



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 333 834**

⑫ Número de solicitud: 200802499

⑬ Int. Cl.:

B32B 33/00 (2006.01)

C01G 55/00 (2006.01)

B01J 23/50 (2006.01)

C23C 14/00 (2006.01)

C23C 16/00 (2006.01)

H01M 4/00 (2006.01)

⑭

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑮ Fecha de presentación: **27.08.2008**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.2010**

⑰ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.03.2010

⑱ Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)** (Titular al 50 %)
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES
INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE-CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) (Titular al 50 %)

⑲ Inventor/es: **Endrino Armenteros, José Luis y**
Horwat, David

⑳ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

㉑ Título: **Lámina con recubrimiento de bronce metálico de platino, procedimiento de obtención y sus aplicaciones.**

㉒ Resumen:

Lámina con recubrimiento de bronce metálico de platino, procedimiento de obtención y sus aplicaciones.

La producción de los bronce metálicos del platino requiere de procedimientos químicos costosos que conducen a la producción de cantidades reducidas de estos compuestos y mezclas. La actual invención proporciona una lámina con recubrimiento de bronce metálico de platino y método para sintetizar estos compuestos, así como, para depositar estas mezclas en superficies grandes en forma de recubrimiento con un alto grado de especificidad, siendo este un factor determinante en aplicaciones concretas. El modo de obtención de los recubrimientos consiste en la reducción térmica parcial del dióxido de platino en atmósfera libre, acompañado de una difusión de los iones de sodio desde el sustrato, ello permite el control de los componentes finales del recubrimiento. Este material se puede utilizar como catalizador de hidrogenación y como electrodo.

ES 2 333 834 A1

DESCRIPCIÓN

Lámina con recubrimiento de bronce metálico de platino, procedimiento de obtención y sus aplicaciones.

5 Sector de la técnica

La presente invención se engloba en el campo técnico de los catalizadores para la hidrogenación que tiene importantes aplicaciones en la industria farmacéutica, petroquímica y alimentaria, como también, en el campo técnico de los electrodos para células de combustible.

10

Estado de la técnica anterior

La hidrogenación es un tipo de reacción química cuyo resultado final visible es la adición de hidrógeno (H_2) a otro compuesto. El objeto habitual de esta reacción son los compuestos orgánicos insaturados, como alquenos, alquinos, cetonas, nitrilos y aminas. El proceso de la hidrogenación necesita de catalizadores metálicos, puesto que sin su presencia el H_2 no conseguiría reaccionar con ningún compuesto orgánico a velocidades apreciables. La mayoría de las hidrogenaciones se producen mediante la adición directa de hidrógeno diatómico bajo presión y en presencia necesariamente de un catalizador. Un ejemplo típico de esta reacción es la adición de hidrógeno en dobles enlaces, convirtiendo alquenos en alcanos.

20

El catalizador de Adams, es una mezcla compuesta de platino, óxido de platino (PtO) y el bronce metálico del platino que responde a la fórmula $Na_xPt_3O_4$. Es usado de manera preferente en buen número de aplicaciones debido a que su actividad catalítica es uniforme. Sin embargo, es el bronce metálico del platino $Na_xPt_3O_4$, el que a diferencia de los otros componentes del catalizador de Adams no se descompone durante la hidrogenación, de ahí su alto grado de aceptación por la industria química a lo largo de los años [J. Wäser, E.D. McClanahan Jr, The Journal of Chemical Physics 19 (1951) 413].

25

Otra de las aplicaciones de los bronce metálicos de platino son las celdas de combustible. Las celdas de combustible se proyectaron para ser utilizadas como fuente de energía en los vehículos eléctricos y en otros varios usos. Se trata básicamente de un dispositivo que convierte la energía de una reacción química en potencia eléctrica y que a diferencia de una batería, puede generar energía mientras se la provea de sus dos elementos combustibles, el hidrógeno y el oxígeno. Pero en la práctica, la corrosión y la degradación de los materiales que forman los electrodos, así como la de otros componentes de la celda, ponen un límite a su vida útil. Por esto, en la actualidad existe un alto grado de interés entre investigadores y técnicos en el desarrollo de nuevos electrodos más resistentes y duraderos. En un estudio comparativo hecho entre varios materiales candidatos a ser electrodos en las celdas alcalinas recargables [Journal of Power Sources, 36 (1991) 323-339] se demostró que los electrodos de bronce metálico del platino, $Na_xPt_3O_4$, cumplían con los requisitos necesarios para su empleo; esto es, presentaban una alta conductividad eléctrica, así como, del mismo modo, presentan una alta resistencia a la corrosión química, a la oxidación y a la reducción electroquímica, y también, tienen una alta actividad electro-catalítica bifuncional. A pesar de ello, el estudio indica igualmente que para la utilización industrial del bronce metálico del platino como electrodo, es necesaria su preparación en forma de láminas delgadas de superficie mayor a la que hoy en día se consigue.

35

40

La fabricación de la fase $Na_xPt_3O_4$ es, por tanto, de un alto interés industrial. Sin embargo, este compuesto sólo se ha podido fabricar por química convencional mediante reacciones en estado sólido. En un documento [Inorganic Chemistry 13 (1974) 1377] se describe la reacción en estado sólido entre el PtO_2 y el Na_2CO_3 en una región estrecha de temperaturas (500-550°C) por tratamientos largos usando crisoles de platino. En otro documento [Solid State Communications, Vol. 106, No. 2, 95-100, 1998] se describe la síntesis de cristales del tipo $Na_xPt_3O_4$ mezclando $H_2Pt(OH)_6$ y compuestos de sodio dentro de una reducida cápsula de oro a presión alta y a 700°C, durante 3 horas. En ambos documentos se manifiesta que la preparación del bronce metálico de platino mediante este procedimiento resulta costosa y poco eficaz.

