

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 114**

51 Int. Cl.:

H01M 4/92

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.03.2020** **PCT/EP2020/057334**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.09.2020** **WO20187933**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2020** **E 20710548 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2024** **EP 3942636**

54 Título: **Método de preparación de un compuesto de aleación de metal-metal noble soportado, y el compuesto de aleación de metal-metal noble soportado obtenido**

30 Prioridad:

18.03.2019 LU 101157

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

13.11.2024

73 Titular/es:

KEMIJSKI INSTITUT (100.0%)
Hajdrihova 19
1000 Ljubljana, SI

72 Inventor/es:

GATALO, MATIJA;
HODNIK, NEJC;
BELE, MARJAN y
GABERSCEK, MIRAN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 987 114 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

Método de preparación de un compuesto de aleación de metal-metal noble soportado, y el compuesto de aleación de metal-metal noble soportado obtenido

Campo técnico

La presente solicitud se refiere a un método de preparación de materiales compuestos de aleaciones de metales nobles soportados mediante un proceso de síntesis por desplazamiento galvánico, y a los materiales compuestos de aleaciones de metales nobles soportados obtenidos mediante el proceso. La presente solicitud se refiere especialmente a un método de síntesis para la producción de material compuesto de electrocatalizadores de aleación de metal noble-M soportado de alto rendimiento, el material compuesto de electrocatalizadores de aleación de metal noble-M soportado obtenido por el método y el uso del mismo.

Antecedentes de la invención

Las pilas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC), capaces de convertir eficazmente el hidrógeno en energía eléctrica con el único producto secundario del agua (y el calor), desempeñarán un papel importante en las futuras soluciones energéticas sostenibles. Antes de su adopción generalizada por las grandes industrias, incluyendo el sector de la automoción, la tecnología PEMFC debe resolver primero muchos problemas inherentes relacionados con el electrocatalizador, tal como el elevado sobrepotencial de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) del cátodo, que exige altas cargas de Pt, lo que a su vez conlleva costes elevados. Este problema puede abordarse aleando el Pt con metales de transición menos nobles (por ejemplo, Cu, Ni o Co, etc.) que aumenten la actividad intrínseca ORR y, al mismo tiempo, reduzcan la cantidad de Pt utilizada.

En los últimos años, se está informando anualmente de actividades ORR récord de electrocatalizadores basados en Pt. En muchos casos, estas actividades superan con creces los objetivos de rendimiento propuestos para 2020 (0,44 Amg_{Pt} @0,9 V; objetivo del Departamento de Energía). Sin embargo, aquí hay que señalar claramente que esas elevadas actividades se consiguen exclusivamente utilizando configuraciones de electrodos de disco giratorio de película fina (TF-RDE). Por lo tanto, ninguna de las actividades "rompedoras de récords" se ha trasladado a rendimientos reales "rompedores de récords" de las PEMFC. Una de las principales razones de este problema podría ser que su método de preparación se basa en una síntesis de tipo poliol. Si bien este tipo de síntesis permite un control preciso de la forma de las nanopartículas (es decir, permite la creación de nanopartículas octaédricas, nanoestructuras, nanohilos, etc., de forma controlada), también incluye varias limitaciones inherentes, tales como (i) limitación a un rango de escala de miligramos por lote; (ii) largos tiempos de síntesis; (iii) temperaturas elevadas o también presiones elevadas (por ejemplo, síntesis solvotermal); (iv) alto coste del precursor de Pt acetilacetato; (v) uso de disolventes orgánicos complejos y tensoactivos caros que deben eliminarse mediante pasos de síntesis adicionales; (vi) la naturaleza secuencial de la síntesis de nanopartículas y su posterior deposición sobre el material de soporte; y (vii) cualquier proceso de recocido térmico puede inducir cambios morfológicos no deseados a temperaturas ya leves y, por lo tanto, una pérdida de las facetas de los nanocristales deseados. También se observó una inestabilidad morfológica similar en condiciones de cátodo relevantes para la PEMFC.

Un método alternativo para la síntesis de nanopartículas soportadas a base de Pt para su uso en PEMFC es el denominado desplazamiento galvánico (GD) o transmetalación, cuyo método se divulga en la Solicitud de Patente de EE. UU. 2012/0208108. Lo que se reconoce comúnmente en el caso de la síntesis de tipo GD es que un catión de metal más noble desplaza espontáneamente a un metal menos noble de sacrificio sobre el propio metal de sacrificio. Para que eso ocurra, el metal de sacrificio, menos noble, se encuentra en estado metálico. Además, para conseguir o más bien mantener la forma de nanopartícula después del paso de reacción GD, el metal menos noble sacrificado tiene que estar ya en forma de nanopartículas muy dispersas antes del paso GD de la síntesis. Esto hace que el método de síntesis de tipo GD, de forma similar a la síntesis de tipo poliol, sea bastante difícil de escalar a un nivel industrialmente relevante.

Por lo tanto, existe la necesidad de un proceso más sencillo y económicamente más favorable para la preparación de material electrocatalizador que comprende metal noble, en comparación con los métodos de la técnica anterior. El objeto de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar un método para la preparación de un electrocatalizador compuesto de nanopartículas de aleación y metal noble soportado que alivie al menos algunas de las limitaciones de la tecnología del estado de la técnica.

