerte, tal como gas argón (Ar). En una realización, la mezcla puede incluir al menos 20% en volumen de H₂, con el resto de Ar a una temperatura elevada de al menos 600°C, o de al menos 700°C, o preferiblemente entre 600°C y 750°C, durante al menos 2,5 h, o más particularmente al menos 3 h. El recocido provoca una disminución significativa en la presencia de nitrógeno (N) a través de la superficie del catalizador, dando como
10 resultado la formación de una capa de bloqueo de volframio metálico/nitruro de volframio (W/WN) sobre el sustrato de Pt/C. La etapa de recocido se realiza de tal manera que la capa de bloqueo de W/WN forme zonas ricas en W entre agregados de Pt en fases principalmente separadas, debido a un engrosamiento y/o aglomeración de las nanopartículas de Pt en el catalizador con relación a las nanopartículas de W.

- 15 La aplicación de la película de WN sobre al menos la porción de la superficie del sustrato de Pt/C se puede realizar mediante uno o más ciclos, o etapas de reacción superficial, de deposición de capas atómicas (ALD). El uso de ALD para crear la película de WN permite ventajosamente el control a nivel atómico sobre el crecimiento de la película de WN sobre el sustrato de Pt/C, y la película de WN puede formarse o aplicarse en un estado amorfo antes del recocido. La aplicación de la película de WN y las etapas restantes se pueden aplicar como un tratamiento postsintético, donde el sustrato de Pt/C se puede obtener sintetizando Pt-H₂ ALD sobre un sustrato de negro de carbono funcionalizado.

- 20 La aplicación controlada de la película de WN mediante uno o más ciclos, o 2 o más, preferiblemente 5 o más, o más preferiblemente 10 ciclos de ALD junto con la etapa de recocido permite nuevas interacciones sinérgicas entre las especies W/WN en la capa de bloqueo y el Pt del catalizador de Pt/C mejorado con WN, sin formación significativa de nanopartículas de aleación o intermetálicas dentro del catalizador.

- 25 Métodos convencionales para sintetizar catalizadores de nanopartículas de Pt-W incluyen métodos de reemplazo galvánico o coloidal que normalmente dan como resultado partículas de aleación y/o intermetálicas y proporcionan beneficios limitados en relación con los catalizadores de Pt/C convencionales. Procesando el catalizador según los métodos particulares descritos en la presente divulgación, es posible aprovechar una actividad catalítica y una estabilización mayores resultantes de la estrecha proximidad de una especie de W/WN y nanopartículas de Pt en fases separadas dentro de catalizador de ORR mejorado con WN.

- 30 En una realización, se pueden obtener mejoras catalíticas adicionales usando el exceso de N presente sobre la superficie rica en N después de la ALD, o liberado de la película de WN durante la etapa de recocido, como impurificante dentro del soporte de carbono del sustrato de Pt/C, independientemente de la relación entre la capa de bloqueo de W/WN y las nanopartículas de Pt. En esta realización, el N migra al soporte de carbono durante la aplicación de la temperatura elevada en la etapa de recocido e impurifica el soporte de carbono, lo que conduce a una
35 mayor actividad catalítica.

- La reivindicación 7 de la presente divulgación describe un catalizador de ORR mejorado con WN. El catalizador de ORR mejorado con WN incluye un sustrato de carbono, nanopartículas de Pt y una capa de bloqueo de W/WN que recubre el sustrato de carbono. El sustrato de carbono puede incluir negro de carbono, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, grafeno y/u otro material de carbono funcionalizado, y puede estar además impurificado con N. La capa de bloqueo de W/WN incluye W metálico y WN, con una relación atómica W:N de más de 0,5 y hasta 2, o
40 al menos 1, más particularmente al menos 1,5.

- En una realización, el catalizador de ORR mejorado con WN puede tener una composición atómica que incluye de 0,5 a 1% de W, de 1,5 a 2% de Pt, de 0,25 a 0,75% de N y el resto C, tal como de 94 a 96% de C. El catalizador de ORR mejorado con WN puede tener una actividad másica de más de 350 mA/mg, más de 400 mA/mg o más de 450 mA/mg, y retener al menos 45% o al menos 50% de la actividad másica después de una prueba de durabilidad acelerada que
45 incluye 5.000 ciclos de voltaje de 0,6 a 1,2 V a 100 mV s⁻¹, mostrando un aumento sustancial en la durabilidad y el rendimiento de ORR en relación con los catalizadores convencionales.

- Los catalizadores de ORR mejorados con WN de la divulgación pueden tener un tamaño de partícula promedio, o diámetro de Feret, de 6 a 8 nm, con un aumento de tamaño de no más de 1,5 nm (por ejemplo, no más de 20%, o no
50 más de 25%) tras la prueba de durabilidad acelerada.

- La reivindicación 12 de la divulgación describe una pila de combustible que incluye un catalizador de ORR de Pt/C mejorado con WN, tal como en una PEMFC. Realizaciones adicionales incluyen métodos para crear una pila de combustible incorporando un Pt/C mejorado con WN y métodos de funcionamiento relacionados.

- 55 Las realizaciones anteriores resuelven el problema de los catalizadores de Pt/C existentes proporcionando un catalizador de ORR de Pt/C mejorado con WN más activo y duradero, por ejemplo para uso en pilas de combustible. Las características de cualquiera de las realizaciones divulgadas se pueden usar en combinación entre sí, sin limitación. Por ejemplo, cualquiera de las limitaciones de composición descritas con respecto a una realización puede estar presente en cualquiera de las otras realizaciones descritas. Además, otras características y ventajas de la

presente divulgación resultarán evidentes para los expertos en la técnica al considerar la siguiente descripción detallada y los dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

- 5 La FIG. 1 muestra un diagrama de flujo esquemático de un método para formar un catalizador de ORR mejorado con WN según la invención.
- La FIG. 2 es una vista lateral esquemática de un catalizador de ORR mejorado con WN según la invención.
- La FIG. 3 son los resultados de los trazados de espectrometría de masas con resolución temporal de $m/z = 28$ (N_2), 17 (NH_3), 45 y 57 (fragmentos de $(^tBuN)_2(Me_2N)_2W$) durante un ciclo de ALD con WN según la invención.
- 10 La FIG. 4 ilustra imágenes de STEM de campo brillante y las correspondientes superposiciones de EDS de mapas elementales que muestran la distribución de Pt, C, W y N en muestras de 10 WN y 725°C-10WN.
- La FIG. 5 muestra los resultados del análisis de XRD de catalizadores usados según la invención, con patrones de XRD normalizados para Pt, W y WN.
- La FIG. 6A muestra los resultados del análisis del rendimiento electroquímico de catalizadores usados según la invención, mostrando voltamogramas cíclicos iniciales.
- 15 La FIG. 6B muestra los resultados del análisis del rendimiento electroquímico de catalizadores usados según la invención, mostrando curvas de polarización.
- La FIG. 7A muestra los resultados del análisis de rendimiento electroquímico de catalizadores usados según la invención, mostrando superficies específicas electroquímicas inicialmente y después de una prueba de durabilidad de 5.000 ciclos de voltaje.
- 20 La FIG. 7B muestra los resultados del análisis de rendimiento electroquímico de catalizadores usados según la invención, mostrando actividades másicas inicialmente y después de una prueba de durabilidad de 5.000 ciclos de voltaje.
- La FIG. 8 ilustra imágenes de TEM una al lado de la otra para catalizadores ALD Pt/f-C y 725°C-10WN inicialmente y después de la prueba de durabilidad. En el presente documento se presentan las distribuciones de tamaño de partícula tabuladas a partir de múltiples imágenes junto con los diámetros medios de nanopartículas iniciales y después de ADT.
- 25 La FIG. 9 es una vista lateral esquemática de la formación de un catalizador de ORR mejorado con WN según la invención.
- 30 Los dibujos y figuras no están necesariamente dibujados a escala, a menos que se indique otra cosa, sino que están dibujados para proporcionar una mejor comprensión de los componentes y no pretenden ser limitativos en su alcance, sino proporcionar ilustraciones ejemplares.

Descripción detallada de diversas realizaciones

- 35 Para aclarar adicionalmente las ventajas y características anteriores y otras de la presente divulgación, se realizará una descripción más particular haciendo referencia a realizaciones específicas de la misma, que se ilustran en los dibujos adjuntos. Se aprecia que estos dibujos representan sólo realizaciones típicas de la divulgación y, por lo tanto, no deben considerarse limitativos de su alcance. La presente divulgación se describirá y explicará con especificidad y detalle adicionales mediante el uso de los dibujos adjuntos, en los que caracteres de referencia similares se refieren a elementos similares.
- 40 Debe entenderse que la divulgación no se limita a las realizaciones y métodos específicos descritos a continuación, ya que los componentes y/o las condiciones específicos pueden, por supuesto, variar. Además, la terminología usada en el presente documento se usa únicamente con el propósito de describir realizaciones particulares y no pretende ser limitativa de ninguna manera.
- 45 Excepto en los ejemplos, o cuando se indique expresamente otra cosa, debe entenderse que todas las cantidades numéricas en esta descripción que indican cantidades de material o condiciones de reacción y/o uso están modificadas por la palabra "aproximadamente" al describir el alcance más amplio de la divulgación. Además, a menos que se indique expresamente lo contrario: la descripción de los constituyentes en términos químicos se refiere a los constituyentes en el momento de la adición a cualquier combinación especificada en la descripción, y no excluye necesariamente interacciones químicas entre los constituyentes de una mezcla una vez mezclada; la primera definición de un acrónimo u otra abreviatura se aplica a todos los usos posteriores de la misma abreviatura en el
- 50 presente documento; y, a menos que se indique expresamente lo contrario, la medición de una propiedad se determina mediante la misma técnica que se haya mencionado anteriormente o posteriormente para la misma propiedad.

