

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 930 818**

51 Int. Cl.:

C25B 1/04 (2011.01)
H01M 4/90 (2006.01)
H01M 4/92 (2006.01)
C25B 9/73 (2011.01)
C25B 11/057 (2011.01)
C25B 11/091 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2019** **E 19185574 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2022** **EP 3764443**

54 Título: **Catalizador para la reacción de generación de oxígeno durante la electrolisis del agua**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.12.2022

73 Titular/es:

HERAEUS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG
(100.0%)
Heraeusstrasse 12-14
63450 Hanau, DE

72 Inventor/es:

KEMMER, MARTINA y
GEBAUER, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 930 818 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 para la reacción de generación de oxígeno durante la electrolisis del agua

5 La presente invención se refiere a la preparación de una composición de catalizador, que puede usarse como catalizador durante la electrolisis de agua (en particular para la reacción de generación de oxígeno en el ánodo) o como catalizador para una celda de combustible (por ejemplo, en combinación con catalizadores que contienen Pt o Pd soportados sobre carbono).

10 El hidrógeno se considera el portador de energía del futuro, dado que permite una acumulación de energía sostenible, está disponible a largo plazo y puede prepararse también con tecnología de energía regenerativa.

Actualmente el procedimiento más usado para la preparación de hidrógeno es el reformado con vapor. En el reformado con vapor se convierten metano y vapor de agua en hidrógeno y CO.

15 La electrolisis de agua representa otra variante de la preparación de hidrógeno. A través de la electrolisis de agua puede obtenerse hidrógeno en alta pureza.

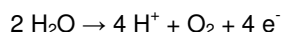
20 Existen distintos métodos de la electrolisis de agua, en particular una electrolisis de agua alcalina, una electrolisis de agua ácida con el uso de una membrana de electrolito polimérico (“PEM”; electrolisis de agua con PEM) y una electrolisis de óxido de sólido a alta temperatura.

25 Una celda de electrolisis de agua contiene una semicelda con un electrodo, en el que tiene lugar la reacción de generación de oxígeno (en inglés: “*oxygen evolution reaction*”, “*OER*”), así como otra semicelda con un electrodo, en el que tiene lugar la reacción de generación de hidrógeno (en inglés: “*hydrogen evolution reaction*”, “*HER*”). El electrodo en el que tiene lugar la reacción de generación de oxígeno se designa como ánodo.

30 Un resumen de la tecnología de la electrolisis de agua, en particular de la electrolisis de agua con PEM, se encuentra por ejemplo en M. Carmo et al., International Journal of Hydrogen Energy, 38, 2013, pág. 4901-4934; y V. Himabindu et al., Materials Science for Energy Technologies, 2, 2019, pág. 442-454.

35 En el caso de una celda de electrolisis de agua con membrana de electrolito polimérico (a continuación, designada también como celda de electrolisis de agua con PEM) la membrana polimérica actúa como medio de transporte de protones y aísla los electrones eléctricamente uno de otro.

La reacción de generación de oxígeno que se desarrolla en el ánodo de una celda de electrolisis de agua con PEM puede reproducirse mediante la siguiente ecuación de reacción:



40 Debido a su mecanismo de reacción complejo, la reacción de generación de oxígeno presenta una cinética de reacción lenta, por lo que se requiere un sobrepotencial significativo en el ánodo para conseguir velocidades de conversión suficientemente altas.

45 El funcionamiento eficaz de una celda de electrolisis de agua requiere la presencia de catalizadores. Para catalizar la reacción de generación de oxígeno en el ánodo de una celda de electrolisis de agua con PEM, se usan en particular iridio, óxidos de iridio, óxidos de rutenio u óxidos mixtos de Ir-Ru. Los materiales de acción catalítica pueden encontrarse opcionalmente sobre un material de soporte (por ejemplo, en forma de nanopartículas o películas delgadas), para aumentar de ese modo la superficie específica del material catalizador.

50 Un resumen con respecto a los catalizadores para la reacción de generación de oxígeno en condiciones ácidas (es decir, en el ánodo de una celda de electrolisis de agua con PEM) se encuentra por ejemplo en P. Strasser et al., Adv. Energy Mater., 7, 2017, 1601275; y F.M. Sapountzi et al., Progress in Energy and Combustion Science, 58, 2017, pág. 1-35. Como requerimiento para los catalizadores de electrolisis se menciona en la publicación de F.M. Sapountzi et al. entre otras cosas una conductividad eléctrica lo más alta posible, de modo que pueda tener lugar una transferencia de electrones eficaz.