45

50

Como se ha comprobado, los métodos hasta ahora descritos en la bibliografía para la fabricación del bronce metálico de platino, $Na_xPt_3O_4$, no permiten al sector industrial alcanzar su fabricación en forma de lámina delgada, con el área demandada por las aplicaciones antes reseñadas, u otras que puedan surgir en el futuro. Por lo tanto, existe en la técnica actual una necesidad que procedimiento presentado en esta memoria de invención trata de resolver.

55

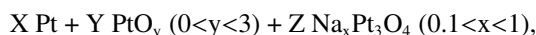
Descripción de la invención

60

Breve descripción

Un aspecto de presente invención lo constituye una lámina con recubrimiento superficial de

65



ES 2 333 834 A1

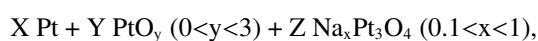
en adelante lámina de la invención, donde X, Y, y Z son las fracciones molares, respectivamente, del platino (Pt), óxido de platino (PtO_y) y bronce metálico de platino ($\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$) y donde la suma de los tres valores es la unidad, y que comprende:

- a) un sustrato conductor iónico de sodio, y
- b) una capa de $X \text{ Pt} + Y \text{ PtO}_y$ ($0 < y < 3$) + $Z \text{ Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$ ($0.1 < x < 1$).

Un aspecto particular de la invención lo constituye la lámina de la invención donde el sustrato conductor iónico de sodio de a) pertenece, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al siguiente grupo: beta-alúmina de sodio, el silicato de sodio, silicato de sodio y calcio y los Nasicons (sodium superionic conductors).

Una realización particular de la invención el sustrato conductor iónico de sodio de a) es silicato de sodio y calcio.

Otro aspecto de la presente invención lo constituye un procedimiento de obtención de láminas con recubrimiento superficial de



en adelante procedimiento de la invención, donde X, Y, y Z son las fracciones molares, respectivamente, del platino (Pt), óxido de platino (PtO_y) y bronce metálico de platino ($\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$) y donde la suma de los tres valores es, lógicamente, la unidad, que comprende las siguientes etapas:

- a) la deposición de un dióxido de platino en un sustrato conductor iónico de sodio, y
- b) un tratamiento térmico en atmósfera libre a una temperatura en el rango de 500 a 650°C, preferentemente entre 530 y 630°C, y durante 1 a 24 horas.

Un aspecto particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención donde el sustrato conductor iónico de sodio de a) pertenece, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al siguiente grupo: beta-alúmina de sodio, el silicato de sodio, silicato de sodio y calcio y los Nasicons (sodium superionic conductors).

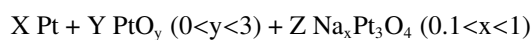
Otro aspecto particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención donde la deposición del dióxido de platino de a) se lleva a cabo mediante una técnica perteneciente, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al siguiente grupo: PVD (deposición física en fase de vapor), CVD (deposición química en fase de vapor), y deposición electroquímica.

Otra realización particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención donde la deposición del dióxido de platino de a) se lleva a cabo mediante PVD (deposición física en fase de vapor).

Otro aspecto es el uso de la lámina de la invención como catalizador y para la fabricación de electrodos.

Descripción detallada

La presente invención se basa en que los inventores han observado que es posible obtener láminas con recubrimiento superficial de



donde X, Y, y Z son las fracciones molares, respectivamente, del platino (Pt), óxido de platino (PtO_y) y bronce metálico de platino ($\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$) y donde la suma de los tres valores es, lógicamente, la unidad, mediante un nuevo procedimiento que conjuga la deposición en fase de vapor de PtO_2 sobre un sustrato que intercambie iones de sodio y su posterior tratamiento a alta temperatura ($500^\circ\text{C} < T < 650^\circ\text{C}$), que permite obtener cantidades relativas de cada una de estas tres fases compositivas de acuerdo con las aplicaciones posteriores que se quieran dar a este material.

Tal como se usa en la presente invención el término “recubrimiento mixto de bronce metálico de platino” se refiere al material $X \text{ Pt} + Y \text{ PtO}_y$ ($0 < y < 3$) + $Z \text{ Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$ que se sintetiza por el procedimiento de la invención.

En el procedimiento motivo de esta invención, un recubrimiento de dióxido de platino amorfo (1) [Figura 1] es depositado mediante una técnica de deposición común, perteneciente al siguiente grupo: PVD (deposición física en fase de vapor), CVD (deposición química en fase de vapor), y deposición electroquímica. El recubrimiento se deposita sobre un sustrato que intercambie iones de sodio (2). Posteriormente, tanto el recubrimiento como el sustrato son

tratados mediante un doble proceso térmico que implica, en un estado intermedio, la formación de un recubrimiento poroso de óxido de platino (3), y a continuación se llega a la formación controlada de compuestos mixtos nanocristalinos ricos en $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$ (4) por encima de una intercara formada generalmente por una capa de Pt y PtO_y ($0 < y < 3$) (5).

Para mayor precisión del párrafo anterior, en el primer paso, esto es, el previo al tratamiento térmico, el procedimiento de obtención del material consiste en la deposición en fase de vapor o electroquímica de una capa de dióxido de platino de un espesor superior a 100 nm mediante, por ejemplo, la técnica de PVD sobre un sustrato que sea un conductor iónico de sodio (tal como la beta-alúmina de sodio, el silicato de sodio, o los Nasicons (sodium superionic conductors)), Es necesario que el espesor de la capa de dióxido de platino permita una reducción parcial del mismo, por lo que es recomendable que la capa tenga un espesor mayor de 100 nm.