También debe tenerse en cuenta que, según se usa en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, la forma singular "un", "uno(a)" y "e/la" puede comprender referencias en plural a menos que el contexto indique claramente otra cosa. Por ejemplo, se pretende que la referencia a un componente en singular comprenda una pluralidad de componentes.

5 Según se analizó anteriormente, las pilas de combustible y los dispositivos de almacenamiento de energía carecen de catalizadores eficaces y estables para reacciones de reducción de oxígeno (ORR), reacciones de hidrogenación de tolueno y otras reacciones relacionadas. La presente divulgación proporciona un catalizador de ORR basado en platino (Pt) mejorado con nitruro de wolframio (WN) que ofrece una mejora comprobada en la actividad al tiempo que aumenta la durabilidad y la estabilidad a largo plazo en relación con los catalizadores convencionales. Las propiedades de actividad y durabilidad del catalizador de ORR divulgado pueden deberse a los métodos de preparación usados, y las realizaciones de la divulgación incluyen métodos para formar el catalizador de ORR divulgado, incluidos métodos de uso relacionados.

15 Haciendo referencia ahora a la FIG. 1, se muestra esquemáticamente en un diagrama de flujo un método 100 para formar un catalizador de ORR mejorado con WN según la invención. El método 100 incluye proporcionar un sustrato de Pt/C en la etapa 110. El sustrato de Pt/C puede ser un catalizador de Pt/C convencional u otro catalizador de Pt/C, y comprende nanopartículas de Pt sobre un sustrato de carbono, incluyendo negro de carbono, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono y/u otro material carbonoso funcionalizado o no modificado. Se prefieren las nanopartículas debido a su gran superficie específica. En un ejemplo, las partículas de Pt del sustrato de Pt/C pueden tener un tamaño de partícula de 2 a 3 nm y pueden distribuirse uniformemente a través del sustrato de carbono.

20 Según una realización, el sustrato de Pt/C proporcionado se puede sintetizar a través de deposición de capas atómicas (ALD) de Pt-H₂ sobre un sustrato de negro de carbono funcionalizado (ALD Pt/f-C) para formar nanopartículas de Pt sobre el sustrato de carbono. Un catalizador ALD Pt/f-C puede ser ventajoso en los métodos de la presente divulgación, debido a la gran cantidad de grupos que contienen oxígeno disponibles en el carbono funcionalizado que pueden facilitar tasas de crecimiento de ALD mejoradas sobre un sustrato de carbono no modificado.

25 El método 100 incluye la etapa 120 de aplicación de una película de nitruro de wolframio (WN) sobre al menos una porción de una superficie del sustrato de Pt/C. La aplicación de la película de WN sobre al menos la porción de la superficie del sustrato de Pt/C se puede realizar mediante uno o más ciclos, o etapas de reacción superficial, de ALD. Ventajosamente, los puntos terminados en oxígeno sobre un sustrato de carbono funcionalizado de ALD Pt/f-C pueden proporcionar puntos para la nucleación y el crecimiento de la especie WN y pueden facilitar la aplicación de la película de WN.

30 En una realización, se pueden agregar estructuras WN ALD al sustrato de Pt/C usando WN y amoníaco (NH₃) como reactivos alternos en un reactor de lecho fluidizado, con una dosis de WN mantenida durante de 10 a 15 minutos mientras que se mantiene una dosis de NH₃ durante de 15 a 25 minutos en un único ciclo de ALD. Los gases pueden purgarse entre semiciclos, tal como con nitrógeno gaseoso (N₂) o un gas inerte. El reactor y el burbujeador de reaccionante se pueden mantener entre 275°C y 325°C, más particularmente 300°C (para el reactor), y entre 30°C y 50°C, más particularmente 40°C (para el burbujeador).

35 El uso de ALD para crear la película de WN permite ventajosamente el control a nivel atómico del crecimiento sobre el sustrato de Pt/C, y la película de WN puede formarse de manera homogénea sobre el sustrato de Pt/C en un estado amorfo de modo que Pt, W y N estén presentes uniformemente en toda la superficie del sustrato de Pt/C con la película de WN. La aplicación controlada de la película de WN mediante uno o más ciclos, o dos o más, preferiblemente 5 o más, o más preferiblemente 10 ciclos de ALD, pero preferiblemente sin exceder los 15 ciclos, permite un control preciso del espesor de la película de WN y las nanopartículas de W/WN resultantes. El espesor de la película de WN puede coordinarse además con el tamaño de las nanopartículas de Pt en el catalizador de Pt/C y/o con los parámetros de una etapa 130 de oxidación posterior y una etapa 140 de recocido, tales como tiempo y temperatura.

40 En un ejemplo, la aplicación de la película de WN sobre el sustrato de Pt/C se puede adaptar para añadir al menos 1% en peso de W al catalizador, al menos 2% en peso de W, o entre 5 y 8% en peso de W, más particularmente de 6 a 7% en peso de W. El sustrato de Pt/C con la película de WN también puede incluir de 14 a 18% en peso de Pt, más particularmente de 15 a 17% en peso de Pt. El resto del material puede ser carbono.

45 La selección de un espesor apropiado de la película de WN puede ser crítica para aprovechar las ventajas de algunas realizaciones, ya que el tamaño y la posición de las partículas de W/WN resultantes en relación con las nanopartículas de Pt permiten nuevas interacciones sinérgicas entre la especie de W/WN y el Pt del catalizador, sin formación significativa de nanopartículas de aleación o intermetálicas entre W y Pt. Asimismo, la aplicación de una película de WN demasiado espesa puede cubrir completamente las nanopartículas de Pt y disminuir mucho la eficacia del catalizador.

50 Los requisitos y ventajas de los métodos divulgados parecen depender del uso de W según los métodos particulares de la divulgación actual. Los esfuerzos de la técnica anterior para mejorar un catalizador de Pt/C con W incluyen métodos de reemplazo coloidal o galvánico que normalmente dan como resultado partículas de aleación y/o intermetálicas y proporcionan beneficios limitados en relación con los catalizadores de Pt/C convencionales. Los

métodos aplicados por ALD para mejorar la actividad de los catalizadores de Pt/C generalmente requieren materiales de carbono especializados y se basan en dióxidos metálicos, que no logran los efectos sinérgicos y las mejoras de la divulgación actual.

5 La etapa 130 de oxidación incluye someter el sustrato de Pt/C con la película de WN a oxidación a baja temperatura. Se aplica una temperatura de oxidación de al menos 150°C, particularmente al menos 175°C, o más particularmente a 200°C, al sustrato de Pt/C con la película de WN, durante un período de al menos 1 h, o al menos 2 h, más particularmente durante 3 h. La oxidación puede tener lugar al aire o en atmósfera ambiente.

10 La etapa 130 de oxidación contribuye a la retirada de ligandos de Pt-H₂ residuales, cuya existencia puede disminuir una corriente limitativa del catalizador final. Sin embargo, la oxidación no debería afectar sustancialmente al material de otras maneras.

15 La etapa 140 de recocido incluye un tratamiento térmico del catalizador de Pt/C oxidado con la película de WN a una temperatura elevada en una atmósfera controlada para reducir la película de WN depositada al menos en parte hasta W metálico y formar el catalizador de Pt/C mejorado con WN resultante. La temperatura elevada empleada para el recocido es de al menos 600°C, o al menos 700°C, o preferiblemente entre 600°C y 750°C (por ejemplo, a 725°C), durante un período de al menos 2,5 h, más particularmente al menos 3 h. La atmósfera controlada puede incluir una mezcla de gas hidrógeno (H₂) y un gas inerte, por ejemplo gas argón (Ar). La mezcla puede incluir (por ejemplo, en volumen) al menos 10%, al menos 15%, al menos 20% o más particularmente 20% de H₂, con el resto del gas inerte.

20 El tratamiento térmico de la etapa 140 de recocido induce un número de cambios estructurales en el sustrato de Pt/C con la película de WN que contribuyen a la actividad y durabilidad mejoradas del catalizador de Pt/C mejorado con WN.