60 Existe una serie de procedimientos distintos, con los que pueden prepararse óxidos de iridio y/o de rutenio, opcionalmente en forma soportada sobre un material de soporte.

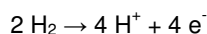
Una posible variante es la precipitación química en húmedo de un medio acuoso alcalino que contiene un compuesto precursor que contiene iridio. El sólido que contiene iridio precipitado es habitualmente amorfo y presenta una conductividad eléctrica relativamente baja. Mediante calcinación del material precipitado a alta temperatura se obtiene IrO₂ cristalino, que en comparación con el hidroxioxido de iridio amorfo presenta una conductividad eléctrica claramente más alta.

El documento WO 2005/049199 A1 describe un procedimiento para la preparación de una composición de catalizador para la electrolisis de agua. En este procedimiento se deposita en un medio acuoso, que contiene un compuesto precursor de iridio (por ejemplo, un compuesto de Ir (III) o Ir (IV)), un óxido de iridio sobre un material de soporte que contiene un óxido. El procedimiento incluye un tratamiento térmico a 300-800 °C. La composición de catalizador presenta una alta proporción de iridio, lo que es desventajoso desde el punto de vista económico.

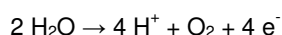
El documento EP 2 608 297 A1 describe igualmente un procedimiento para la preparación de una composición de catalizador que contiene iridio soportada para la electrolisis de agua, en el que se deposita óxido de iridio de manera química en húmedo en condiciones alcalinas sobre un material de soporte que contiene un óxido. De nuevo se somete el material de soporte cargado con óxido de iridio a un tratamiento térmico a 300-800 °C.

El documento EP 2 608 298 A1 describe un catalizador de electrolisis para celdas de combustible, que presenta los siguientes componentes: (i) como núcleo, un material de soporte que contiene un óxido, (ii) un revestimiento de óxido de iridio aplicado sobre el núcleo y (iii) un metal noble catalíticamente activo tal como por ejemplo platino, que se encuentra en forma de nanopartículas sobre el revestimiento de óxido de iridio. De los ejemplos puede deducirse que el revestimiento de óxido de iridio se somete a un tratamiento térmico a 400 °C.

Para celdas de combustible con membrana de polielectrolito (celdas de combustible con “PEM”) se usan con frecuencia materiales de carbono cargados con metal noble (por ejemplo, un platino metálico o una aleación de platino, que está soportado o bien soportada sobre un material de carbono) como composiciones de catalizador. En determinadas condiciones, en caso de un denominado empobrecimiento de gas combustible (en inglés: “fuel starvation”) puede producirse una inversión de la polaridad durante el funcionamiento de una celda de combustible con PEM. En el funcionamiento normal se desarrolla en el lado del ánodo de la celda de combustible la reacción de oxidación de hidrógeno (HOR):



Tras una inversión de la polaridad de la celda, la celda actúa en el funcionamiento de electrolisis, en donde en el ánodo tiene lugar una reacción de generación de oxígeno:



Además, puede producirse de acuerdo con la siguiente ecuación una corrosión de carbono:



Mediante la oxidación del carbono puede dañarse el material de soporte significativamente y de manera irreversible. Cuando, sin embargo, además del catalizador de celda de combustible convencional, que cataliza la reacción de oxidación de hidrógeno, se encuentra aún otro catalizador que en el caso de la inversión de polaridad de la celda cataliza la reacción de generación de oxígeno, se prefiere la electrolisis de agua en comparación con la corrosión de carbono y se reduce el daño del material de soporte a base de carbono.

El documento EP 2 575 202 A2 describe la preparación de un catalizador para una celda de combustible. El catalizador contiene partículas metálicas de metal noble, en donde un elemento del grupo 13 del sistema periódico se ha incorporado en la red cristalina del metal noble.

El documento US 2011/223523 A1 describe una composición de catalizador, que contiene un material de soporte y partículas de óxido de iridio que se encuentran sobre este material de soporte.

El documento DE 11 2010 005 334 T5 describe la preparación de un catalizador, que contiene un material de soporte y partículas de metal, que se encuentran sobre este material de soporte, con estructura de núcleo-envoltura. La envoltura se forma de un metal noble, mientras que en el núcleo se encuentra un metal menos noble en comparación con la envoltura.