Breve descripción de la invención

El objeto de la presente invención se realiza mediante un nuevo enfoque hacia el método de síntesis de la reacción de desplazamiento galvánico (GD) por un método de doble pasivación. La invención se divulga en las reivindicaciones adjuntas.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un método para formar un metal noble soportado y/o un compuesto de nanopartículas de aleación de metal noble-M, siendo M un metal menos noble desplazado

galvánicamente (GD) para depositar el metal noble, comprendiendo el método los siguientes pasos:

(a) proporcionar un material precursor M/S de partículas metálicas, M, sobre partículas de soporte conductoras de la electricidad, S, en donde M es uno o más metales que tienen un potencial de electrodo estándar más bajo que el metal noble, en donde las partículas de soporte tienen una conductividad eléctrica mayor que cualquier capa de

óxido M pasivante formada del metal M depositado sobre ellas;

(b) suspender el material precursor M/S en un medio líquido, teniendo el medio líquido un pH al que se forma termodinámicamente un óxido pasivante *in situ* al menos en la superficie de las partículas de metal M que se exponen al medio líquido, formando una suspensión MO_y/S pasivada, siendo y > 0 hasta un valor estequiométrico de óxido M;

(c) suministrar un gas de adsorción a la suspensión de MO_y/S pasivada, siendo el gas de adsorción selectivamente adsorbible sobre el metal noble a depositar;

(d) añadir un precursor de metal noble a la suspensión de MO_y/S pasivada, depositando así como producto de reacción nanopartículas cristalinas de metal noble y/o nanopartículas cristalinas de aleación de metal noble-M sobre las partículas de soporte mediante una reacción de desplazamiento galvánico, en donde el gas de adsorción se adsorbe selectivamente sobre el metal noble depositado; y

(e) separar y lavar el producto de reacción así sintetizado.

En una realización, el metal M del precursor M/S del paso (a) se oxida al menos parcialmente en la superficie, formando un precursor M+MO/S pasivado *ex situ*.

En una realización, el medio líquido es agua, preferiblemente agua purificada.

En una realización, el medio líquido es un alcohol de la fórmula general C_nH_{2n+1}OH que tiene de 1 a 7 átomos de carbono, preferiblemente un alcohol de C₁-C₃, o una mezcla de los mismos, o una disolución acuosa de dicho(s) alcohol(es).

En una realización, el pH del medio líquido se ajusta antes, durante y/o después de suspender el material precursor M/S y/o el precursor M+MO/S pasivado al menos parcialmente *ex situ*.

En una realización, la suspensión de MO_y/S pasivada se satura con el gas de adsorción antes de añadir el precursor de metal noble.

En una realización, el gas de adsorción se suministra y se añade a la suspensión de MO_y/S desde una fuente externa.

En una realización, el líquido comprende un alcohol de la fórmula general C_nH_{2n+1}OH que tiene de 1 a 7 átomos de carbono, preferiblemente un alcohol de C₁-C₃, o una mezcla de los mismos, o una disolución acuosa de dicho(s) alcohol(es), en donde el gas de adsorción se forma al menos parcialmente *in situ* en la suspensión.

En una realización, la adición del gas de adsorción se continúa durante toda la adición del precursor de metal noble.

En una realización, el precursor de metal noble es una sal o el ácido correspondiente de la sal, soluble en el medio líquido.

En una realización, el precursor de metal noble se elige del grupo que comprende las sales de haluro (NMⁿ⁺Y_n) (incluyendo ambos hidratos o anhidros), las sales de haluro de metal alcalino (A_mNMⁿ⁺Y_{m+n}) (incluyendo ambos hidratos o anhidros) o los correspondientes ácidos de haluro de hidrógeno (H_mNMⁿ⁺Y_{m+n}) del metal noble, en donde NM=metal noble; m=típico 1 o 2, n=típico 1, 2, 3 o 4, X=cación de metal alcalino Li⁺, Na⁺, K⁺; Y = haluro F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻.

En una realización, el metal noble es Pt, Ir, Rh, Pd o Au.

En una realización, el gas de adsorción es monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H₂), metanotiol (MeHS) o sulfuro de hidrógeno (H₂S).

En una realización, el metal noble es Pt o Pd, y el gas de adsorción es CO.

En una realización, el metal noble es Pd y el gas de adsorción es gas hidrógeno.

En una realización, el metal menos noble M se elige entre Cu, Ni, Co, Fe, Ag, Cr, Ti, Pb, Mo, W, Zn, Y, Gd, Pd o una mezcla de los mismos.

En una realización, el metal menos noble M se elige entre Cu, Ni, Co, Fe, Ag, Mo, W, Zn, Cr, Pb, Ti o una mezcla de los mismos.