25 Como se señaló previamente, el recocido sirve para reducir la película de WN depositada al menos en parte hasta W metálico, de modo que se produce una disminución significativa de N en toda la superficie del catalizador y se forma una capa de bloqueo de W/WN sobre el sustrato de Pt/C. En algunas realizaciones, la capa de bloqueo de W/WN incluye W metálico y WN, con una relación atómica W:N superior a 0,5 y hasta 2, o al menos 1, más particularmente al menos 1,5. Una relación atómica W:N correspondiente del sustrato de Pt/C con la película de WN antes de la etapa 140 de recocido puede ser de 0,2 a 0,5, o menos de 0,5.

El recocido del sustrato de Pt/C con la película de WN puede dar como resultado un cambio en la composición atómica del material, como se muestra en la cuantificación por espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) que se muestra en la Tabla 1, con una marcada disminución en N y un marcado aumento en W.

30 **Tabla 1 - Cuantificación por EDS**

	W en %	Pt en %	N en %	C en %
Sustrato de Pt/C con película de WN	0,1 - 0,4	1,5 - 2	0,8 - 1	94 - 96
Catalizador de Pt/C mejorado WN recocido	0,5 - 1	1,5 - 2	0,25 - 0,75	94 - 96

35 Sorprendentemente, el tratamiento térmico provoca un engrosamiento de las nanopartículas de Pt y una ligera aglomeración de W, pero hasta el punto del engrosamiento de Pt. El W permanece disperso a través de la superficie del catalizador en la capa de bloqueo de W/WN, aunque su presencia puede reducirse en los bordes de las partículas de carbono, formando zonas ricas en W entre y alrededor de los agregados de Pt en fases principalmente separadas debido al engrosamiento y/o la aglomeración de las nanopartículas de Pt en el catalizador con respecto al W.

40 En algunas realizaciones, el tratamiento térmico puede dar como resultado un tamaño de partícula promedio, o diámetro de Feret, de 6 a 8 nm, en el catalizador, con un aumento en el tamaño de no más de 1,5 nm (por ejemplo, no más de 25%, o no más de 20%) después de una prueba de durabilidad acelerada según se describe en los ejemplos siguientes.

45 La retención de Pt y W en fases principalmente separadas, y la correlación reducida en las posiciones de Pt y W después del tratamiento térmico, mejora la actividad catalítica del catalizador de Pt/C mejorado con WN resultante. Mientras que los métodos convencionales para sintetizar catalizadores de nanopartículas de Pt-W dan como resultado partículas de aleación y/o intermetálicas que proporcionan beneficios limitados en relación con los catalizadores de Pt/C convencionales, la dispersión, la posición, el tamaño y la estrecha proximidad de las especies W/WN en realizaciones de la actual divulgación con relación a las nanopartículas de Pt contribuyen directamente a un rendimiento superior de ORR. Esta contribución puede ser la modificación de la fuerza de adsorción de productos intermedios de ORR basados en oxígeno a través de interacciones sinérgicas entre las especies W/WN y Pt, tal como

el debilitamiento de la fuerza de unión de las especies oxigenadas, y/o puede ser una inducción de un cambio de banda d en el Pt a través de fuertes efectos electrónicos de los ligandos.

El recocido de la película de WN y los efectos estructurales resultantes contribuyen de manera similar a una mayor durabilidad del catalizador mejorado con WN. En un aspecto, la dispersión, la posición, el tamaño y la estrecha proximidad de las especies W/WN en realizaciones de la divulgación actual con relación a las nanopartículas de Pt pueden estabilizar las nanopartículas de Pt sobre el sustrato de carbono, tal como cuando se exponen a los efectos de degradación inherentes a las pilas de combustible.

El catalizador mejorado con WN puede tener una actividad másica de más de 350 mA/mg, más de 400 mA/mg o más de 450 mA/mg, y retener al menos 45% o al menos 50% de la actividad másica después de una prueba de durabilidad acelerada que incluye 5.000 ciclos de voltaje de 0,6 a 1,2 V a 100 mV s⁻¹, mostrando un aumento sustancial en el rendimiento de ORR en relación con catalizadores convencionales y métodos alternativos de mejora.

Cabe señalar que las ventajas descritas pueden depender del uso de W según los métodos particulares de la presente divulgación, y el tratamiento térmico del sustrato de Pt/C con la película de WN puede ser importante para lograr cualquier beneficio de durabilidad. Al procesar el catalizador según los métodos particulares descritos en la presente divulgación, es posible aprovechar una actividad catalítica y estabilización mayores resultantes de la estrecha proximidad de una especie de W/WN y nanopartículas de Pt en fases separadas dentro del catalizador de ORR. Antes de la etapa 140 de recocido, la película de WN depositada no es estable en un ambiente ácido y tampoco proporciona la actividad catalítica mejorada descrita para el catalizador mejorado con WN. De manera similar, la presencia de la capa de bloqueo de W/WN puede ser importante para proporcionar la mayor parte del aumento en el potencial de semionda del catalizador mejorado con WN.

Como se muestra en la Fig. 2, la presente invención incluye un catalizador de ORR, tal como el formado mediante los métodos de la actual divulgación. El catalizador 200 incluye un sustrato 210 de carbono, nanopartículas 220 de Pt y una capa 230 de bloqueo de W/WN que recubre las nanopartículas 220 de Pt, según se ilustra en la Fig. 2. El sustrato 200 de carbono puede incluir negro de carbono, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono y/u otro material de carbono funcionalizado, y además puede estar impurificado con N (no ilustrado). La capa 230 de bloqueo de W/WN incluye W metálico y WN, con una relación atómica W:N superior a 0,5 y hasta 2, o al menos 1, más particularmente al menos 1,5.

La capa 230 de bloqueo de W/WN está presente sobre la superficie de las nanopartículas 220 de Pt y forma una capa continua y eléctricamente interconectada con poros definidos en la misma, exponiendo las nanopartículas de Pt gruesas de la misma. La posición de la capa 230 de bloqueo de W/WN protege las nanopartículas 220 de Pt de la degradación que normalmente se produce mientras se usan en una pila de combustible, debido a la resistencia a la corrosión de la capa 230 de bloqueo de W/WN en condiciones ácidas y oxidantes, así como por estabilización estérica de las nanopartículas.

En una realización, el catalizador de Pt/C mejorado con WN puede tener una composición atómica según la cuantificación por EDS que se muestra en la Tabla 1. El catalizador puede tener una actividad másica de más de 350 mA/mg, más de 400 mA/mg o más de 450 mA/mg, y retener al menos 45% o al menos 50% de la actividad másica después de una prueba de durabilidad acelerada que incluye 5.000 ciclos de voltaje de 0,6 a 1,2 V a 100 mV s⁻¹, mostrando un aumento sustancial en el rendimiento de ORR en relación con los catalizadores convencionales.

La actividad másica y la durabilidad descritas del catalizador de Pt/C mejorado con WN son significativamente mayores que las de un catalizador de Pt/C comercial, un catalizador de ALD Pt/f-C y el catalizador de Pt/C con la película de WN antes del recocido.

Según se muestra en la Fig. 9, un método según la invención puede formar varios productos intermedios antes de conseguir un catalizador 900 de ORR mejorado con WN. Según se indicó previamente, la etapa de suministro de un catalizador de Pt/C puede incluir la formación de nanopartículas 920 de Pt sobre la superficie de un sustrato o soporte 910 de carbono, por ejemplo dispersadas uniforme y homogéneamente sobre el mismo. Después de la aplicación de una película de WN usando ALD 120, el soporte 910 de carbono se reviste con una película 940 de WN que puede dispersarse uniforme y homogéneamente sobre el mismo.

Según se analizó anteriormente, la etapa 130 de oxidación está adaptada para retirar ligandos de Pt-H₂ residuales, cuya existencia puede disminuir una corriente limitante del catalizador final. Sin embargo, la oxidación no debería afectar sustancialmente al material de otros modos.

El engrosamiento y la aglomeración de las nanopartículas 920 de Pt durante la etapa 140 de recocido acercan las nanopartículas 920 de Pt sobre la superficie del sustrato 910 de carbono, según se ilustra en la Fig. 9. La película de WN se reduce asimismo hasta una capa 930 de bloqueo de W/WN que incluye W metálico y una cantidad reducida de N, pero experimenta menos engrosamiento y aglomeración que las nanopartículas 920 de Pt. El W permanece disperso a través de la superficie del catalizador en la capa 930 de bloqueo de W/WN, formando zonas ricas en W entre y alrededor de los agregados de nanopartículas 920 de Pt en fases principalmente separadas.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente invención y para demostrar más particularmente las ventajas de la invención, pero no pretenden limitar el alcance de la misma.