Por otro lado, la deposición mediante PVD, CVD, o electroquímica en forma de lámina delgada hace que el procedimiento presentado resulte relativamente barato al ser capaz de recubrir grandes superficies con un menor coste de platino.

A continuación, se lleva a cabo un doble proceso térmico para lograr la reducción parcial del óxido de platino depositado (proceso A, [Figura 1, 2 y 3]) que es la clave de la preparación controlada. En ellos tienen lugar la incorporación del ión de sodio del sustrato en la película para la nucleación para así lograr la formación del bronce metálico de platino, $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$ (proceso B, [figura 1, 2 y 3]). Este doble proceso consta de:

Proceso A

Reducción parcial del óxido de la platino

Este proceso sirve para disminuir, en la lámina delgada depositada previamente, la proporción de átomos de oxígeno (7) [figura 2], con relación al número de átomos de platino (8), en la película, y de esta forma crear un alto nivel de la porosidad y abundantes vacantes que constituirán, a la postre, una ruta preferente para la necesaria difusión del catión de sodio desde el sustrato (6) al recubrimiento.

Proceso B

Incorporación del ión de sodio del sustrato en la película y nucleación de la fase de $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$

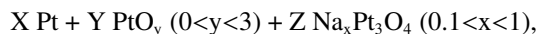
Se activa la salida del ión de sodio del sustrato, hacia el medio externo a través de los poros y vacantes del recubrimiento, mediante el calentamiento de la muestra en atmósfera libre. Se ha de controlar la temperatura del tratamiento en el rango entre 500°C y 650°C. Es en este intervalo para el cual la formación de $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$ es termodinámicamente estable, y, por lo tanto, se puede sintetizar la fase de $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$ a través de los reactantes, antes difundidos, dentro del recubrimiento obtenido.

Se comenta a continuación las particularidades de este doble proceso que sirven para describir los siguientes parámetros de control:

1. Es necesario hacer constar aquí que el procedimiento no podría hacerse únicamente gracias a la deposición de platino metálico o platino poroso ya que estas capas que no son estables, como lo es el dióxido de platino, producirían sólo aglomerados de platino tan pronto se calentasen por encima de los 300°C. Tampoco podrían formarse correctamente, igualmente, si la lámina de PtO_2 que se depositase tuviese un espesor por debajo de los 100 nm, ya que la reducción del óxido de platino depositado se produce también a través de la intercara entre el sustrato y el recubrimiento debido a la acción reductora del sodio del sustrato y el proceso A (se necesita una reducción parcial de la lámina de óxido de platino) no sería posible.
2. Del mismo modo, el procedimiento tampoco podría llevarse a cabo si el sustrato utilizado no fuera un conductor iónico de sodio. Como se muestra en la Figura 3, la evolución del contenido de oxígeno activo (mostrada en la ordenada) de una muestra de óxido de platino depositada sobre silicato de sodio y calcio en comparación con una muestra depositada sobre un sustrato de silicio, el proceso B (incorporación del ión de sodio, que está relacionado con el incremento de oxígeno activo a partir de 600°C en la gráfica) se produce tan sólo en la capa que es depositada sobre un silicato de sodio y calcio.
3. La temperatura y el tiempo del tratamiento térmico resultan ser un factor determinante cuando se trata de controlar las cantidades relativas de platino, de óxido de platino y de $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$ en el recubrimiento y suponen parámetros de control clave en los procesos A y B. Es necesario efectuar un control estricto de la temperatura del tratamiento llevado un tiempo suficiente para finalizar el activado de los iones de sodio, en el rango de entre 500°C y 650°C, para el cual, se conoce que la formación de $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$ es termodinámicamente estable.

Como se puede ver en el Ejemplo 1 el control de la temperatura y el tiempo permiten lograr un recubrimiento en una superficie de 0.5 m², el cual las tres fases presentan una densidad relativa determinada, donde las proporciones pueden variar en función del interés del fabricante, pudiéndose llegar a altos porcentajes de la fase Na_xPt₃O₄ (ver realizaciones particulares con 2 y 12 horas). Por otro lado, el recubrimiento contiene granos de la tercera fase Na_xPt₃O₄ en el rango de tamaño entre 10 y 50 nanómetros. Esta característica distintiva del procedimiento presentado es importante en las aplicaciones prácticas.

Así, un aspecto de presente invención lo constituye una lámina con recubrimiento superficial de



en adelante lámina de la invención, donde X, Y, y Z son las fracciones molares, respectivamente, del platino (Pt), óxido de platino (PtO_y) y bronce metálico de platino (Na_xPt₃O₄) y donde la suma de los tres valores es la unidad, y que comprende:

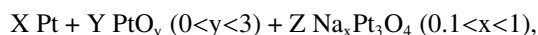
a) un sustrato conductor iónico de sodio, y

b) una capa de $X \text{ Pt} + Y \text{ PtO}_y \text{ (} 0 < y < 3 \text{)} + Z \text{ Na}_x \text{Pt}_3 \text{O}_4 \text{ (} 0.1 < x < 1 \text{)}$.

Un aspecto particular de la invención lo constituye la lámina de la invención donde el sustrato conductor iónico de sodio de a) pertenece, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al siguiente grupo: beta-alúmina de sodio, el silicato de sodio, silicato de sodio y calcio y los Nasicons (sodium superionic conductors).