El documento US 2011/081599 A1 describe un catalizador para una celda de combustible, en donde el catalizador contiene (i) paladio, (ii) iridio y (iii) al menos un metal M, seleccionado de Mn, Gd, In, Y, Zr, Sn, Cr y V, o un óxido de este metal M.

El documento DE 10 2017 114 030 A1 describe un procedimiento para el revestimiento de un separador con hidróxido de iridio mediante electroforesis.

El documento WO2018077857 divulga el uso de hidroxíóxido de iridio, que después del secado se trata térmicamente por encima de 300 °C.

Un objetivo de la presente invención es la facilitación de una composición que presenta una actividad catalítica alta con respecto a la reacción de generación de oxígeno y es adecuada por tanto como catalizador en el lado de ánodo de una celda de electrolisis de agua o una celda de combustible tras una inversión de polaridad de la celda.

5 Se soluciona el objetivo mediante un procedimiento para la preparación de una composición de catalizador, en donde

- en un medio acuoso que contiene un compuesto de iridio se deposita, con un valor de pH ≥ 9 , un sólido que contiene iridio sobre un material de soporte,

10

- el material de soporte cargado con el sólido que contiene iridio se separa del medio acuoso y se seca,

en donde el material de soporte cargado con el sólido que contiene iridio no se somete en el procedimiento a ningún tratamiento térmico a una temperatura superior a 250 °C durante un periodo de tiempo superior a 1 hora, en donde el sólido que contiene iridio obtenido tras el secado sobre el material de soporte es un hidroxidato de iridio.

15

En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención se trata de un procedimiento químico en húmedo, que puede realizarse de manera sencilla. En un medio acuoso, en el que se encuentra disuelto un compuesto de iridio, se precipita en condiciones alcalinas un sólido que contiene iridio. En ausencia de un material de soporte el sólido que contiene iridio se deposita sobre este soporte. En el contexto de la presente invención se ha mostrado que el material de soporte cargado con el sólido que contiene iridio presenta una actividad electroquímica muy alta, cuando se evita un tratamiento térmico más largo a alta temperatura. Si se realiza por tanto el secado del material de soporte cargado a temperatura moderada y se prescinde de una calcinación posterior del material a alta temperatura o al menos el periodo de tiempo del tratamiento térmico a temperatura más alta se mantiene relativamente corto, entonces este material muestra una actividad catalítica alta en la reacción de generación de oxígeno en condiciones ácidas y es adecuado por tanto de manera excelente como catalizador en el lado anódico de una celda de electrolisis de agua con PEM o una celda de combustible con PEM.

20

25

Los materiales de soporte adecuados, sobre los que puede depositarse de manera química en húmedo el sólido que contiene iridio, son conocidos por el experto. Por ejemplo, el material de soporte es un óxido de un metal de transición (por ejemplo un óxido de titanio (por ejemplo, TiO_2), un óxido de zirconio (por ejemplo, ZrO_2), un óxido de niobio (por ejemplo, Nb_2O_5), un óxido de tántalo (por ejemplo, Ta_2O_5) o un óxido de cerio), un óxido de un metal de grupos principales (por ejemplo, un óxido de estaño tal como SnO_2 o un óxido de aluminio tal como Al_2O_3), SiO_2 o un material de carbono o una mezcla de dos o más de los materiales de soporte mencionados anteriormente.

30

35

El material de soporte es habitualmente un material de soporte en forma de polvo o bien en forma de partículas.

El material de soporte presenta, por ejemplo, una superficie BET específica inferior a 100 m²/g, preferiblemente inferior a 60 m²/g, aún más preferiblemente inferior a 40 m²/g. Por ejemplo, la superficie BET específica del material de soporte asciende a 5-100 m²/g, más preferiblemente a 10-60 m²/g o a 10-40 m²/g.

40

Los materiales de soporte adecuados pueden obtenerse comercialmente o pueden prepararse a través de procedimientos convencionales, que son conocidos por el experto.

45

En el caso de soportes que contienen un óxido, para la mejora de la conductividad eléctrica el óxido puede estar impurificado con elementos adecuados. Por ejemplo, el óxido de estaño puede contener antimonio (“ATO”, en inglés: “*antimony-doped tin oxide*”).

50

Si el material de soporte es un material de carbono, puede preferirse que este material de carbono presente un grado de grafitización bastante alto. Esto eleva la conductividad eléctrica y mejora la estabilidad frente a la corrosión del material de carbono. Un aumento del grado de grafitización de un material de carbono se realiza, por ejemplo, mediante un tratamiento térmico adecuado. Esto es conocido por el experto.