Los ejemplos 1-4 siguientes se basan en la modificación de un catalizador sintetizado a través de Pt-H₂ ALD sobre un sustrato de negro de carbono funcionalizado (ALD Pt/f-C) con nanoestructuras de WN según una realización de la divulgación. Se aplicaron diez ciclos de WN ALD al catalizador de Pt/f-C. Se añadieron estructuras de WN ALD al catalizador de ALD Pt/f-C usando bis(terc-butilimido)bis(dimetilamido)volframio ((^tBuN)₂(Me₂N)₂W) y NH₃ como reactivos alternos en un reactor de lecho fluidizado. En un solo ciclo de ALD, la dosis de (^tBuN)₂(Me₂N)₂W se mantuvo durante 13 minutos y el NH₃ se mantuvo durante 20 minutos. Los gases se purgaron entre semiciclos con N₂. El reactor y el burbujeador de reaccionante se mantuvieron a 300°C y 40°C, respectivamente. Se depositan diez ciclos de ALD para producir el catalizador 10WN. El catalizador 10WN se sometió a una oxidación a 200°C al aire durante 3 h para retirar ligandos de Pt-H₂ ALD residuales, seguido de un recocido a 725°C en H₂ al 20% con el resto de Ar durante 3 h para producir el material 725°C-10 WN para su posterior análisis.

Ejemplos

Ejemplo 1

Durante la modificación del catalizador descrita anteriormente, se usó un espectrómetro de masas en línea para comprobar los gases que salían del reactor. En la Fig. 3 se muestra un trazado representativo de espectrometría de masas durante un único ciclo de WN ALD. La aparición de señales correspondientes a los fragmentos de (^tBuN)₂(Me₂N)₂W mostrados a ~25 minutos era indicativa de saturación de los puntos superficiales disponibles; por lo tanto, la dosis del precursor metálico terminaba con la aparición de estos fragmentos. La dosis de NH₃ mostrada a los ~65 minutos estaba marcada por un rápido aumento en los mismos fragmentos debido a la composición del ligando, y la dosis se mantuvo durante 20 minutos.

Ejemplo 2

Se analizó el contenido de Pt y W de ALD Pt/f-C y 10WN usando espectroscopia de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) después de la digestión en una mezcla de agua regia/HF. El análisis elemental con ICP-MS de los catalizadores original y después de ALD (Tabla 2) mostraba la adición de 6,33% en peso de W después de 10 ciclos de ALD.

Tabla 2 - ICP-MS

	Pt % en peso	W % en peso
ALD Pt/f-C	19,8	--
10WN	16,0	6,33

Ejemplo 3

La microscopía de campo oscuro y de campo brillante y la cartografía por EDS se realizaron sobre catalizadores según se sintetizaban depositando polvo de catalizador sobre rejillas de cobre de malla 200 soportadas en película de carbono usando un microscopio electrónico de transmisión (TEM) que funciona a 200 kV en modo de escaneo.

Las imágenes de STEM y los mapas de EDS correspondientes para 10WN y 725°C-10WN se muestran en la Fig. 4. Los valores de cuantificación por EDS se enumeran en la Tabla 3. El análisis de los mapas de EDS 10WN mostraba la presencia homogénea de Pt, W y N en toda la superficie. La superficie de ALD Pt/f-C se cubrió inicialmente con nanopartículas de Pt dispersas de 2-3 nm; la superposición significativa entre W y Pt en 10WN muestra que, durante el procedimiento de ALD, se depositaba WN uniformemente en todas las nanopartículas de Pt. La superposición adicional entre N y W confirma la presencia de una especie de nitruro.

Tabla 3 - Cuantificación por EDS

	W en %	Pt en %	N en %	C en %
10WN	0,25	1,83	0,84	95,01
725°C-10WN	0,73	1,68	0,39	95,83

El engrosamiento de las nanopartículas de Pt después del tratamiento térmico era evidente en las imágenes de campo brillante de 725°C-10WN y los mapas de Pt correspondientes. W también se aglomeraba ligeramente durante el tratamiento térmico, pero no en la misma medida que el Pt. El mapa de W de 725°C-10WN todavía muestra W disperso a través de la superficie, aunque su presencia se reduce en los bordes de las partículas de carbono. La superposición combinada de Pt y W mostraba distintas zonas ricas en W presentes entre los agregados de Pt y menos correlación entre las posiciones de Pt y W después del tratamiento térmico que antes. Estos resultados indicaban que las especies de Pt y W permanecen en fases en gran parte separadas en el catalizador 725°C-10WN y que el tratamiento térmico probablemente no producía nanopartículas de aleación o intermetálicas, como se ha observado a menudo con otros catalizadores de nanopartículas de Pt-W sintetizados por métodos de reemplazo coloidal o galvánico.

Se observó una disminución significativa en presencia de N en toda la superficie desde 10 WN hasta 725°C-10WN en los mapas de N+W de la Fig. 4; esto también se reflejaba en la disminución de N en % en la Tabla 3 entre los dos catalizadores. La relación atómica W:N de 10WN aumentaba de 0,3 a casi 1,9 después del tratamiento térmico, lo que indicaba que la atmósfera parcial de hidrógeno del tratamiento térmico cambia significativamente la estequiometría de las nanoestructuras de WN. Este procedimiento creaba una superficie del catalizador en 725°C-10WN con carácter más metálico, pero no eliminaba completamente la presencia de N.

Ejemplo 4

Todos los catalizadores se probaron con difracción de rayos X (XRD) con una fuente de Cu que funciona a 300 W, y los resultados se muestran en la Fig. 5, junto con patrones de XRD normalizados para Pt, W y WN. El patrón de XRD para el catalizador ALD Pt/f-C mostraba picos amplios de Pt alrededor de 39° y 46°, con un pico amplio de carbono amorfo cerca de 25°. La adición de 10 ciclos de WN ALD no daba como resultado ningún cambio discernible en el patrón de 10WN. La presencia de WN en este catalizador se confirmaba previamente a través de ICP-MS y STEM-EDS, y es posible que la cantidad de WN sobre la superficie no haya sido lo suficientemente grande como para producir una reflexión distintiva durante el análisis por XRD, y el WN presente en el catalizador 10WN probablemente no era cristalino y no se esperaba que produjera picos grandes de XRD.

La aplicación del tratamiento térmico aumentaba en gran medida la agudeza y la intensidad de los picos de Pt en el patrón de 725°C-10WN. Esto se atribuyó al engrosamiento del Pt observado en las imágenes de campo brillante de la Fig. 4. También era digna de mención la posición relativamente inalterada del pico de Pt a 39° después del tratamiento térmico, lo que indica que la red de Pt no era comprimida de manera detectable por el W circundante sobre la superficie, lo que respalda que Pt y W permanezcan principalmente en fases separadas. El patrón de 725°C-10WN no muestra reflexiones distintas para W, a pesar de una mayor presencia de W metálico (según se observa en la Fig. 4) y una alta probabilidad de que cualquier especie de W/WN exista en una fase cristalina a 725°C. Esto puede deberse a cantidades insuficientes de W para la detección a través de esta técnica, o la presencia del pico principal de W a 40° puede quedar oscurecida por la reflexión más grande de Pt a 39°.

Ejemplo 5

El rendimiento electroquímico de los catalizadores se evaluó a través de voltamperometría de RDE. Se prepararon dispersiones de tinta a partir de los polvos de catalizador usando agua ultrapura, alcohol isopropílico (Sigma-Aldrich) y ionómero Nafion al 5% (Sigma-Aldrich). Después de una homogeneización ultrasónica de 1 hora, una parte alícuota de 10 µl de tinta se revistió por goteo sobre un electrodo de carbono vítreo y se hizo girar a 700 rpm en una posición invertida en un banco de pruebas de RDE.

Después del secado, el electrodo de trabajo se sumergió en una pila electroquímica acuosa (HClO₄ 0,1 M) con un contraelectrodo de bobina de Pt y un electrodo de hidrógeno común (RHE) de referencia. Después de un rodaje de 100 ciclos (de 0,025 a 1,2 V a 500 mV s⁻¹), se tomaron voltamogramas cíclicos (CV) de 0,025 a 1,0 V a 10 mV s⁻¹ en una pila de N₂ purgada sin rotación. La carga de deposición de hidrógeno a subpotencial (*H_{UPD}*) calculada de 0,06 a 0,4 V se usó para calcular la superficie específica electroquímica (ECSA). Se tomaron curvas de polarización de 1,0 a -0,01 V a 20 mVs⁻¹ en una pila purgada con O₂ a 1600 rpm y el escaneo anódico se usó para el análisis. Las curvas de fondo se tomaron con los mismos parámetros bajo N₂ y se usaron para corregir las curvas de polarización. La corriente cinética (*I_k*) se determinó según la ecuación 1, usando la corriente a 0,9 V (*I*) y la corriente limitada por transferencia de masa (*I_{lim}*), tomada a 0,4 V.

Ecuación 1

$$I_k = \frac{I_{lim} \times I}{I_{lim} - I}$$

Actividades en masa (*I_{m0,9V}*) se calcularon a continuación normalizando *I_k* por la carga másica de Pt sobre el electrodo. La ECSA y la actividad másica se calcularon inicialmente y después de una prueba de durabilidad acelerada (ADT) de 5.000 ciclos de voltaje de 0,6 a 1,2 V a 100 mVs⁻¹. Los voltamogramas cíclicos (CV) iniciales y las curvas de polarización para ALD Pt/f-C, 10WN y 725°C-10WN se muestran en las Figs. 6A-6B.