- En una realización, el metal menos noble M se elige entre Cu, Ni, Co o una mezcla de los mismos.
- En una realización, el material de soporte es un material conductor eléctrico que tiene una conductividad eléctrica superior a la conductividad del óxido M pasivante formado, en donde el material de soporte se selecciona de entre material de carbono, material cerámico o un material compuesto.
- En una realización, el material de carbono son partículas de carbono conductoras de la electricidad, elegidas entre: negro de carbono, nanotubos de carbono (CNT), grafito o grafeno, o derivados de los mismos.
- En una realización, el material cerámico son partículas cerámicas conductoras de la electricidad elegidas entre: óxido de antimonio y estaño (ATO), óxido de estaño dopado con flúor (FTO), óxido de indio y estaño (ITO), u oxinitruro de titanio (TiO_xN_y).
- En una realización, el lavado en el paso (e) incluye volver a dispersar el producto de reacción así sintetizado en medio líquido fresco y filtrar al menos una vez.
- En una realización, se seca el producto de reacción así sintetizado lavado y filtrado.
- En una realización, el método comprende además el paso (f) de recocido térmico del producto así sintetizado.
- En una realización, el paso de recocido térmico (f) se lleva a cabo en una atmósfera inerte, libre de oxígeno y/o reductora, a una temperatura de entre 450 y 1200 °C.
- En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un material compuesto que comprende nanopartículas de metal noble y/o de aleación de metal noble-M, combinadas con MOy, siendo y > 0 hasta un valor estequiométrico de óxido M, sobre un material de soporte S, en donde M es un metal menos noble desplazado galvánicamente por el metal noble en estado catiónico, siendo dicho material compuesto el producto de reacción así sintetizado, obtenible por el método de acuerdo con cualquiera de las realizaciones de acuerdo con el primer aspecto de la invención, excepto el paso de recocido térmico f), comprendiendo dicho material compuesto nanopartículas de metal noble altamente dispersas y/o nanopartículas de metal noble-M sobre el material de soporte.
- En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a un material compuesto que comprende nanopartículas de metal noble y/o nanopartículas de aleación de metal noble-M, sobre un material de soporte S, en donde M es un metal menos noble desplazado galvánicamente por el metal noble en estado catiónico, siendo dicho compuesto obtenible por el método de acuerdo con cualquiera de las realizaciones de acuerdo con el primer aspecto de la invención, incluyendo el paso de recocido térmico f), comprendiendo dicho material compuesto nanopartículas de metal noble y/o nanopartículas de metal noble-M altamente dispersas sobre el material de soporte.
- En una realización de la invención de acuerdo con el segundo o tercer aspecto, el metal noble es Pt, Ir, Rh, Pd o Au.
- En una realización de la invención de acuerdo con el segundo o tercer aspecto, el metal menos noble M es Cu, Ni, Co, Fe, Ag, Cr, Ti, Pb, Mo, W, Zn, Y, Gd, Pd o una mezcla de los mismos.
- En una realización de la invención de acuerdo con el segundo o tercer aspecto, el metal menos noble M se elige entre Cu, Ni, Co, Fe, Ag, Mo, W, Zn, Cr, Pb, Ti o una mezcla de los mismos.
- En una realización de la invención de acuerdo con el segundo o tercer aspecto, el metal menos noble M se elige de Cu, Ni, Co o una mezcla de los mismos.
- En una realización de la invención de acuerdo con el segundo o tercer aspecto, el material de soporte es un material conductor eléctrico seleccionado entre material de carbono, material cerámico o un material compuesto.
- En una realización de la invención de acuerdo con el segundo o tercer aspecto, el material de carbono son partículas de carbono conductoras de la electricidad, elegidas entre: negro de carbono, nanotubos de carbono (CNT), grafito o grafeno, o derivados de los mismos.
- En una realización de la invención de acuerdo con el segundo o tercer aspecto, el material cerámico son partículas cerámicas conductoras de la electricidad elegidas entre: óxido de antimonio y estaño (ATO), óxido de estaño dopado con flúor (FTO), óxido de indio y estaño (ITO), u oxinitruro de titanio (TiO_xN_y).
- En una realización de la invención de acuerdo con el segundo o tercer aspecto, el metal noble es Pt, el M es uno o más de Cu, Ni o Co, y el material de soporte es negro de carbono.
- En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere al uso de un material compuesto, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones de acuerdo con el segundo aspecto de la invención, como un electrocatalizador en un

dispositivo de conversión electroquímica de energía.

En un quinto aspecto, la presente invención se refiere al uso de un material compuesto, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones de acuerdo con el tercer aspecto de la invención, como un electrocatalizador en un dispositivo de conversión electroquímica de energía.

En una realización del uso del material compuesto, el electrocatalizador es un electrocatalizador de nanopartículas de aleación de Pt-M con soporte de carbono en una pila de combustible PEM.

La presente invención resultará evidente a partir de la descripción detallada que se ofrece a continuación. La descripción detallada y los ejemplos específicos divulgan realizaciones preferidas de la invención a título meramente ilustrativo. Los expertos en la técnica entienden, a partir de las indicaciones de la descripción detallada, que pueden realizarse cambios y modificaciones dentro del alcance de la invención, tal y como se define en las reivindicaciones adjuntas.

El método de acuerdo con la presente invención es un método GD de doble pasivación. La primera pasivación comprende el crecimiento espontáneo de una capa de óxido pasivante sobre la partícula metálica de superficie expuesta M sobre la partícula de soporte S. Sin ánimo de ceñirse a la teoría, se cree que el efecto técnico de la capa de óxido pasivante es la disminución de la conductancia de electrones entre el medio líquido (por ejemplo, la fase acuosa) y el metal de sacrificio menos noble M, al tiempo que se mantiene la conductividad iónica entre el medio líquido y las partículas de MO_x . Tras la introducción de un precursor de metal noble en la suspensión MO_x/S pasivada, se inicia la reacción GD entre el precursor de metal noble y el metal M pasivado con óxido. Debido a la pasivación del metal menos noble, esto da lugar a un transporte favorable de electrones a través de la partícula de soporte conductora de electricidad, mientras que la deposición directa de cationes de metales nobles sobre el metal de sacrificio M, menos noble, queda sustancialmente bloqueada. Por lo tanto, se evita la deposición directa del metal noble sobre el metal de sacrificio M. En su lugar, dado que la reacción GD tiene lugar a través de la partícula de soporte conductora de la electricidad, se depositan nanopartículas dispersas de metal noble y/o nanopartículas de aleación de metal noble y M sobre la partícula de soporte. La segunda pasivación comprende el suministro de un gas de adsorción, que es selectivamente adsorbible en la superficie del metal noble. El efecto técnico de la segunda pasivación es el blindaje (protección con caperuza) de las nanopartículas de metal noble formadas en una fase temprana y/o de las nanopartículas de aleación de metal noble-M. Esto evita un crecimiento excesivo de las partículas y favorece la formación de nuevas nanopartículas de metal noble y/o nanopartículas de aleación de metal noble y M en nuevos sitios de la partícula soporte. Por lo tanto, las nanopartículas así sintetizadas producidas con el presente método GD de doble pasivación no son partículas de tipo núcleo-cubierta, como las producidas de acuerdo con el método GD generalmente conocido en el que el catión de metal noble desplaza espontáneamente a un metal menos noble de sacrificio sobre el metal de sacrificio.

Por lo tanto, debe entenderse que la descripción de la invención divulgada en la presente no se limita a los pasos particulares descritos del método, ya que dicho método puede variar. También debe entenderse que la terminología usada en la presente tiene el propósito de describir realizaciones particulares únicamente y no pretende ser limitativa. Cabe señalar que, tal como se utilizan en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, los artículos “un”, “una”, “el”, “la”, “dicho” y “dicha” pretenden significar que hay uno o más de los elementos a menos que el contexto dicte explícitamente lo contrario. Además, las palabras “comprender”, “incluir”, “contener” y expresiones similares no excluyen otros elementos o pasos.