Por ejemplo, el material de carbono que actúa como material de soporte presenta un grado de grafitización de al menos el 60 %, más preferiblemente de al menos el 63 % (por ejemplo, del 60-90 % o del 63-80 %).

55

Tal como se describe en el documento EP 2 954 951 A1, el grado de grafitización g se determina por medio de la siguiente fórmula (1):

60

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

en donde d₀₀₂ es la distancia del plano basal de grafito, que se determina radiográficamente por medio de la línea de difracción del plano (002) del material de carbono grafitizado.

65

La preparación de un material de soporte a base de carbono con alto grado de grafitización se describe, por ejemplo, en el documento EP 2 954 951 A1.

Los materiales de soporte a base de carbono adecuados con alto grado de grafitización pueden obtenerse también comercialmente, por ejemplo, con la denominación Porocarb® de Heraeus.

5 El material de soporte se encuentra dispersado en el medio acuoso.

El medio acuoso contiene un compuesto de iridio, que en condiciones alcalinas puede precipitarse como sólido que contiene iridio. Tales compuestos de iridio son conocidos por el experto. Preferiblemente se trata de un compuesto de iridio (IV) o un compuesto de iridio (III).

10 Los compuestos de iridio (III) o iridio (IV) adecuados, que precipitan en condiciones alcalinas en solución acuosa como sólido, se conocen por el experto. Por ejemplo, el compuesto de iridio (III) o de iridio (IV) es una sal (por ejemplo, un haluro de iridio tal como IrCl_3 o IrCl_4 ; una sal, cuyo anión es un complejo de cloro IrCl_6^{2-} ; un nitrato de iridio o un acetato de iridio) o un ácido que contiene iridio, tal como por ejemplo H_2IrCl_6 . En una forma de realización preferida, el medio acuoso contiene un haluro de iridio (IV), en particular cloruro de Ir (IV).

Opcionalmente puede encontrarse en el medio acuoso también aún un compuesto de rutenio (III) y/o de rutenio (IV). Esto permite la deposición de un hidroxido de iridio-rutenio sobre el material de soporte. Siempre que se encuentre un compuesto precursor de rutenio en el medio acuoso, puede tratarse por ejemplo de una sal de Ru (III) o de Ru (IV), por ejemplo, una sal de haluro, nitrato o acetato.

Preferiblemente, el medio acuoso para la deposición del sólido que contiene iridio sobre el material de soporte presenta un valor de pH ≥ 10 , aún más preferiblemente ≥ 11 . Por ejemplo, el medio acuoso presenta un valor de pH de 9-14, más preferiblemente 10-14 u 11-14.

25 El medio acuoso contiene habitualmente agua en una proporción de al menos el 50 % en volumen, más preferiblemente al menos el 70 % en volumen o incluso al menos el 90 % en volumen.

Para la deposición del sólido que contiene iridio sobre el material de soporte la temperatura del medio acuoso es, por ejemplo, de 40 °C a 100 °C, más preferiblemente de 60 °C a 80 °C.

En el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención puede dispersarse (por ejemplo a temperatura ambiente), por ejemplo, el material de soporte en un medio acuoso, que contiene ya uno o varios compuestos de iridio (III) y/o iridio (IV), sin embargo presenta un valor de pH < 9 . A continuación se eleva el valor de pH del medio acuoso mediante adición de una base hasta un valor ≥ 9 y opcionalmente se eleva también la temperatura del medio acuoso hasta que a través de una reacción de precipitación se deposita un sólido que contiene iridio sobre el material de soporte. Como alternativa es posible también, por ejemplo, dispersar el material de soporte en un medio acuoso que todavía no contiene compuestos de iridio y solo tras el ajuste de un valor de pH adecuado y opcionalmente de una temperatura de precipitación determinada añadir un compuesto de iridio (III) y/o iridio (IV) al medio acuoso.

La relación en peso del material de soporte con respecto a la cantidad total de compuestos de iridio (III) y/o iridio (IV) en el medio acuoso se selecciona por ejemplo de modo que el material de soporte, cargado con el sólido que contiene iridio, contiene iridio en una proporción de como máximo el 50 % en peso, más preferiblemente como máximo el 45 % en peso. Por ejemplo, el material de soporte cargado presenta un contenido en iridio en el intervalo del 10-50 % en peso, más preferiblemente del 15-45 % en peso.