Se observó una aparente disminución en la magnitud del pico de H_{UPD} de Pt para 10WN y 725°C-10WN según se muestra en la Fig. 6A. Esta disminución probablemente se debía al engrosamiento de las nanopartículas de Pt durante la ALD y el tratamiento térmico; sin embargo, los valores de ECSA para estos catalizadores eran en realidad mayores que los de ALD Pt/f-C después de tener en cuenta los cambios en el contenido de Pt con la adición de ALD (véase la Fig. 7A).

El CV para 725°C-10WN exhibía un pico claramente definido en la región de potencial más positivo del H_{UPD} (0,2 - 0,3 V) que no era prominente en los otros catalizadores. Este pico se asociaba con especies de hidrógeno fuertemente adsorbidas sobre la superficie de Pt (100), y su aparición en el CV indicaba que el tratamiento térmico y el engrosamiento de las nanopartículas de Pt resultante exponían más de esta faceta particular de lo que estaba presente en los catalizadores iniciales. El CV para 725°C-10WN también mostraba un cambio positivo en los picos de adsorción/desorción de oxígeno en relación con los otros catalizadores, lo que indica que las especies oxigenadas no se unían tan estrechamente a los puntos del catalizador 725°C-10WN. El catalizador 725°C-10WN también exhibía la contribución más baja a la capacitancia de doble capa en su CV, probablemente debido a la eliminación de cualquier grupo superficial que contenga O residual en el sustrato de carbono funcionalizado durante el tratamiento térmico.

Las curvas de polarización iniciales en la Fig. 6B mostraban un rendimiento de ORR relativamente similar para ALD Pt/f-C y 10WN, aunque 10WN era ligeramente más activo debido a un potencial de semionda más positivo. El tratamiento térmico daba como resultado un potencial de semionda significativamente más positivo, así como una corriente limitante aumentada para el catalizador 725°C-10WN. Una porción de esta mejora catalítica (principalmente, el aumento de la corriente limitante) se puede atribuir a la retirada de ligandos de Pt- H_2 ALD residuales durante la primera fase del tratamiento térmico (oxidación a 200°C en aire).

La mayor parte del aumento en el potencial de semionda se producía después del tratamiento del catalizador a 725°C bajo H_2 al 20%. Experimentos de control adicionales en los que el ALD Pt/f-C se exponía a condiciones similares de 700°C bajo H_2 al 20% demostraban que el tratamiento térmico por sí solo no era responsable del aumento total del potencial de semionda; la presencia de especies de W depositadas por ALD en 725°C-10WN contribuía de manera importante a su rendimiento superior de ORR. Esto indicaba que la actividad catalítica era claramente mejorada por la creación de nanoestructuras ricas en W en estrecha proximidad a las nanopartículas de Pt más grandes de 725°C-10WN, como se observaba en la Fig. 4. Los resultados de CV respaldan la afirmación de que la fuerza de unión de las especies oxigenadas se debilitaba en 725°C-10WN, y es posible que se haya inducido un desplazamiento de la banda d en Pt a través de fuertes efectos electrónicos de los ligandos.

Los átomos de nitrógeno en exceso (ya sea presentes sobre la superficie rica en N después de la ALD o liberados del WN) pueden haber sido impurificados en el soporte de carbono durante el tratamiento a 725°C, conduciendo de ese modo a una actividad catalítica mejorada independientemente de la relación entre las especies W y Pt.

La durabilidad electroquímica de los catalizadores se evaluó usando una prueba de durabilidad acelerada; los resultados del análisis de ECSA y actividad másica se presentan en las Figs. 7A-7B. El rendimiento de los catalizadores de ALD se comparó frente a un Pt/C comercial. Se observó que todos los catalizadores perdían ECSA a lo largo de los ciclos de voltaje, siendo 725°C-10WN el más robusto.

De manera similar, 725°C-10WN tenía el mejor rendimiento en actividad másica durante la prueba de durabilidad, comenzando con el valor más alto presentado en el estudio actual para cualquier catalizador, 465 mA/mg, y reteniendo el 55% de esa actividad másica a lo largo de los ciclos de voltaje. La actividad másica inicial de 725°C-10WN era considerablemente mayor que la del Pt/C comercial, y su valor de ADT estaba a la par con la actividad inicial de Pt/C. La durabilidad mejorada de este catalizador probablemente se debía a la estabilización de las nanopartículas de Pt por especies W/WN cercanas sobre el sustrato de carbono.

A primera vista, el ALD Pt/f-C parecía tener una retención superior de la actividad másica como porcentaje de su valor inicial; sin embargo, esto no correspondía a la pérdida de ECSA observada del catalizador. Se estableció que la retención de actividad másica aparente de ALD Pt/f-C es un artefacto de los ligandos de Pt- H_2 ALD residuales sobre su superficie y era el resultado de la oxidación simultánea de los ligandos (aumento de actividad) y la sinterización de nanopartículas de Pt (disminución de ECSA/actividad) durante los ciclos de voltaje.

Sorprendentemente, el catalizador 10WN parecía tener la peor durabilidad con respecto a ECSA y actividad másica, a pesar de la adición de 10 ciclos de WN ALD. Esto indicaba que el WN según se depositaba no era estable en el ambiente ácido bajo ciclos de voltaje (quizás debido a su estado amorfo según se deposita), y el tratamiento térmico es necesario para obtener beneficios de durabilidad de los materiales depositados.

Ejemplo 6

Se adquirieron imágenes de microscopía de campo brillante de catalizadores antes y después de las pruebas de durabilidad electroquímica depositando polvo de catalizador sobre rejillas de cobre de malla 200 soportadas en película de carbono y examinando bajo un TEM. Las distribuciones del tamaño de partícula se tabularon a partir de estas imágenes usando ImageJ (un programa de procesamiento de imágenes de código abierto de the National Institutes of Health), en el que los diámetros de Feret se calcularon a partir de un total de 200 nanopartículas de Pt tomadas de 3 zonas separadas del catalizador. Los diámetros de Feret inicialmente y después de las pruebas de durabilidad se

compararon usando una prueba de la t suponiendo una varianza desigual. En la Fig. 8 se muestran imágenes de TEM representativas inicialmente y después de las pruebas de durabilidad, junto con las distribuciones del tamaño de partícula para cada catalizador.

5 Un desplazamiento significativo, desde una distribución inicial estrecha con un diámetro medio de 2,6 nm hasta una distribución mucho más amplia con un diámetro medio de 7,0 nm después de la prueba de durabilidad, se muestra en la Fig. 8 para ALD Pt/f-C. Esto reflejaba la gran pérdida de ECSA del catalizador y era el comportamiento esperado para las nanopartículas de Pt desprotegidas a lo largo de los ciclos de voltaje.

10 La distribución inicial para 725°C-10WN mostrada en la Fig. 8 tenía un diámetro medio de 6,3 nm, lo que demostraba que el tratamiento térmico daba como resultado un crecimiento considerable de las nanopartículas de Pt desde su tamaño original. La prueba de durabilidad solo da como resultado un ligero desplazamiento en la distribución, produciendo un diámetro medio de ADT de 7,4 nm. Este cambio en el tamaño de partícula era estadísticamente significativo, pero considerablemente menor en magnitud que el observado para el catalizador no modificado.

15 Parte de la mejora en la retención del tamaño de partícula puede ser atribuible al mayor diámetro medio inicial para 725°C-10WN, ya que las partículas más grandes no tienen una fuerza impulsora tan fuerte para minimizar la energía superficial y serán menos propensas a la coalescencia. Sin embargo, el análisis de las distribuciones de tamaño de partícula para Pt/C comercial, que tenía un diámetro medio inicial de 5,3 nm - mucho más cercano al de 725°C-10WN - muestra que las nanopartículas de Pt en 725°C-10WN eran más estables y retenían un diámetro medio de ADT más pequeño que Pt/C.

20 Los resultados proporcionaban una evidencia adicional de la estabilidad mejorada de las nanopartículas de Pt en el catalizador 725°C-10WN debido al menos al confinamiento estérico proporcionado por las nanoestructuras estables de W/WN que se demostró que residen muy cerca de las nanopartículas de Pt sobre este catalizador. La presencia de estas estructuras inhibía la migración y la coalescencia de las nanopartículas de Pt a través de la superficie del carbono durante los ciclos de potencial, aunque no parecía eliminar por completo el engrosamiento de las nanopartículas. Tomados junto con los datos de durabilidad electroquímica presentados anteriormente, estos
25 resultados demostraron que WN ALD y el tratamiento térmico posterior mejoran en gran medida la actividad de ORR y la durabilidad de un catalizador Pt/f-C previamente no destacable.