Una realización particular de la invención el sustrato conductor iónico de sodio de a) es silicato de sodio y calcio.

Otro aspecto de la presente invención lo constituye un procedimiento de obtención de láminas con recubrimiento superficial de



en adelante procedimiento de la invención, donde X, Y, y Z son las fracciones molares, respectivamente, del platino (Pt), óxido de platino (PtO_y) y bronce metálico de platino (Na_xPt₃O₄) y donde la suma de los tres valores es, lógicamente, la unidad, que comprende las siguientes etapas:

a) la deposición de un dióxido de platino en un sustrato conductor iónico de sodio, y

b) un tratamiento térmico en atmósfera libre a una temperatura en el rango de 500 a 650°C, preferentemente entre 530 y 630°C, y durante 1 a 24 horas.

Un aspecto particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención donde el sustrato conductor iónico de sodio de a) pertenece, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al siguiente grupo: beta-alúmina de sodio, el silicato de sodio, silicato de sodio y calcio y los Nasicons (sodium superionic conductors).

Otro aspecto particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención donde la deposición del dióxido de platino de a) se lleva a cabo mediante una técnica perteneciente, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al siguiente grupo: PVD (deposición física en fase de vapor), CVD (deposición química en fase de vapor), y deposición electroquímica.

Otra realización particular de la invención lo constituye el procedimiento de la invención donde la deposición del dióxido de platino de a) se lleva a cabo mediante PVD (deposición física en fase de vapor).

Otro aspecto es el uso de la lámina de la invención como catalizador y para la fabricación de electrodos.

Descripción de las figuras

Figura 1. *Diagrama de flujos del procedimiento*. (1) Recubrimiento de óxido de platino (PtO₂). (2) Substrato. (3) Recubrimiento poroso de óxido de platino parcialmente reducido. (4) Recubrimiento mixto con alto contenido en Na_xPt₃O₄. (5) Intercara entre el recubrimiento y el sustrato. (A) Etapa de reducción parcial del óxido de la platino, (B) Etapa de incorporación del ión de sodio del sustrato en la película y nucleación de la fase de Na_xPt₃O₄.

Figura 2. Diagrama de flujos del procedimiento. (6) Substrato que contiene el ión de sodio. (7) Átomo de oxígeno. (8) Átomo de platino. (A) Etapa de reducción parcial del óxido de la platino, (B) Etapa de incorporación del ión de sodio del substrato en la película y nucleación de la fase de $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$.

Figura 3. Gráfica de la evolución del contenido de oxígeno de una muestra de óxido de platino depositada sobre silicato de sodio y calcio y comparación con una muestra de óxido de platino depositada sobre un substrato de silicio. (A) Etapa de reducción parcial del óxido de la platino, (B) Etapa de incorporación del ión de sodio del substrato en la película y nucleación de la fase de $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$.

Figura 4. Difractograma de rayos X (radiación $\text{CuK}\alpha$) de la muestra de óxido de platino después de un tratamiento térmico a 630°C . Los picos de difracción marcados con un punto corresponden a la fase de $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$.

Figura 5. Imagen de microscopía electrónica de barrido del recubrimiento con alto contenido en $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$ correspondiente a un recubrimiento de dióxido de platino (PtO_2) de una micra de espesor depositado por una técnica de PVD sobre un silicato de sodio y calcio y que ha sido tratado térmicamente en atmósfera libre a 630°C durante 2 horas.

Ejemplos de realización

Ejemplo 1

Fabricación del recubrimiento de la invención

Se describe a continuación el procedimiento de preparación, en áreas superficiales grandes, de la mezcla de $\text{X Pt} + \text{Y PtO}_y$ $0 < y < 3$ + $\text{Z Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$ $0.1 < x < 1$ (el valor de X, Y, y Z corresponden a las fracciones molares de platino, óxido de platino y bronce metálico de platino $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$, respectivamente) y el control durante el proceso de las cantidades relativas de cada una de estas tres fases compositivas. En el procedimiento de esta invención, un recubrimiento de dióxido de platino amorfo (1) [Figura 1] es depositado mediante la técnica de PVD (abreviatura del nominativo inglés, Physical Vapor Deposition, o deposición física en fase de vapor) sobre un substrato que intercambie iones de sodio (2). Posteriormente, tanto el recubrimiento como el substrato son tratados mediante un doble proceso térmico que implica, en un estado intermedio, la formación de un recubrimiento poroso de óxido de platino (3); y a continuación se llega a la formación controlada de compuestos mixtos nanocristalinos ricos en $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$ (4) por encima de una intercara formada generalmente por una capa de Pt y PtO_y ($0 < y < 3$) (5).

En el primer paso, esto es, el previo al tratamiento térmico, el procedimiento de obtención del material consistió en la deposición física de una capa de dióxido de platino de una micra de espesor mediante una técnica de PVD: pulverización catódica (sputtering) pulsado. La capa se deposita en una cámara de alto vacío que es llenada del gas reactante de O_2 a 30 mtorr de presión. La potencia es aplicada a la tarjeta de Pt puro con una frecuencia de 325 kHz para obtener así un recubrimiento obtenido de óxido de platino PtO_2 . La capa se deposita sobre un substrato silicato de sodio y de calcio de 2 mm de espesor y con una superficie aproximada de 0.5 m^2 a temperatura ambiente.