Siempre que en el medio acuoso estuviera presente también asimismo un compuesto de rutenio (III) y/o rutenio (IV), el sólido aplicado sobre el material de soporte mediante la precipitación contiene además de iridio aún rutenio. La relación atómica de iridio con respecto a rutenio puede encontrarse, por ejemplo, en el intervalo de 90/10 a 10/90.

La separación del material de soporte cargado con el sólido que contiene iridio del medio acuoso se realiza a través de métodos que son conocidos por el experto (por ejemplo, mediante filtración).

55 El material de soporte cargado con el sólido que contiene iridio se seca. El sólido que contiene iridio seco, que se encuentra sobre el material de soporte, es un hidroxido de iridio. Un hidroxido de iridio contiene además de aniones óxido también aniones hidróxido y puede reproducirse, por ejemplo, mediante la siguiente fórmula: $\text{IrO}(\text{OH})_x$; $1 \leq x < 2$.

60 Tal como se ha expuesto anteriormente, el material de soporte cargado con el sólido que contiene iridio no se somete en el procedimiento de acuerdo con la invención a ningún tratamiento térmico a una temperatura superior a 250 °C durante un periodo de tiempo superior a 1 hora.

Preferiblemente, el material de soporte cargado con el sólido que contiene iridio no se somete en el procedimiento a ningún tratamiento térmico a una temperatura superior a 200 °C durante un periodo de tiempo superior a 30 minutos.

Por ejemplo, el material de soporte cargado con el sólido que contiene iridio se seca a una temperatura de como máximo 200 °C y tras el secado no se somete a ningún otro tratamiento térmico.

Por ejemplo se realiza el secado del material de soporte cargado con el sólido que contiene iridio a una temperatura y durante un periodo de tiempo, de modo que el hidroxioóxido de iridio que se encuentra sobre el material de soporte tras el secado presenta una relación atómica de iridio (IV) con respecto a iridio (III), determinada a través de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), de como máximo 1,7/1,0, más preferiblemente como máximo 1,5/1,0. El secado del material de soporte cargado se realiza por ejemplo a una temperatura ≤ 250 °C, más preferiblemente ≤ 200 °C, aún más preferiblemente ≤ 150 °C.

Con el término “iridio (IV)” se designan átomos de iridio en el estado de oxidación +4, mientras que con el término “iridio (III)” se designan átomos de iridio en el estado de oxidación +3.

El hidroxioóxido de iridio obtenido tras el secado presenta, por ejemplo, una relación atómica de iridio (IV)/iridio (III) en el intervalo de 1,0/1,0 a 1,7/1,0, más preferiblemente de 1,2/1,0 a 1,5/1,0.

Preferiblemente, el hidroxioóxido de iridio no contiene iridio (0). Con iridio (0) se designa un iridio en el estado de oxidación 0. Preferiblemente, por tanto, sobre el material de soporte no se encuentra iridio metálico. La presencia o ausencia de iridio (0) puede verificarse mediante XPS.

Opcionalmente, el material de soporte cargado con hidroxioóxido de iridio secado puede dispersarse en un medio líquido, de modo que se obtenga una tinta que contiene catalizador.

Los medios líquidos que actúan como tinta para catalizadores soportados y pueden usarse para la preparación de electrodos revestidos con catalizador en una celda de electrolisis (por ejemplo, una celda de electrolisis con PEM para la electrolisis de agua) o una celda de combustible con PEM, se conocen por el experto. Por ejemplo, la tinta contiene un ionómero (por ejemplo, un polímero que contiene monómeros que contienen el grupo ácido sulfónico) y uno o varios alcoholes de cadena corta (por ejemplo, metanol, etanol o n-propanol o una mezcla de al menos dos de estos alcoholes).

Además, la presente invención se refiere a una composición de catalizador que puede obtenerse según el procedimiento descrito anteriormente.

La composición de catalizador contiene, por tanto, un material de soporte, así como un hidroxioóxido de iridio que se encuentra sobre el material de soporte. Con respecto a los materiales de soporte adecuados y propiedades preferidas del hidroxioóxido de iridio que se encuentra sobre el material de soporte puede remitirse a las realizaciones anteriores.