El suministro de un catalizador de ORR basado en Pt mejorado con WN y un método para fabricar el mismo según la divulgación supera ventajosamente el problema de los catalizadores de ORR existentes que tienen actividad y/o durabilidad insuficientes (p. ej., como se requiere para su uso con PEMFC), proporcionando un capa de bloqueo de W/WN sobre la superficie de un sustrato de Pt/C, sirviendo la capa de bloqueo de W/WN para mejorar la actividad y proporcionar una mejor durabilidad al estabilizar las nanopartículas de Pt entre las especies de W/WN.
30

Las ejecuciones descritas deben considerarse en todos los aspectos solo como ilustrativas y no restrictivas. Por lo tanto, el alcance de la invención está indicado por las reivindicaciones adjuntas más que por la descripción anterior. Todos los cambios que entren dentro del significado de las reivindicaciones deben incluirse dentro de su alcance.

REIVINDICACIONES

1. Un método (100) para formar un catalizador (200, 900) de reacción de reducción de oxígeno (ORR) que comprende:
 - proporcionar (110) un sustrato de nanopartículas (210, 910) de Pt soportadas por carbono (Pt/C);
 - 5 aplicar (120) una película (940) de nitruro de wolframio (WN) sobre al menos una porción de una superficie del sustrato (210, 220, 910, 920) de Pt/C, donde la etapa de aplicación de la película (940) de WN sobre al menos la porción de la superficie del sustrato (210, 220, 910, 920) de Pt/C comprende realizar la deposición de capas atómicas de WN sobre el sustrato (210, 220, 910, 920) de Pt/C;
 - 10 oxidar (130) el sustrato (210, 220, 910, 920) de Pt/C con la película (940) de WN a una primera temperatura inferior, donde la primera temperatura inferior de la etapa (130) de oxidación es al menos 150°C y se aplica durante al menos 1 hora;
 - recocer el sustrato (210, 220, 910, 920) de Pt/C con la película (940) de WN a una segunda temperatura que se eleva por encima de la primera temperatura inferior para reducir WN hasta wolframio metálico (W) y formar una capa (230, 930) de bloqueo de W/WN sobre el sustrato (210, 220, 910, 920) de Pt/C, donde la segunda temperatura elevada de la etapa de recocido es de al menos 600°C y se aplica durante al menos 2,5 horas.
- 15 2. El método según la reivindicación 1, en el que la etapa de suministro del sustrato (210, 220, 910, 920) de Pt/C comprende además realizar la deposición de capas atómicas (ALD) de Pt-H₂ sobre un sustrato (210, 910) de negro de carbono funcionalizado (ALD Pt/f-C) para sintetizar el sustrato (210, 220, 910, 920) de Pt/C.
3. El método según la reivindicación 1, en el que un soporte (210, 910) de carbono del sustrato (210, 220, 910, 920) de Pt/C comprende negro de carbono, negro de carbono funcionalizado, nanotubos de carbono y/o nanofibras de carbono.
- 20 4. El método según la reivindicación 1, en el que el sustrato (210, 220, 910, 920) de Pt/C con la película (940) de WN comprende al menos 1% en peso de W antes de las etapas de oxidación (130) y recocido (140).
5. El método según la reivindicación 1, en el que la primera temperatura inferior de la etapa (130) de oxidación se aplica durante al menos 1 h en aire.
- 25 6. El método según la reivindicación 1, en el que la segunda temperatura elevada de la etapa de recocido es de al menos 650°C y se aplica durante al menos 2,5 h en H₂ al menos al 10% con un gas inerte.
7. Un catalizador (200, 900) de reacción de reducción de oxígeno (ORR) que se puede obtener mediante el método según la reivindicación 1 y que comprende:
 - un sustrato (210, 910) de carbono provisto de nanopartículas (220, 920) de platino;
 - 30 una capa (230, 930) de bloqueo que recubre el sustrato (210, 910) de carbono,
 - en el que la capa (230, 930) de bloqueo es una capa de bloqueo de wolframio metálico/nitruro de wolframio que tiene una relación atómica W:N superior a 0,5 y un espesor de al menos 10 capas atómicas, superponiéndose parcialmente la capa (230, 930) de bloqueo a la nanopartículas (220, 920) de platino.
- 35 8. El catalizador (200, 900) de ORR según la reivindicación 7, en el que el sustrato (210, 910) de carbono comprende negro de carbono, negro de carbono funcionalizado, nanotubos de carbono, grafeno y/o nanofibras de carbono.
9. El catalizador (200, 900) de ORR según la reivindicación 7, en el que el sustrato (210, 910) de carbono está impurificado con nitrógeno.
10. El catalizador (200, 900) de ORR según la reivindicación 7, en el que el wolframio metálico está más uniformemente dispersado a través de una superficie del catalizador (200, 900) de ORR que las nanopartículas (220, 920) de platino.
- 40 11. El catalizador (200, 900) de ORR según la reivindicación 7, donde el catalizador (200, 900) de ORR tiene una composición que incluye de 0,5 a 1% de W, de 1,5 a 2% de Pt, de 0,25 a 0,75% de N y C.
12. Una pila de combustible que comprende el catalizador (200, 900) de ORR según la reivindicación 7.