A continuación, se llevó a cabo un doble proceso térmico para lograr la reducción parcial del óxido del platino depositado (proceso A, [Figura 1, 2 y 3]) que es la clave de la preparación controlada. En ellos tienen lugar la incorporación del ión de sodio del substrato en la película para la nucleación para así lograr la formación del bronce metálico de platino, $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$ (proceso B, [Figura 1, 2 y 3]).

Se ha de controlar la temperatura del tratamiento en el rango entre 500°C y 650°C . Es en este intervalo para el cual la formación de $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$ es termodinámicamente estable, y, por lo tanto, se puede sintetizar la fase de $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$ a través de los reactantes, antes difundidos, dentro del recubrimiento obtenido por PVD.

Así, se depositó mediante la técnica de PVD un recubrimiento de dióxido de platino (PtO_2) de una micra de espesor, sobre un substrato de silicato de sodio y calcio en paralelo y se sometió además, a un tratamiento térmico durante dos horas en atmósfera libre a distintas temperaturas en un horno para tratamiento térmico. El compuesto ($\text{X Pt} + \text{Y PtO}_y + \text{Z Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$) resultante variará su composición de la forma siguiente:

i.- A la temperatura de 530°C se formaron pequeñas cantidades de Pt y de $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$, con un alto contenido de óxido de platino ($Y > 0.5$; $X, Z < 0.3$).

ii.- A 600°C se formó una mayor cantidad de Pt, y de NaPt_3O_4 , siendo la cantidad de óxido de platino amorfo menor que a 530°C ($X, Y, Z < 0.4$).

iii.- A 630°C se formó una gran cantidad de $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$ [véase el difractograma de la Figura 4, en el cual los picos de difracción marcados con un punto corresponden a la fase de NaPt_3O_4], y existe también una pequeña fracción molar X de Pt y otra fracción Y de óxido de platino. ($X, Y < 0.3$; $Z > 0.5$).

El recubrimiento resultante de (iii) mediante el procedimiento de la invención está compuesto en su superficie por la aglomeración de los cristales pequeños de un tamaño medio de entre 10 y 50 nanómetros [Figura 5].

ES 2 333 834 A1

De igual modo, un recubrimiento de dióxido de platino (PtO_2) de una micra de espesor fue depositado en un sustrato de silicato de sodio y calcio y sometido a un tratamiento térmico a 530°C durante doce horas en aire, obteniéndose así un compuesto ($X \text{ Pt} + Y \text{ PtO}_y + Z \text{ Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$) resultante estará formado en un 95% ($Z=0.95$) por la fase $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$.

- 5 Se concluye que el control de la temperatura permite lograr un sustrato en el cual las tres fases presentan una densidad relativa determinada. Esta característica distintiva del procedimiento presentado es importante en las aplicaciones prácticas.

10 Ejemplo 2

Uso del recubrimiento de la invención como catalizador de hidrogenación

15 En este ejemplo particular se pretende producir ciclohexano para su uso industrial como disolvente de pinturas y barnices. Por lo cual se tiene que hidrogenar benceno para lo que es necesario el uso de un catalizador que realice el proceso de hidrogenación. Se prepararon, con el fin descrito, tres recubrimientos: (1) un recubrimiento de dióxido de platino $\alpha\text{-PtO}_2$, (2) un recubrimiento de CdPt_3O_6 y (3) un recubrimiento compuesto de la invención ($X \text{ Pt} + Y \text{ PtO}_y + Z \text{ Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$) donde $Z=0.6$ y $X, Y < 0.3$ y que se obtuvo por el método expuesto en el apartado anterior (iii.-).

20 En un cilindro a presión de 500 ml se insertaron individualmente el equivalente a 80 mg de los recubrimientos descritos en el párrafo anterior. Se añadieron también 10 ml de etanol y 1 ml de benceno y a continuación 3.2 atmósferas de H_2 comercial. La bajada de presión en el cilindro indica la hidrogenación. Posteriormente, se analizaron la composición de los recubrimientos empleados con los resultados siguientes:

25 (1) El recubrimiento de $\alpha\text{-PtO}_2$ se descompuso en Pt metálico.

(2) El recubrimiento de CdPt_3O_6 se descompuso en Pt metálico.

30 (3) El recubrimiento mixto ($X \text{ Pt} + Y \text{ PtO}_y + Z \text{ Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$) mantuvo su fracción molar Z en un 60%, por lo que podría volverse a usar para un nuevo proceso de hidrogenación.

La conclusión de este ejemplo es que resulta económicamente viable el empleo, como catalizador del recubrimiento mixto obtenido por el método referido en la descripción detallada para lograr la hidrogenación de benceno.

35 Ejemplo 3

Uso del recubrimiento de la invención como celda de combustible alcalina

40 Se pretende construir de forma viable, una celda de combustible alcalina cuyo cátodo y ánodo han de estar compuestos por el mismo material. Se tiene que comparar la reducción de oxígeno del recubrimiento mixto ($X \text{ Pt} + Y \text{ PtO}_y + Z \text{ Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$) donde $Z=0.95$, descrito anteriormente (Ejemplo 1), con la de un recubrimiento compuesto de una aleación 10% Pt/Au, así como la evolución del oxígeno con la de un recubrimiento de platino negro.

45 Condiciones experimentales: Los recubrimientos descritos en el apartado anterior son sumergidos en una solución con un 30% molar de KOH. El voltaje es aplicado escalonadamente en relación al electrodo de hidrógeno de referencia, la densidad de corriente es medida en relación a la superficie expuesta del recubrimiento.