Tal como se ha mencionado ya anteriormente, puede preferirse que el hidroxioóxido de iridio que se encuentra sobre el material de soporte presente una relación atómica de iridio (IV) con respecto a iridio (III), determinada a través de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), de como máximo 1,7/1,0, más preferiblemente de como máximo 1,5/1,0. Por ejemplo, el hidroxioóxido de iridio presenta una relación atómica de iridio (IV)/iridio (III) en el intervalo de 1,0/1,0 a 1,7/1,0, más preferiblemente de 1,2/1,0 a 1,5/1,0. Preferiblemente, el hidroxioóxido de iridio no contiene iridio (0). Con iridio (0) se designa un iridio en el estado de oxidación 0. Preferiblemente, por tanto, sobre el material de soporte no se encuentra iridio metálico. La presencia o ausencia de iridio (0) puede verificarse mediante XPS.

El hidroxioóxido de iridio que se encuentra sobre el material de soporte es preferiblemente amorfo, es decir no muestra ninguna reflexión de difracción en el difractograma de rayos X.

La composición de catalizador presenta, por ejemplo, una superficie BET específica inferior a 100 m²/g, preferiblemente inferior a 60 m²/g, aún más preferiblemente inferior a 40 m²/g. Por ejemplo, la superficie BET específica de la composición de catalizador asciende a 5-100 m²/g, más preferiblemente a 10-60 m²/g o a 10-40 m²/g.

Preferiblemente, la composición de catalizador además de iridio y opcionalmente rutenio no contiene otro metal noble.

Además, la presente invención se refiere a una celda de electrolisis, en particular una celda de electrolisis con PEM para la electrolisis de agua, que contiene la composición de catalizador de acuerdo con la invención descrita anteriormente.

Los componentes necesarios para la estructura de una celda de electrolisis con PEM se conocen por el experto. La membrana de electrolito polimérico (“PEM”) contiene, por ejemplo, un polímero que presenta monómeros que contienen el grupo ácido sulfónico.

Preferiblemente, la composición de catalizador se encuentra en la semicelda en la que se realiza la generación de oxígeno (es decir, en el lado anódico de la celda de electrolisis).

Además, la presente invención se refiere a una celda de combustible, en particular una celda de combustible con PEM, que contiene la composición de catalizador de acuerdo con la invención descrita anteriormente.

5 Los componentes necesarios para la estructura de una celda de combustible con PEM se conocen por el experto. La membrana de electrolito polimérico ("PEM") contiene, por ejemplo, un polímero que presenta monómeros que contienen el grupo ácido sulfónico.

10 Preferiblemente, la composición de catalizador se encuentra en el lado anódico de la celda de combustible, por ejemplo, junto con una composición de catalizador convencional que comprende un material de carbono como material de soporte y aplicado sobre este material de soporte un metal noble, en particular platino o paladio, en forma de un metal elemental o una aleación de metal.

15 Además, la presente invención se refiere al uso de la composición de catalizador de acuerdo con la invención descrita anteriormente como catalizador para la reacción de generación de oxígeno durante la electrolisis de agua.

Métodos de medición

Los siguientes métodos de medición se usaron en el contexto de la presente invención:

20 Superficie BET específica

La superficie BET se determinó con nitrógeno como adsorbato a 77 K de acuerdo con la teoría de BET (método de punto múltiple, ISO 9277:2010).

25 Relación atómica de Ir (IV) con respecto a Ir (III)

30 Las proporciones relativas de los átomos de Ir del estado de oxidación +4 y del estado de oxidación +3 y con ello la relación atómica de Ir (IV)/Ir (III) en el hidroxido de iridio soportado se determinaron mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). La determinación de esta relación se realiza en el espectro detallado del doblete de Ir(4f) (BE 75 - 55 eV, fuente Al-K α) mediante un ajuste de pico asimétrico - fondo de Shirley, mezcla de Gaus-Lorentz con el 30 % de proporción de Gaus y un factor de ajuste de 0,7. Además se detecta la presencia de una especie IrOH en el espectro detallado de O(1s) (BE aprox. 531 eV, fuente Al-K α) igualmente por medio de un ajuste de pico asimétrico (fondo de Shirley, mezcla de Gaus-Lorentz con el 30 % de proporción de Gaus). Un correspondiente modo de procedimiento se describe por ejemplo en Abbott et al., Chem. Mater, 2016, 6591-6604.

A través del análisis de XPS puede comprobarse también si hay iridio (0) en la composición.

40 Contenido en iridio del material de soporte cargado con hidroxido de iridio

El contenido en iridio y, siempre que esté presente, el contenido en rutenio se determina a través de espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado de manera inductiva (ICP-OES).