Breve descripción de los dibujos

Figura 1: Ilustra los pasos de la doble pasivación en el método de síntesis GD de acuerdo con la presente invención.

Figura 2: Mediciones del Ejemplo 2 (sin embargo, una representación general del proceso); a)-c) análisis TEM y d) análisis XRD de los principales pasos de síntesis para la producción de PtCu_3/C (síntesis GD en presencia de CO); y e) distribución de tamaños de las nanopartículas de PtCu del compuesto $\text{PtCu}+\text{CuO}/\text{C}$ antes del recocido térmico y de PtCu_3/C después del recocido térmico (síntesis GD en presencia de CO).

Figura 3: a) Resultados de las pruebas 1 y 2, formación *in situ* de capas pasivantes de óxido de Cu sobre precursor de Cu sobre soporte de carbono. b) Resultados de las pruebas 3 y 4, formación *in situ* de capas pasivantes de óxido de Co sobre precursor de Co sobre soporte de carbono.

Figura 4: La XRD de varios electrocatalizadores de PtCu_3/C (Ejemplos 1, 2, 4, 8) con una composición química de PtCu similar, muestra variaciones en la carga metálica total ($\text{Pt}+\text{Cu}$) al utilizar precursores de Cu/C con diferentes cargas de Cu sobre el mismo soporte de carbono.

Figura 5: CV de extracción de CO (HClO_4 0,1 M, Ar saturado, sin rotación, 20 mV/s), curvas de polarización ORR (HClO_4 0,1 M, O_2 saturado, resistencia óhmica compensada, corriente de fondo sustraída, 1600 rpm, 20 mV/s), así como gráficos de Tafel calculados de los electrocatalizadores de PtCu_3/C (Ejemplos 1, 2, 4, 8) tras 200 ciclos de EA *in situ* (0,05 - 1,2 V frente a RHE, 300 mV/s). SA, y MA medidos a 0,9 V frente a RHE así como ECSAco está disponible en la Tabla 1.

Figura 6: La XRD de varios electrocatalizadores $\text{Pt-Cu}/\text{C}$ (Ejemplos 4-7), muestra variaciones en la

composición química PtCu cuando se añadió una cantidad diferente de precursor Pt al mismo precursor Cu/C.

Figura 7: CV de extracción de CO (HClO_4 0,1 M, Ar saturado, sin rotación, 20 mV/s), curvas de polarización ORR (HClO_4 0,1 M, O_2 saturado, resistencia óhmica compensada, corriente de fondo sustraída, 1600 rpm, 20 mV/s), así como gráficos de Tafel calculados de electrocatalizadores Pt-Cu/C (Ejemplos 4-7) tras 200 ciclos de EA *in situ* (0,05 - 1,2 V frente a RHE, 300 mV/s). La composición química Pt:Cu se varió de menos rica en Pt a más rica en Pt en el orden (a) Ejemplo 4 < (b) Ejemplo 5 < (c) Ejemplo 6 < (d) Ejemplo 7. SA, y MA medidos a 0,9 V frente a RHE así como ECSA_{CO} está disponible en la Tabla 2.

Figura 8: La XRD de varios electrocatalizadores de PtCu₃/C (Ejemplos 8-11), muestra variaciones en el soporte de carbono donde una mayor superficie (BET) del soporte de carbono dio lugar a una mejor dispersión de una carga metálica total similar (Pt+Cu) con una composición química Pt:Cu similar.

Figura 9: CV de extracción de CO (HClO_4 0,1 M, Ar saturado, sin rotación, 20 mV/s), curvas de polarización ORR (HClO_4 0,1 M, O_2 saturado, resistencia óhmica compensada, corriente de fondo sustraída, 1600 rpm, 20 mV/s), así como gráficos de Tafel calculados de los electrocatalizadores de PtCu₃/C (Ejemplos 8-11) tras 200 ciclos de EA *in situ* (0,05 - 1,2 V frente a RHE, 300 mV/s). La carga metálica total (Pt+Cu) así como la composición química del PtCu se mantuvieron lo más constantes posible, mientras que el tipo de soporte de carbono se varió siendo (a) negro de carbono con un BET de 250 m²/g (Ejemplo 8), (b) negro de carbono con un BET de 800 m²/g (Ejemplo 9), (c) negro de carbono con un BET de 1000 m²/g (Ejemplo 10) y (d) negro de carbono con un BET de 1400 m²/g (Ejemplo 11). SA, y MA medidos a 0,9 V frente a RHE así como ECSA_{CO} está disponible en la Tabla 3.

Figura 10: Análisis XRD de (a) compuesto PtCu+CuO/C tras la reacción GD del Cu/C con K₂PtCl₄ en ausencia (análogo PtCu+CuO/C, Ejemplo 3) o presencia (análogo PtCu+CuO/C-CO, Ejemplo 2) de gas CO; y (b) electrocatalizadores PtCu₃/C obtenidos tras el posterior recocido térmico a 800 °C en atmósfera de Ar de ambos análogos (PtCu₃/C and PtCu₃/C-CO). Imágenes STEM BF y HAADF de (c) PtCu+CuO/C (Ejemplo 3) y (d) PtCu+CuO/C-CO (Ejemplo 2) obtenidos tras el paso GD de la síntesis, así como (e) análogos de PtCu₃/C, y (f) PtCu₃/C-CO obtenidos tras el posterior recocido térmico a 800 °C en atmósfera de Ar; g) y h) muestran (g) ECSA_{CO} integrado a partir de (h) CV de despojamiento de CO en HClO_4 0,1 M comparando ambos PtCu₃/C (Ej. 3) y PtCu₃/C-CO (Ej. 2) análogos. La ECSA_{CO} se midió tras 200 ciclos de EA *in situ* (0,05 - 1,2 V frente a RHE, 300 mV/s).