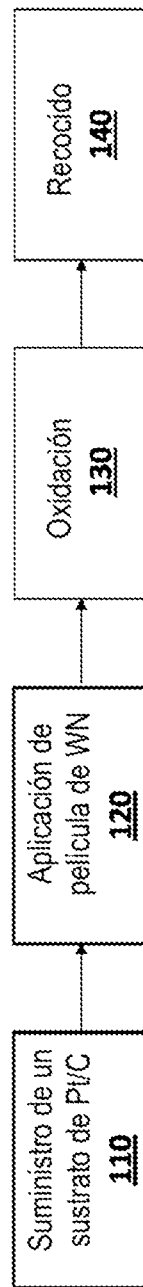


FIG. 1

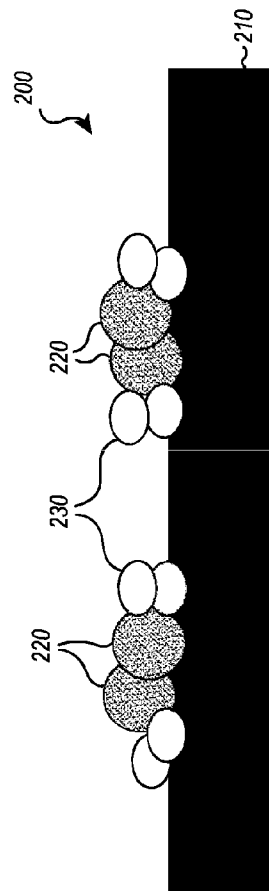


FIG. 2

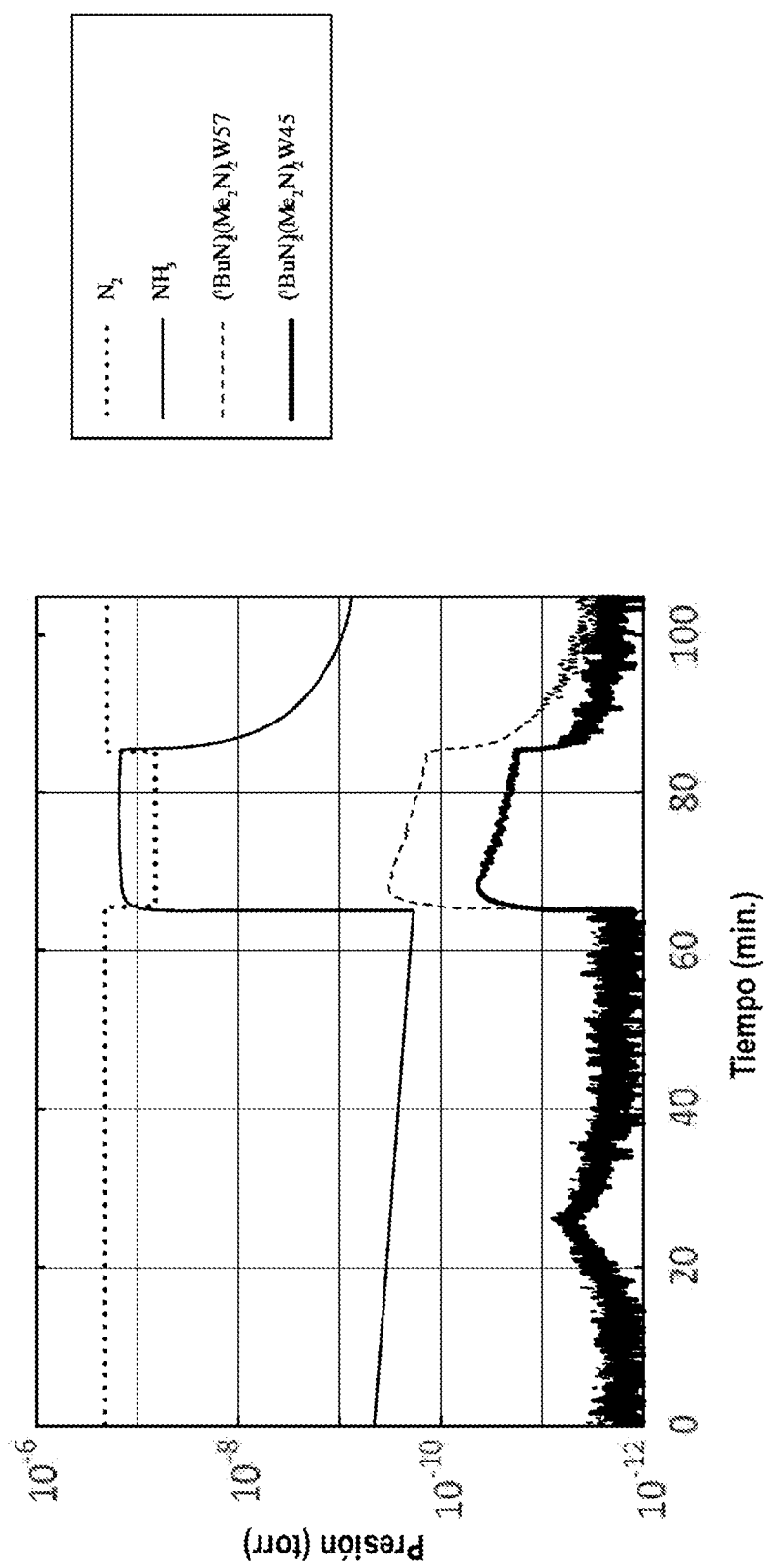


FIG. 3

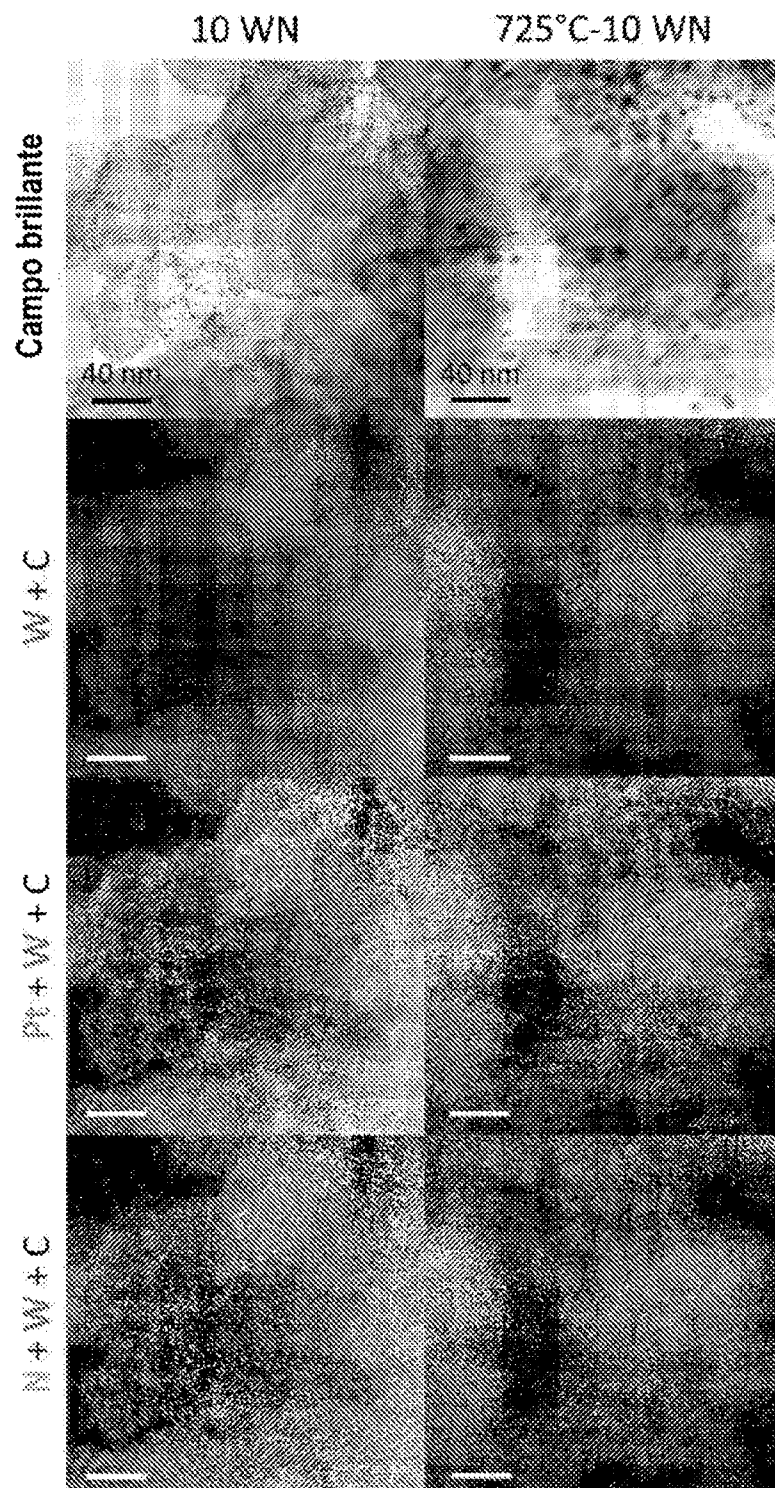


FIG. 4

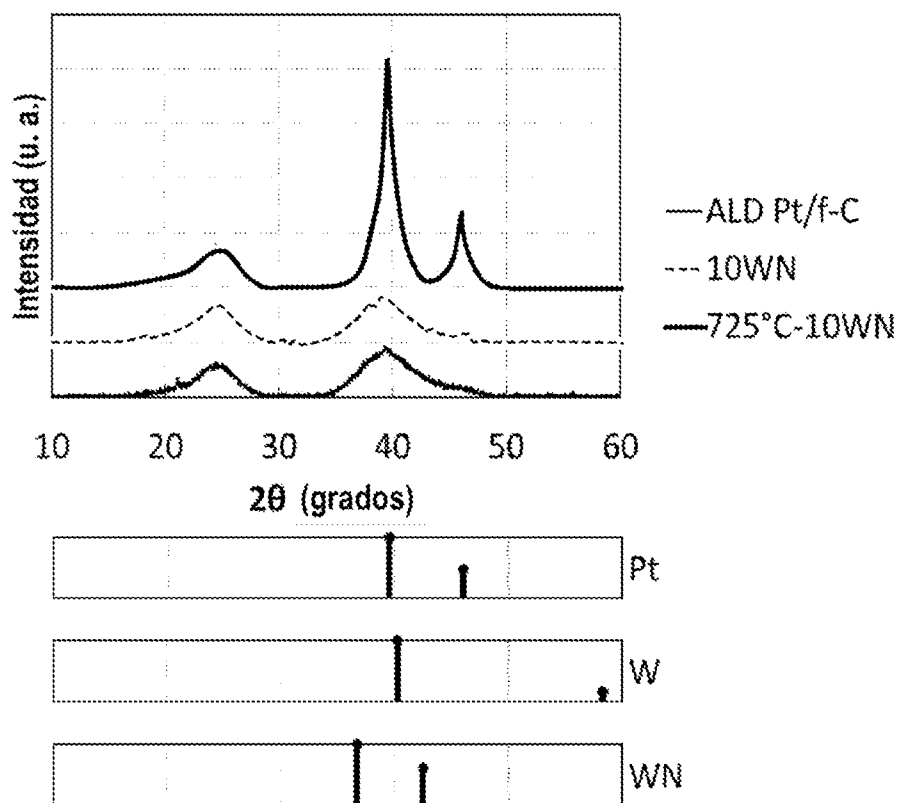


FIG. 5

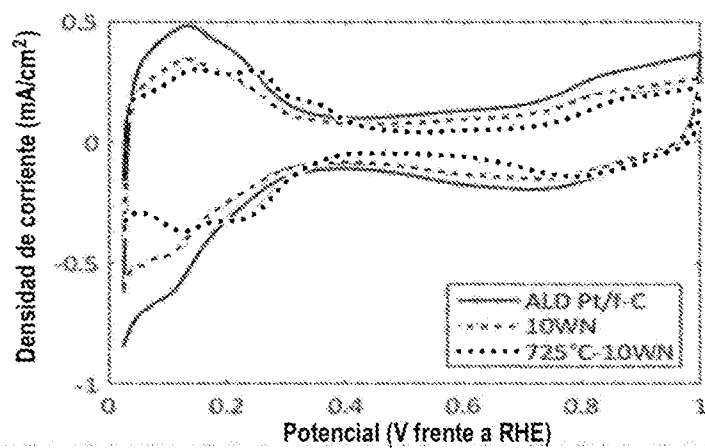