45 La presente invención se explica con más detenimiento por medio de los ejemplos descritos a continuación.

Ejemplos

Ejemplo 1 de acuerdo con la invención (EB1) y ejemplos comparativos 1-3 (VB1-VB3)

50 En EB1 y VB1-VB3 se usó el mismo material de soporte, concretamente un TiO₂ con una superficie BET específica de 60 m²/g.

Además, se realizó en EB1 y VB1-VB3 de la misma manera una deposición química en húmedo de un sólido que contenía iridio precipitado con valor de pH alcalino sobre el material de soporte de TiO₂. Esta deposición química en húmedo se realizó de la siguiente manera:

60 Se disolvieron 124,56 g de cloruro de iridio (IV) (IrCl₄ hidratado, Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG) en 4000 ml de agua a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 60,17 g de TiO₂ (P25, Evonik, superficie BET: 60 m²/g). Mediante adición de NaOH se ajustó el pH hasta 9,7. El medio acuoso se calentó hasta 70 °C y se ajustó el pH hasta 11. Se agitó durante la noche a 70 °C. El pH se mantuvo a 11. El material de soporte de TiO₂ cargado con el sólido que contenía iridio se separó por filtración y se lavó.

Tras la separación del material de soporte cargado con el sólido que contenía iridio del medio de deposición acuoso se realizaron en EB1 y VB1-VB3 distintos tratamientos térmicos:

Los materiales de soporte cargados de los ejemplos EB1 y VB1-VB3 tenían en cada caso un contenido en iridio de aproximadamente el 45 % en peso.

EB1: El material de soporte cargado se secó durante la noche a 120 °C. El análisis de XPS mostró que el sólido que contiene iridio secado que se encuentra sobre el soporte es un hidroxidóxido de iridio.

VB1: El material de soporte cargado se calentó durante 4 horas a 300 °C.

VB2: El material de soporte cargado se calentó durante 4 horas a 360 °C.

VB3: El material de soporte cargado se calentó durante 4 horas a 400 °C.

Para las composiciones de catalizador obtenidas en EB1 y VB1-VB3 se determinó en cada caso la actividad electroquímica (en mA por mg de iridio) con respecto a la reacción de generación de oxígeno durante la electrolisis de agua. La determinación de la actividad se realizó en mediciones electroquímicas del electrodo de disco giratorio.

Esta caracterización electroquímica tuvo lugar en la estructura de tres electrodos con una barra de grafito como contraelectrodo, un electrodo saturado de calomelanos como electrodo de referencia (todos los potenciales se convirtieron en RHE) y los materiales de catalizador de los ejemplos EB1 y VB1-VB3, que se encontraban en cada caso como película delgada sobre un sustrato de carbón vídrioso como electrodo de trabajo (grado de carga: 100 µg/cm²). Las mediciones tuvieron lugar a 60 °C en H₂SO₄ 0,5 M con aire con una velocidad de rotación de 1600 r/m. Los valores de actividad se determinaron con consideración de las histéresis del curso de potencial anódico y catódico a 1,5 V_{RHE}.

La tabla 1 muestra los resultados de estas mediciones.

Tabla 1: Actividad electroquímica

	Tratamiento térmico del material de soporte cargado	Actividad electroquímica [mA / g Ir]
Ejemplo de acuerdo con la invención EB1	120 °C	660
Ejemplo comparativo VB1	300 °C	470
Ejemplo comparativo VB2	360 °C	420
Ejemplo comparativo VB3	400 °C	310

Los resultados muestran que el material de soporte cargado con el sólido que contiene iridio presenta una actividad electroquímica muy alta cuando se evita un tratamiento térmico a alta temperatura. Si se realiza por tanto el secado del material de soporte cargado a temperatura moderada y se prescinde de una calcinación posterior del material a alta temperatura, entonces este material muestra una actividad catalítica alta en la reacción de generación de oxígeno en condiciones ácidas y es adecuado por tanto de manera excelente como catalizador en el lado anódico de una celda de electrolisis de agua con PEM o una celda de combustible con PEM.

Ejemplo 2 de acuerdo con la invención (EB2)

En EB2 se usó en lugar de TiO₂ un material de carbono poroso (Porocarb[®], Heraeus) como material de soporte. Las relaciones de cantidad entre el compuesto de partida de iridio y el material de soporte se seleccionaron de modo que se obtiene un material de soporte cargado con un contenido en iridio de aproximadamente el 30 % en peso. Por lo demás se realizó la deposición del sólido que contiene iridio sobre el material de soporte en las mismas condiciones que en EB1.