Figura 11: Espectros XRD de: (a) Pt+Ni/C (sin gas CO, Ejemplo 13) y Pt+Ni/C-CO (con gas CO, Ejemplo 12) sintetizados según el método de doble pasivación GD, (b) Pt₃Ni+PtNi₃+Ni/C (Ej. 13) y PtNi₃/C-CO (Ej. 12) después del recocido térmico; (c) Pt+Co₃O₄/C (sin gas CO, Ejemplo 15) y Pt+Co₃O₄/C-CO (con gas CO, Ejemplo 14) tal como se sintetizaron utilizando el método de doble pasivación GD, y (d) Pt₃Co+PtCo₃+Co/C (Ej. 15) y PtCo₃/C-CO (Ej. 14) tras el recocido térmico.

Figura 12: Espectros XRD de: (a) CuO+Cu sobre precursor de óxido de grafeno reducido parcialmente pasivado *ex situ*, (Ejemplo 16); (b) PtCu+CuO sobre óxido de grafeno reducido así sintetizado mediante el método GD de doble pasivación (Ejemplo 16); (c) PtCu+PtCu₃ sobre óxido de grafeno reducido tras recocido térmico (Ejemplo 16).

Figura 13: Espectros XRD de: 1) Partículas de soporte TiO_xN_y (Ejemplo 17); 2) Partículas de soporte TiO_xN_y con partículas metálicas de Cu depositadas sobre ellas (Ejemplo 17); 3) PtCu+CuO sobre partículas de soporte TiO_xN_y tal como se sintetizaron mediante el método GD de doble pasivación (Ejemplo 17).

Figura 14: Espectros XRD de: 1) Precursor Cu+Cu₂O+CuO/C, siendo C negro de humo con una BET de 800 m²/g (Ejemplos 18 y 19); 2) Compuesto Pd+Cu₂O+CuO/C así sintetizado mediante el método GD de doble pasivación en presencia de H₂ (Ejemplo 18) 3) Compuesto Pd+Cu₂O+CuO/C así sintetizado mediante el método GD de doble pasivación en presencia de CO (Ejemplo 19).

Figura 15: Diagrama de flujo que ilustra los pasos del método GD de doble pasivación de acuerdo con la invención.

Descripción detallada de la invención

Los objetos anteriores, así como otros objetos, características y ventajas de la presente invención, se entenderán más plenamente haciendo referencia a la siguiente descripción detallada ilustrativa y no limitativa, y a las realizaciones de ejemplo de la presente invención.

El presente método es un proceso más sencillo y económicamente más favorable para la preparación de materiales electrocatalizadores que comprenden metal noble (metal noble también puede abreviarse "NM" en la presente), en comparación con los métodos de la técnica anterior. El presente método se basa en un método de síntesis de desplazamiento galvánico (GD) de "doble pasivación" para la producción de electrocatalizadores de aleación metal noble-M soportados de alto rendimiento, en donde M es un metal electroquímicamente menos noble, en comparación con el metal noble, en un proceso de GD.

Como sabrá un experto en la técnica, la nobleza de un metal viene determinada por su potencial estándar (también denominado “potencial estándar de electrodo” o “potencial estándar de reducción”). El potencial estándar es la medida del potencial individual de un electrodo reversible en estado estándar, es decir, con solutos a una concentración efectiva de 1 mol dm⁻³ y gases a una presión de 101,3 kPa (1 atm). Los valores de los potenciales estándar de todos los metales comunes se tabulan a 25 °C y con referencia a un electrodo de hidrógeno estándar (SHE). Los metales que tienen un potencial estándar más alto (es decir, un potencial estándar más positivo) son más nobles que los metales con un potencial estándar más bajo. Por lo tanto, la nobleza de un metal con respecto a otros puede determinarse fácilmente por la posición del metal dentro de la llamada serie galvánica, que enumera los metales individuales en función de sus potenciales estándar. Puede encontrar tablas de potenciales estándar, por ejemplo, en Allen J. Bard y Larry R. Faulkner: “Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications” 2001, 2a edición, ISBN 978-0-471-04372-0, John Wiley & Sons, Inc., páginas 808-809. Por lo tanto, el término “metal menos noble”, tal como se utiliza en el presente contexto, se refiere al diferente potencial de electrodo estándar entre los dos metales; el metal noble (NM) y el metal de aleación (de sacrificio, “menos noble”) (M), en un electrolito, en donde el metal menos noble se corroerá galvánicamente (se desplazará) debido a un potencial de electrodo inferior al del más noble (el metal noble). El metal noble está en estado iónico (catión), mientras que el metal sacrificial, menos noble, está en estado metálico pasivado por una capa de óxido.

El presente método de “doble pasivación” que utiliza la reacción GD de un metal de sacrificio M menos noble depositado sobre un material de soporte (en la presente generalmente denominada M/S, S = material de soporte) con un precursor de metal noble en un medio líquido proporciona una dispersión de alta calidad de nanopartículas de aleación de metal noble M sobre partículas de soporte. El método GD de doble pasivación de acuerdo con la presente invención se ilustra esquemáticamente en la FIG. 1, que ilustra la adición de un precursor de metal noble en un líquido, por ejemplo, acuoso. Suspensión M/S, las partículas M tienen una capa de óxido en la superficie libre, expuesta al líquido, saturada con un gas de adsorción (en la presente ejemplificado con monóxido de carbono) que interactúa con el metal noble. Los pasos generales del método (a) a (e), y un paso adicional de recocido (f), también se ilustran en el diagrama de flujo de la FIG. 15 y se explican detalladamente a continuación.

El término “gas de adsorción” utilizado en la presente hace referencia a un gas capaz de adsorberse al metal noble y a la aleación de metal noble y M, en particular un gas capaz de quimisorberse al metal noble metálico. Las moléculas del gas son preferiblemente capaces de formar una unión química con los sitios metálicos de metales nobles. El gas de adsorción también puede denominarse en la presente “gas de protección con caperuza”, “gas de blindaje” o “gas pasivante”.