Reducción de oxígeno

50

55	Recubrimiento mixto ($X \text{ Pt} + Y \text{ PtO}_y + Z \text{ Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$) donde $Z=0.95$	Recubrimiento de 10% Pt/Au (muestra comparativa)
	0.99 V a 1 mA/cm ²	1 V a 1 mA/cm ²
60	0.97 V a 10 mA/cm ²	0.97 V a 10 mA/cm ²
	0.94 V a 100 mA/cm ²	0.92 V a 100 mA/cm ²
65	0.92 V a 500 mA/cm ²	0.89 V a 500 mA/cm ²

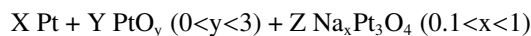
Evolución/generación de oxígeno

Recubrimiento mixto ($X \text{ Pt} + Y \text{ PtO}_y + Z \text{ Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$) donde $Z=0.95$	Recubrimiento de Platino negro (muestra comparativa)
1.3 V a 1 mA/cm ²	1.4 V a 1 mA/cm ²
1.34 V a 10 mA/cm ²	1.42 V a 10mA/cm ²
1.40 V a 100 mA/cm ²	1.52 V a 100 mA/cm ²
1.45 V a 500 mA/cm ²	1.74 V a 500 mA/cm ²

Después de haber sido probadas en una solución de hidróxido de potasio, el recubrimiento mixto ($X \text{ Pt} + Y \text{ PtO}_y + Z \text{ Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$) donde $Z=0.95$ exhibe un comportamiento de reducción de oxígeno tan bueno como el de la aleación de 10% Pt/Au y una evolución de oxígeno mejor que la de platino negro de una masa similar. La alta estabilidad y la doble funcionalidad del recubrimiento mixto en una solución de KOH provoca que resulte viable su producción como cátodos y ánodos en celdas de combustible alcalinas.

REIVINDICACIONES

1. Lámina con recubrimiento superficial de



donde X, Y, y Z son las fracciones molares, respectivamente, del platino (Pt), óxido de platino (PtO_y) y bronce metálico de platino ($\text{Na}_x \text{Pt}_3 \text{O}_4$) y donde la suma de los tres valores es la unidad, y **caracterizado** porque comprende:

a) un sustrato conductor iónico de sodio, y

b) una capa de $X \text{ Pt} + Y \text{ PtO}_y \text{ (} 0 < y < 3 \text{)} + Z \text{ Na}_x \text{Pt}_3 \text{O}_4 \text{ (} 0.1 < x < 1 \text{)}$.

2. Lámina según la reivindicación 1 **caracterizada** porque el sustrato conductor iónico de sodio de a) pertenece al siguiente grupo: beta-alúmina de sodio, el silicato de sodio, silicato de sodio y calcio y los Nasicons (sodium superionic conductors).

3. Lámina según la reivindicación 1 **caracterizada** porque el sustrato conductor iónico de sodio de a) es silicato de sodio y calcio.

4. Procedimiento de obtención de láminas según las reivindicaciones 1 a la 3 **caracterizado** porque comprende las siguientes etapas:

a) la deposición de un dióxido de platino en un sustrato conductor iónico de sodio, y

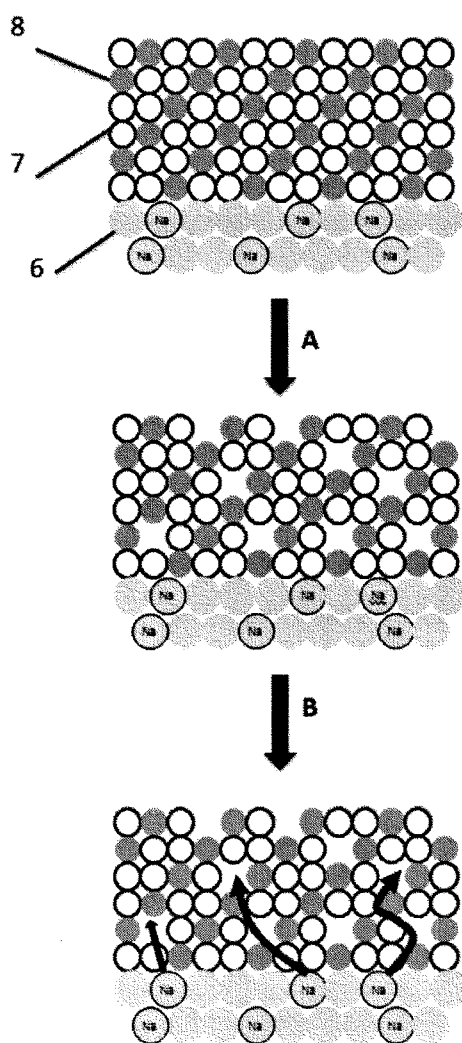
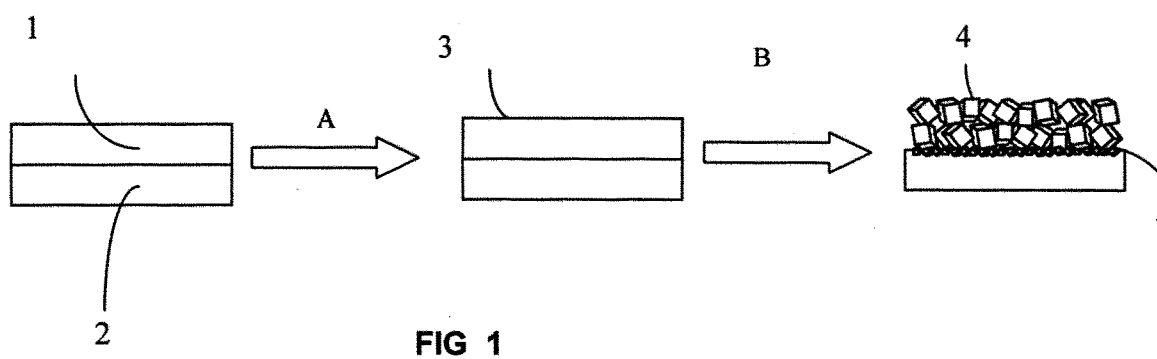
b) un tratamiento térmico en atmósfera libre a una temperatura en el rango de 500 a 650°C, preferentemente entre 530 y 630°C, y durante 1 a 15 horas.