FIG. 6A

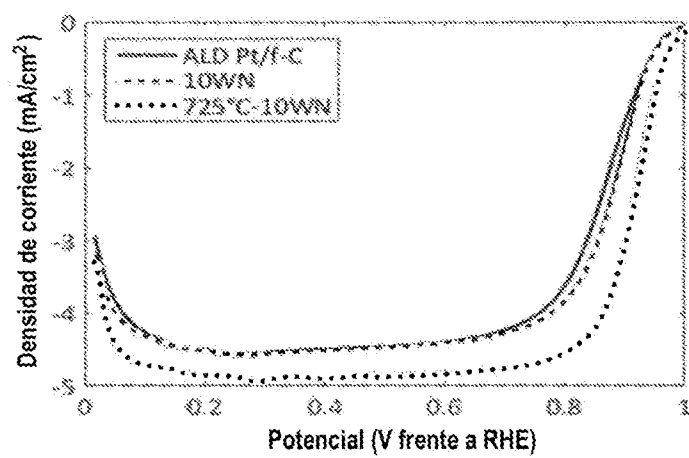


FIG. 6B

FIG. 7A

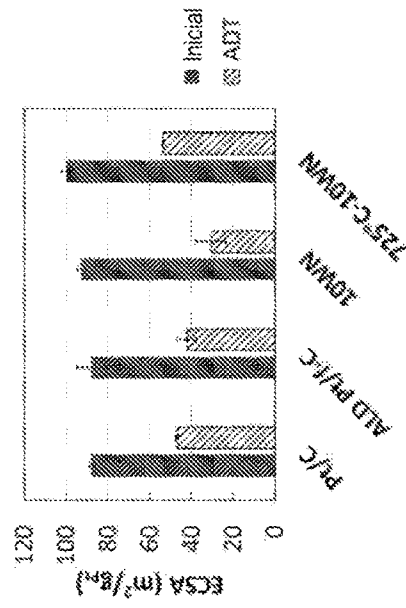
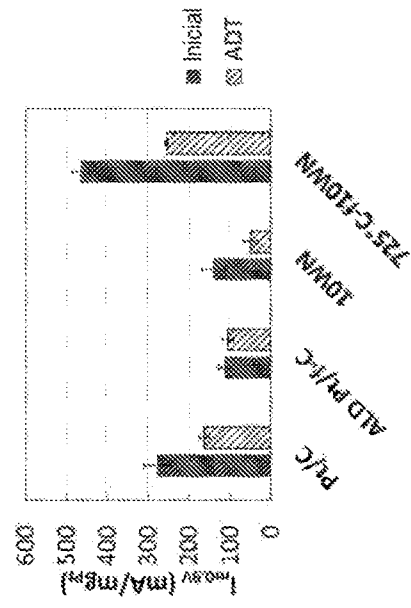


FIG. 7B



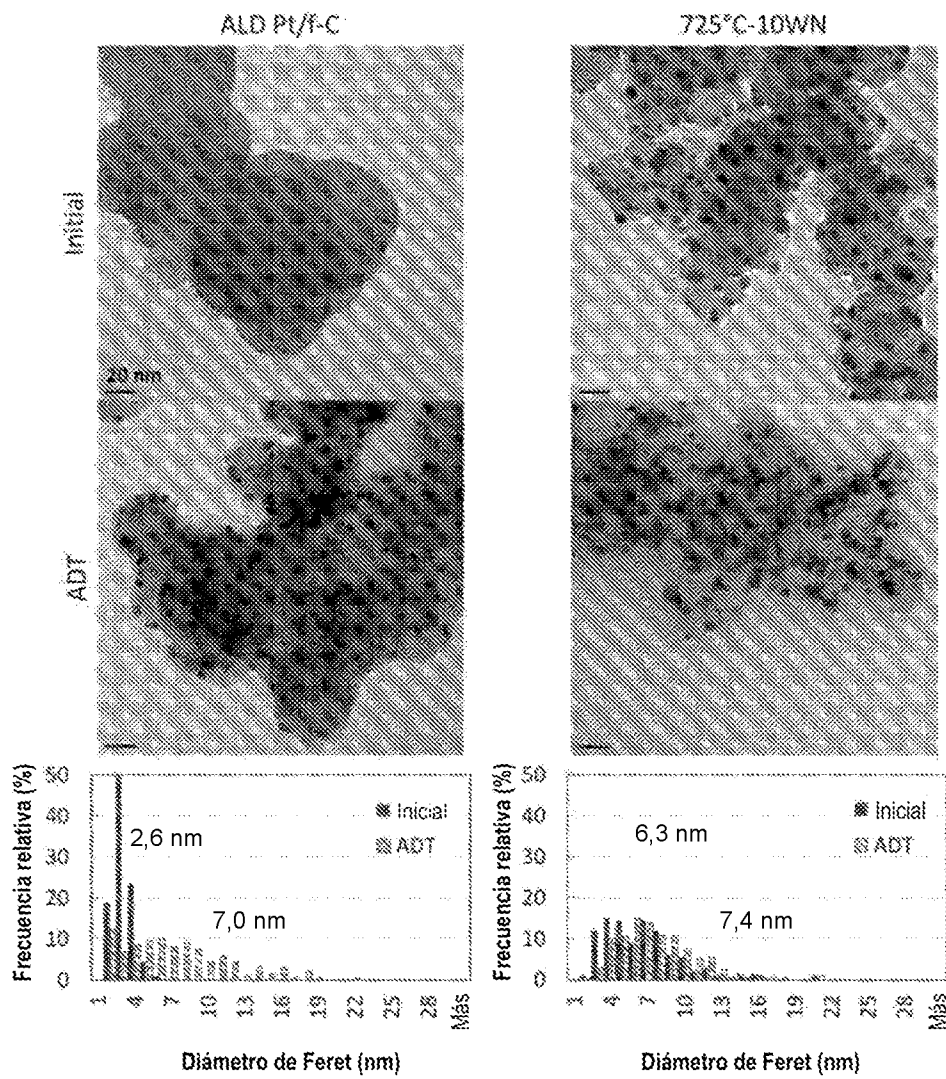


FIG. 8

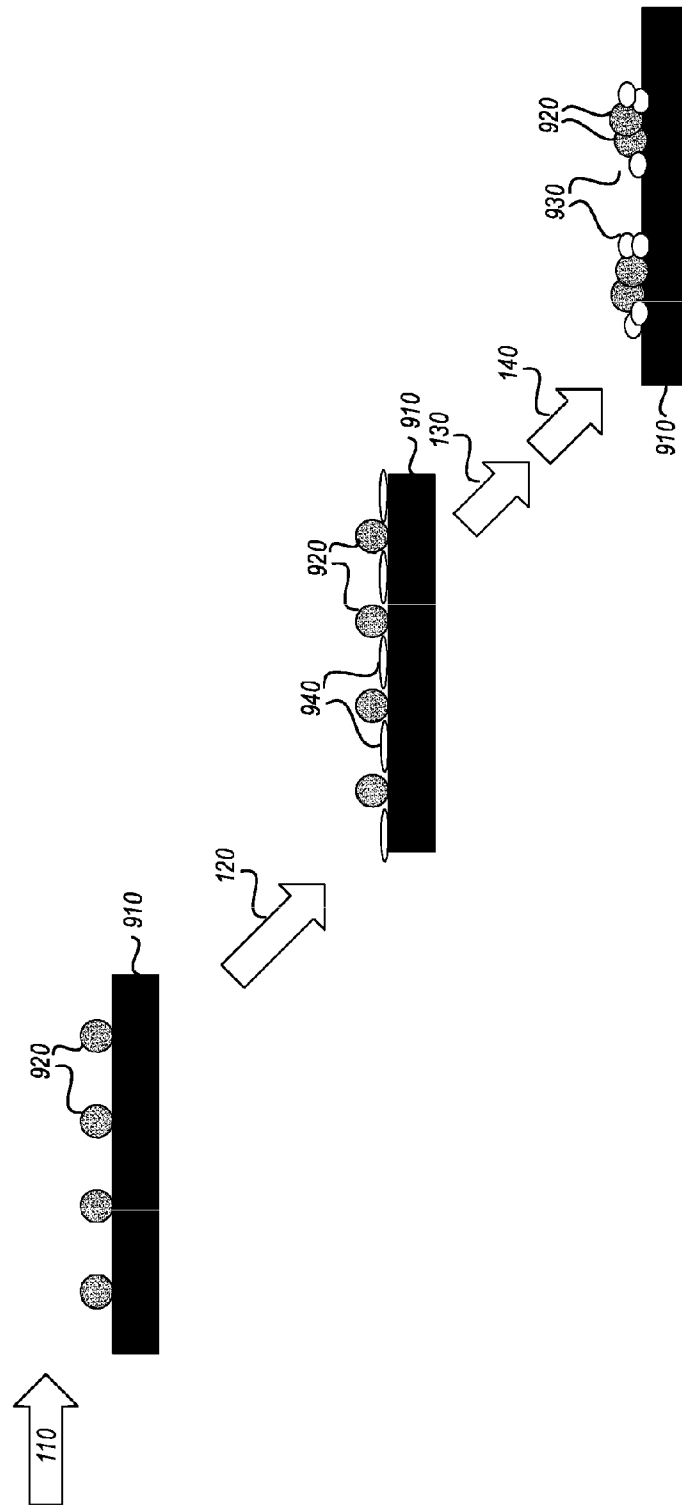


FIG. 9