La primera pasivación en la presente síntesis GD de doble pasivación es la pasivación del precursor M/S (M = metal o metal parcialmente oxidado depositado sobre partículas de soporte) mediante la formación de una capa superficial de óxido M sobre el metal M, FIG. 1(a). La formación de la capa superficial de óxido M tiene como efecto la pasivación de la interfase medio líquido (electrolito) / M, mientras que la interfase M / S permanece libre de óxido, por lo que, en una reacción de desplazamiento galvánico, la interfase M/S se convierte en la ruta preferida para los electrones. En otras palabras, la capa de óxido superficial de M es menos conductora que las partículas de soporte y, por lo tanto, los electrones se ven obligados a viajar a través de las partículas de soporte. Por consiguiente, mediante la adición de un precursor de metal noble, el desplazamiento galvánico no se produce en el propio metal M, sino que el metal noble comienza a depositarse en las partículas de soporte, mientras que el metal M que tiene una capa de óxido pasivante en su superficie se corroe. Preferiblemente, toda la superficie del metal M, expuesta al medio líquido, está pasivada por una capa de óxido.

La segunda pasivación es la protección con caperuza (también denominada blindaje) de las nanopartículas de metal noble y/o de aleación de metal noble-M depositadas con un gas de adsorción adsorbido en la superficie de las nanopartículas de metal noble y/o de aleación de metal noble-M recién formadas y depositadas, véase la FIG. 1(b). El presente método utiliza una interacción metal noble-gas de adsorción, en donde un gas adsorbido en el metal noble se utiliza como agente de protección con caperuza que restringe el crecimiento de las nanopartículas de metal noble durante la reacción GD. La protección con caperuza de las nanopartículas de metal noble depositadas suprime la posterior deposición de metal noble sobre las nanopartículas de metal noble y/o de aleación de metal noble-M ya formadas, lo que conduce a la formación de nuevas nanopartículas de metal noble y/o de aleación de metal noble-M en nuevos lugares de las partículas de soporte. Este enfoque no sólo da lugar a la síntesis de nanopartículas muy pequeñas, así como bien dispersas y ya depositadas, sino que también es muy eficiente desde el punto de vista energético y no requiere pasos adicionales para la eliminación de ningún tensoactivo.

La FIG. 1(c) ilustra la deposición GD de metal noble sin la presencia de un gas de adsorción, en donde las nanopartículas de metal noble y/o de aleación de metal noble-M depositadas crecen hasta convertirse en partículas de mayor tamaño.

El presente método GD de doble pasivación para la preparación de un compuesto de nanopartículas de aleación metal noble-M soportado, en donde M es un metal de sacrificio, desplazado galvánicamente para depositar el metal noble, se explicará en detalle a continuación, y comprende los siguientes pasos (como se ilustra en la FIG. 15):
(a) En un primer paso, se proporciona un material precursor de metal cristalino M sobre un material de soporte

conductor eléctrico S, generalmente denotado M/S. El metal M es un metal menos noble que el metal noble en estado iónico, lo que significa que el metal M tiene un potencial de electrodo estándar inferior al potencial de electrodo estándar para los iones de metales nobles. Convenientemente, el metal M es uno o más metales seleccionados del siguiente grupo: Cu, Ni, Co, Fe, Ag, Cr, Ti, Pb, Mo, W, Zn, Y, Gd y Pd; preferiblemente Cu, Ni, Co, Fe, Ag, Mo, W, Zn, Cr, Pb, Ti; aún más preferiblemente Cu, Ni, Co. El precursor M/S puede producirse mediante cualquiera de los métodos generalmente conocidos para depositar un metal sobre un material de soporte, por ejemplo, un método sol-gel, un método de impregnación, un método de precipitación química, un método de combustión por impulsos (reactor termoacústico), etc. El metal M puede depositarse sobre el material de soporte en cualquier forma y morfología. El tamaño de las partículas, y la distribución del tamaño de las partículas, del metal M sobre el soporte de carbono no es crítico y puede variar desde el tamaño nanométrico hasta el micrométrico, por ejemplo, de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 20 μm , por ejemplo, de 50 nm a aproximadamente 20 μm . De hecho, una ventaja importante del proceso de acuerdo con la presente invención es que las partículas metálicas M en el compuesto precursor M/S no tienen por qué ser de tamaño nanométrico, sino que pueden estar presentes en el rango de tamaño micrométrico. Además, un compuesto de precursor M/S en donde el metal M está en forma de nanopartículas, por ejemplo, de 1 a 2 nm, sobre la partícula de soporte también ha mostrado un efecto importante en el sentido de que el producto así sintetizado resultante del presente método de doble pasivación GD comprende nanopartículas dispersas de forma muy homogénea. El compuesto precursor M/S en donde el metal M está en forma de nanopartículas, por ejemplo, de 1 a 2 nm, puede obtenerse utilizando un reactor de combustión termoacústica/por impulsos, cualquier otro método conocido en la técnica.

El material precursor M/S puede trabajarse mecánicamente en presencia de oxígeno, tal como la molienda por bolas, o la trituración, durante cuyo proceso de trabajo mecánico las partículas metálicas del material de soporte pueden oxidarse o, al menos parcialmente, oxidarse en su superficie. El precursor M/S puede alternativamente recocerse en presencia de oxígeno, formando así un óxido metálico al menos en partes de la superficie del metal M. También pueden conseguirse precursores M/S parcialmente oxidados a partir del propio método de síntesis, tal como, por ejemplo, mediante el reactor de combustión termoacústica/or impulsos. Dicha capa de óxido formada inicialmente sobre al menos partes de la superficie metálica M del precursor M/S, denominada en general M+MO/S, se denota en la presente como capa de óxido pasivante *ex situ*. Debe entenderse que una capa de óxido M *ex situ* puede formarse mediante cualquier método de oxidación conocido. En la presente solicitud, debe entenderse que el término precursor M/S incluye también el metal M al menos parcialmente oxidado sobre material de soporte; M+MO/S, a menos que se indique lo contrario.