5. Procedimiento según la reivindicación 4 **caracterizado** porque el sustrato conductor iónico de sodio de a) pertenece al siguiente grupo: beta-alúmina de sodio, el silicato de sodio, silicato de sodio y calcio y los Nasicons (sodium superionic conductors).

6. Procedimiento según la reivindicación 4 **caracterizado** porque la deposición del dióxido de platino de a) se lleva a cabo mediante una técnica perteneciente al siguiente grupo: PVD (deposición física en fase de vapor), CVD (deposición química en fase de vapor), y deposición electroquímica.

7. Procedimiento según la reivindicación 4 **caracterizado** porque la deposición del dióxido de platino de a) se lleva a cabo mediante PVD (deposición física en fase de vapor).

8. Uso de la lámina según las reivindicaciones 1 a la 3 como catalizador y para la fabricación de electrodos.



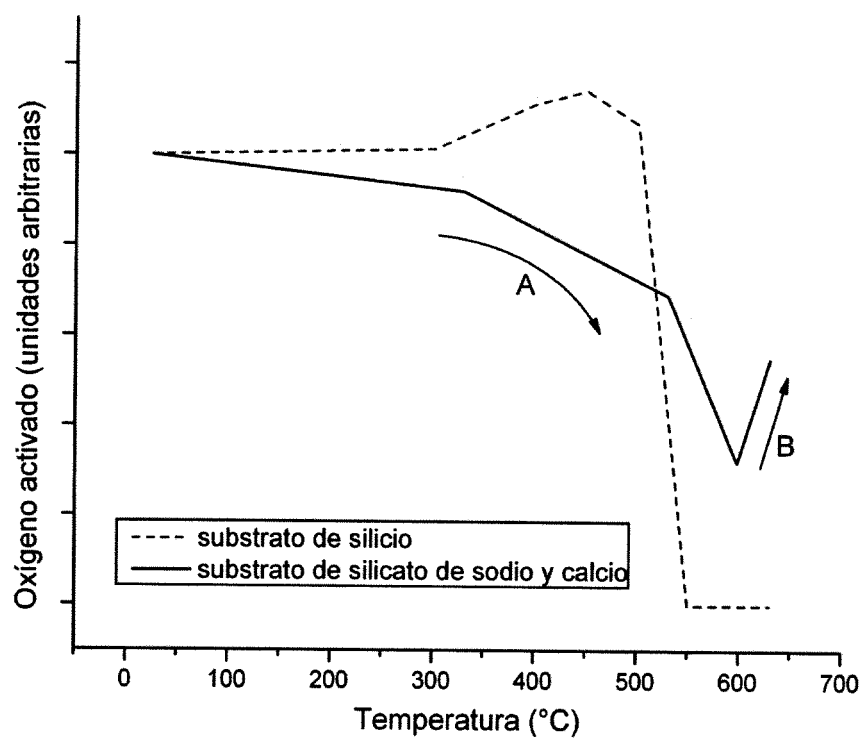


FIG 3

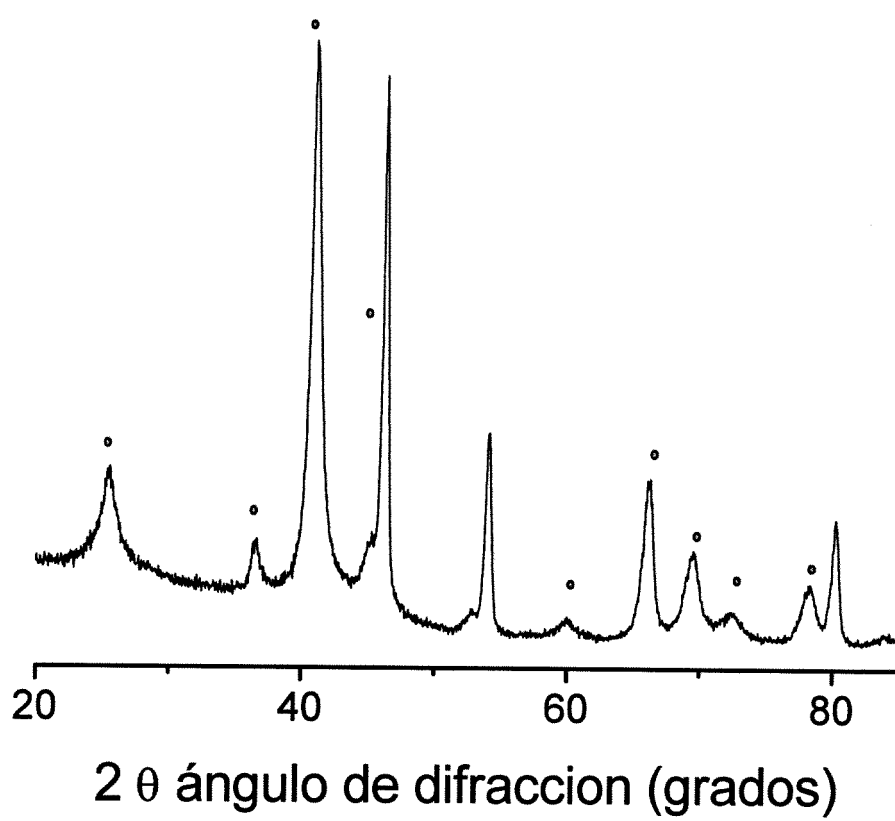


FIG 4

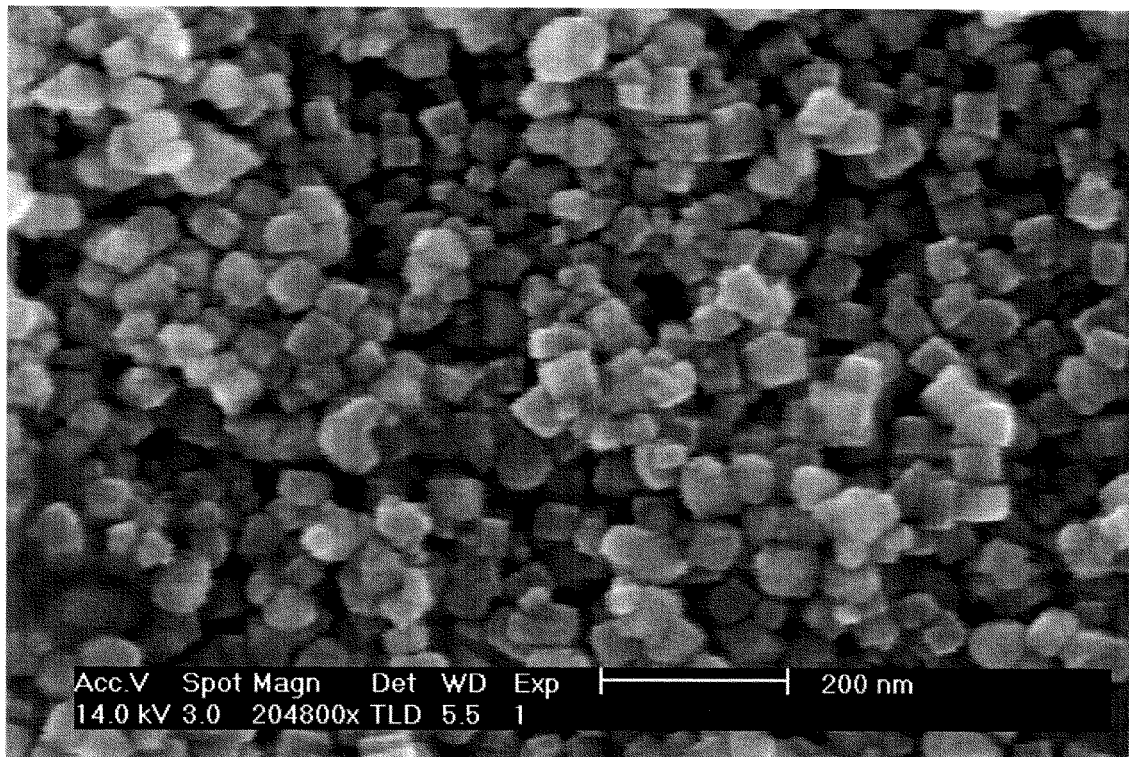


FIG 5



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 333 834

⑫ Nº de solicitud: 200802499

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 27.08.2008

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑯ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CAHEN, D., et al., Platinum Bronzes IV. Preparation, crystal chemistry, and physical properties, Inorganic Chemistry, 1974, Vol. 13, págs. 1377-1388.	1-8
A	ZHANG, Y., et al., Effect of hydrothermal treatment on catalytic properties of PtSnNa/ZSM-5 catalyst for propane dehydrogenation, Microporous and Mesoporous Materials, 2006, Vol. 96, págs. 245-254.	1-8
A	CAVALCA, C.A., et al., Solid Electrolytes as active catalyst supports: electrochemical modification of benzene hydrogenation activity on Pt/beta(Na)Al ₂ O ₃ , Journal of Catalysis, 1998, Vol. 177, págs. 389-395.	1-8