Tras la separación del medio de deposición acuoso se secó el material de soporte cargado a 120 °C. No se realizó un tratamiento térmico posterior a temperaturas más altas. El análisis de XPS muestra que el sólido que contiene iridio secado que se encuentra sobre el soporte es un hidroxidóxido de iridio.

El material de carbono cargado con hidroxidóxido de iridio secado a 120 °C se sometió a la medición de actividad electroquímica anteriormente descrita. Se midió una actividad de 625 mA / g de iridio. Por consiguiente, se muestra también en el caso del uso de un material de soporte a base de carbono, en lugar de un material de soporte que contiene un óxido, una actividad electroquímica muy alta con respecto a la reacción de generación de oxígeno, cuando se prescinde de un tratamiento térmico posterior a alta temperatura.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de una composición de catalizador, en donde
 - 5 - en un medio acuoso que contiene un compuesto de iridio se deposita, con un valor de pH ≥ 9 , un sólido que contiene iridio sobre un material de soporte,
 - el material de soporte cargado con el sólido que contiene iridio se separa del medio acuoso y se seca,
 - 10 en donde el material de soporte cargado con el sólido que contiene iridio no se somete en el procedimiento a ningún tratamiento térmico a una temperatura superior a 250 °C durante un periodo de tiempo superior a 1 hora,
 - caracterizado por que**
 - el sólido que contiene iridio obtenido tras el secado sobre el material de soporte es un hidroxidróxido de iridio.
 - 15 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el material de soporte es un óxido de un metal de transición, un óxido de un metal de grupos principales, SiO₂ o un material de carbono; y/o el material de soporte presenta una superficie BET específica inferior a 100 m²/g.
 - 20 3. El procedimiento según la reivindicación 2, en donde el óxido de metal de transición es un óxido de titanio, un óxido de zirconio, un óxido de niobio, un óxido de tántalo o un óxido de cerio, preferiblemente TiO₂.
 4. El procedimiento según la reivindicación 2, en donde el material de carbono que actúa como material de soporte presenta un grado de grafitización de al menos el 60 %.
 - 25 5. El procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto de iridio que se encuentra en el medio acuoso es un compuesto de iridio (IV) o un compuesto de iridio (III).
 - 30 6. El procedimiento según la reivindicación 5, en donde el compuesto de iridio (IV) o de iridio (III) es una sal, en particular un haluro de iridio, una sal cuyo anión es un complejo de cloro IrCl₆²⁻; un nitrato de iridio o un acetato de iridio, o un ácido que contiene iridio.
 7. El procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el medio acuoso para la deposición del sólido que contiene iridio sobre el material de soporte presenta un valor de pH ≥ 10 , aún más preferiblemente ≥ 11 ; y/o la temperatura del medio acuoso para la deposición del sólido que contiene iridio sobre el material de soporte es de 40 °C a 100 °C.
 - 35 8. El procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el material de soporte cargado con el sólido que contiene iridio no se somete en el procedimiento a ningún tratamiento térmico a una temperatura superior a 200 °C durante un periodo de tiempo superior a 30 minutos.
 - 40 9. El procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el material de soporte cargado con el sólido que contiene iridio se seca a una temperatura de como máximo 200 °C y tras el secado no se somete a ningún otro tratamiento térmico.
 - 45 10. El procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el material de soporte cargado con hidroxidróxido de iridio contiene iridio en una proporción de como máximo el 50 % en peso; y/o el hidroxidróxido de iridio que se encuentra sobre el material de soporte presenta una relación atómica de iridio (IV) con respecto a iridio (III), determinada a través de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), de como máximo 1,7/1,0.
 - 50 11. El procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el material de soporte cargado con el sólido que contiene iridio se dispersa tras el secado en un medio líquido con obtención de una tinta que contiene catalizador.
 - 55 12. Una composición de catalizador, que puede obtenerse según el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-11.
 13. Una celda de electrolisis, en particular una celda de electrolisis con PEM, que contiene la composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 12.
 - 60 14. Una celda de combustible, en particular una celda de combustible con PEM, que contiene la composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 12.
 15. Uso de la composición de catalizador según la reivindicación 12 como catalizador para la reacción de generación de oxígeno durante la electrolisis de agua.
 - 65