El material de soporte (S) es un material particulado que tiene una conductividad eléctrica mayor que cualquier capa de óxido M pasivante formada del metal M depositado sobre él. El material de soporte debe tener una conductividad superior a 10^{-15} S/cm, preferiblemente superior a 10^{-7} S/cm y lo más preferiblemente superior a 0,03 S/cm. El material de soporte debe ser un material estable e inerte, que resista las condiciones de síntesis y las condiciones de las celdas electroquímicas, en las que el material de nanopartículas de aleación de metal noble y M depositado se utiliza como catalizador. Además, el material de soporte debe tolerar altas temperaturas (>1200 °C). Preferiblemente, el material de soporte tiene una superficie de al menos 10 m^2/g , como al menos 20 m^2/g , o al menos 50 m^2/g . El material de soporte (S) puede ser un material de carbono conductor de la electricidad, un material cerámico conductor o un material compuesto conductor. Un material de soporte de carbono debe seleccionarse del grupo que consiste en negros de carbono, nanotubos de carbono (CNT), grafeno, grafito u otros materiales de carbono conductores, así como sus modificaciones/derivados. El material de soporte de carbono debe tener una superficie de al menos 10 m^2/g , preferiblemente de al menos 20 m^2/g , más preferiblemente de al menos 50 m^2/g . El soporte de carbono debe tener una superficie de como máximo 3000 m^2/g , por ejemplo, como máximo 1000 m^2/g , o como máximo 800 m^2/g , como máximo 500 m^2/g , como máximo 250 m^2/g , como máximo 200 m^2/g o como máximo 150 m^2/g . Por ejemplo, el soporte de carbono tiene una superficie entre 10 m^2/g y 3000 m^2/g , preferiblemente entre 10 m^2/g y 1000 m^2/g , por ejemplo, entre 20 y 800 m^2/g , o entre 50 y 200 m^2/g . La superficie puede determinarse mediante la fisisorción de N_2 , con el método BET (Método Brunauer-Emmett-Teller).

Un material de soporte cerámico es una cerámica conductora de la electricidad, por ejemplo, óxido de antimonio y estaño (ATO, Sb_2SnO_5), óxido de estaño dopado con flúor (FTO, $\text{F}:\text{SnO}_2$), óxido de indio y estaño (ITO, $(\text{In}_2\text{O}_3):(\text{SnO}_2)$) u oxinitruro de titanio (TiO_xN_y). El material de soporte cerámico debe tener una superficie de al menos 10 m^2/g . Por ejemplo, el soporte cerámico tiene una superficie de entre 10 m^2/g y 200 m^2/g , tal como, por ejemplo, de entre 10 m^2/g y 100 m^2/g . La superficie puede determinarse mediante la fisisorción de N_2 , con el método BET (Método Brunauer-Emmett-Teller). El material de soporte también puede ser un material compuesto, por ejemplo, un compuesto de cerámica y carbono. La superficie de un material compuesto debe ser la indicada anteriormente para un material de soporte de carbono.

(b) El precursor M/S, que puede incluir una capa de óxido pasivado *ex situ*; precursor M+MO/S, se suspende en un medio líquido, convenientemente un medio a base de agua. El agua puede ser agua del grifo, sin embargo, dado que las sales presentes en el agua del grifo pueden influir en las condiciones experimentales, el agua es ventajosamente agua destilada o agua desionizada (agua de alta pureza). El medio líquido también puede basarse en un alcohol soluble en agua de la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, elegido entre alcoholes que tengan de 1 a 7 átomos de carbono; CH_3OH a $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$, preferiblemente un alcohol de C_1 - C_3 ; CH_3OH a $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$. El medio líquido también puede ser una mezcla de agua y un alcohol miscible en agua que tenga de 1 a 7 átomos de carbono; de CH_3OH a

C₇H₁₆O. El pH del líquido puede ajustarse de forma que se forme termodinámicamente una capa de óxido del metal M en la superficie metálica cuando el precursor M/S se suspende en el líquido, en la presente denominada pasivación *in situ*, formando una suspensión MO_y/S pasivada, siendo y > 0 hasta un valor estequiométrico de óxido M. A lo largo de esta especificación debe entenderse que el metal pasivado M tiene una capa de óxido al menos en toda la superficie expuesta al líquido. En electroquímica, los diagramas de Pourbaix, también conocidos como diagrama potencial/pH o diagrama pE/pH, trazan las posibles fases estables de un sistema electroquímico acuoso. Los diagramas de Pourbaix también se conocen como diagramas E_H-pH debido a la etiqueta de los dos ejes. El eje vertical lleva la etiqueta E_H para el potencial de tensión con respecto al electrodo de hidrógeno estándar (SHE) calculado mediante la ecuación de Nernst. El eje horizontal está etiquetado como pH para la función -log de la actividad del ion H⁺. Un diagrama de Pourbaix indica las regiones (pH) en las que un metal no es atacado (inmune), es pasivado por la formación de un recubrimiento estable de óxido (u otra sal) en la superficie, o es atacado (corroído). La formación de un óxido metálico pasivante, MO, sobre el metal M se produce termodinámicamente en la interfase líquido-metal, ya que el pH de la suspensión se ajusta de acuerdo con las condiciones de formación del óxido. La regla general es que si la formación de óxido se produce termodinámicamente a un pH más alto, se necesita un medio más básico. Por lo tanto, por ejemplo, el Ni y el Co necesitan un pH más alto para la formación de una capa de óxido que, por ejemplo, el Cu. Cabe señalar que el tiempo de formación de una capa de óxido M pasivante *in situ* puede variar. Algunos metales pueden oxidarse rápidamente y el óxido se forma instantáneamente con la suspensión del precursor M/S en el medio líquido. Otros metales pueden oxidarse más lentamente y la reacción de pasivación necesita más tiempo para completarse. La formación de óxido de M puede producirse inmediatamente después de suspender el M/S en un medio líquido, por ejemplo, después de 1 minuto, 15 minutos o incluso después de 1 hora. El tiempo de formación del óxido debe ser inferior a 1 semana, preferiblemente hasta 1 día, y muy preferiblemente hasta 3 horas. El precursor también puede pasivarse al menos parcialmente *ex situ* antes de suspenderlo en el medio líquido. En tal caso, el medio líquido debe tener un pH en el que se mantenga la capa de óxido M pasivada. El experto en la técnica podrá, mediante el trabajo rutinario, averiguar el tiempo y el pH adecuados para la formación de una capa pasivante sobre metales específicos M, remitiéndose también a los ejemplos. Las pruebas realizadas por los inventores demuestran la formación de una capa de óxido M pasivante sobre los precursores de M/S, véanse las pruebas 1-4 (descritas a continuación) y la FIG. 3 a) y b).