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

21.10.2009

Examinador

M. García Poza

Página

1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

B32B 33/00 (2006.01)

C01G 55/00 (2006.01)

B01J 23/50 (2006.01)

C23C 14/00 (2006.01)

C23C 16/00 (2006.01)

H01M 4/00 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B32B, C01G, B01J, C23C, H01M

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, XPESP, NPL

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 21.10.2009

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-8	SÍ
	Reivindicaciones		NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-8	SÍ
	Reivindicaciones		NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	CAHEN, Inorganic Chemistry.	1974
D02	ZHANG, Microporous and Mesoporous Materials.	2006

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La invención se refiere a una lámina con un recubrimiento superficial de compuestos de platino, al procedimiento de obtención de la lámina y a los usos de la misma como catalizador y para la fabricación de electrodos.

El documento D01 divulga bronce de platino del tipo NaPt_3O_4 preparados en forma de polvo a presión atmosférica.

El documento D02 divulga un compuesto ternario de platino y sodio soportado sobre la zeolita ZSM-5 utilizada como catalizador.

Ningún documento del estado de la técnica divulga láminas formadas por un recubrimiento superficial de compuestos de platino, principalmente bronce de platino, y un sustrato que es un compuesto de sodio, concretamente un conductor iónico de sodio. No sería obvio para el experto en la materia obtener dicha lámina a partir de la información divulgada en el estado de la técnica.

Por lo tanto, se considera que la invención, tal y como se define en las reivindicaciones 1 a 8, es nueva y tiene actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).