El metal M soportado en suspensión que tiene al menos una capa superficial de óxido M pasivante (formada *ex situ* y/o *in situ*) se denota generalmente MO_y/S en la presente, en donde y es > 0 a un valor estequiométrico para un óxido M, en lo que sigue. Debe entenderse que se forma una capa de óxido al menos en toda la superficie expuesta al medio líquido, es decir, en la superficie metálica de interfase medio líquido-metal. La concentración másica del precursor M/S en el medio líquido puede variar. En general, una tasa de adición adecuada de precursor M/S en el líquido, formando la suspensión, está entre 10 mg/L y 250 g/L de líquido. Por razones prácticas, la cantidad de precursor M/S en la suspensión líquida puede ser de al menos 1 g/L, por ejemplo, al menos 5 g/L o 10 g/L.

(c) A la suspensión de MO_y/S, en donde el metal soportado sobre un material de soporte tiene una capa de óxido pasivante *ex situ* y/o *in situ*, formada en el paso (b) se le proporciona un gas que interactúa con el metal noble. El gas puede proporcionarse añadiéndolo al líquido, por ejemplo, mediante una purga de gas, a partir de una fuente externa, o puede formarse *in situ*, al menos parcialmente. Por purga de gas debe entenderse el burbujeo o dispersión de gas en el medio líquido. La purga de gas debe continuarse preferiblemente hasta la saturación del gas en el líquido. La expresión "gas que interactúa con el metal noble" debe entenderse como un gas que se adsorbe (selectivamente) en la superficie del metal noble y/o en la superficie de la aleación metal noble-metal M, también denominado en la presente "gas de adsorción", "gas de protección con caperuza", "gas de blindaje" y "gas de pasivación". Preferiblemente, la suspensión se mezcla de forma continua durante la adición del gas de adsorción, por ejemplo, mediante agitación mecánica, tal como un agitador magnético, un agitador de turbina de palas dentadas, un agitador de hélice, un agitador de turbina Rushton u otro agitador conocido. La velocidad del agitador puede variar, por ejemplo, dentro de un rango de 5 rpm a 1000 rpm (rpm=rotaciones por minuto), tal como de 10 rpm a 250 rpm. El mezclado también puede lograrse mediante la agitación por el burbujeo continuo del gas de adsorción. El gas de adsorción se selecciona entre el gas monóxido de carbono (CO), gas hidrógeno (H₂), gas sulfuro de hidrógeno (H₂S) y metanotiol (MeSH). En una síntesis en la que el metal noble sea Pt, Ir, Rh o Pd, el gas de adsorción se seleccionará preferiblemente entre CO o H₂. Si el metal noble es Au, el gas de adsorción será preferiblemente H₂S o metanotiol. Por lo tanto, las combinaciones de metal noble + gas absorbente para la síntesis pueden seleccionarse entre:
Ir + gas CO; Ir + H₂ gas; Rh + gas CO; Rh + gas H₂; Pd + gas CO; Pd + gas H₂; Pt + gas CO; Pt + gas H₂; Au + H₂S; Au + metanotiol.

Preferiblemente, el gas de adsorción en una síntesis con Pt como metal noble es CO. En un medio líquido que comprende alcoholes solubles en agua, el platino puede descomponer el alcohol, formando intermedios de gas CO. Por lo tanto, el agente de protección con caperuza (gas) también puede formarse *in situ*, al menos parcialmente, y reducir o evitar la adición de gas CO de una fuente externa. Alternativamente, el gas CO de adsorción puede suministrarse tanto desde una fuente externa combinada con la formación *in situ*. En consecuencia, como se ha explicado anteriormente, la suspensión debe agitarse para conseguir unas condiciones homogéneas en toda la suspensión.

(d) Tras la formación de una suspensión de MO_y/S pasivada, y la saturación de la suspensión con el gas de adsorción, el método comprende además la adición del precursor de metal noble (es decir, cationes de metal noble) a la suspensión de MO_y/S saturada de gas de adsorción. Por adición de precursor de metal noble se depositan nanopartículas cristalinas de metal noble y/o nanopartículas cristalinas de aleación de metal noble y M sobre las partículas de soporte mediante una reacción de desplazamiento galvánico, como se ha explicado anteriormente. La saturación del gas de adsorción debe mantenerse en la suspensión durante toda la adición del precursor de metal noble para garantizar la pasivación de las nanopartículas de metal noble y/o de aleación de metal noble y M formadas mediante la adsorción selectiva del gas pasivante. Entre los precursores de metales nobles adecuados se incluyen las sales de metales nobles y sus ácidos correspondientes, solubles en un medio acuoso o, alternativamente, en un alcohol, tal como se ha especificado anteriormente en el paso (b). El precursor de metal noble puede añadirse en forma sólida o como disolución que contenga el precursor de metal noble disuelto. Las sales de haluro (NM^{n+}Y_n) (ambas hidratadas o anhidras), las sales de haluro de metal alcalino ($\text{A}_m\text{NM}^{n+}\text{Y}_{m+n}$) (ambas hidratadas o anhidras) o los correspondientes ácidos de haluro de hidrógeno ($\text{H}_m\text{NM}^{n+}\text{Y}_{m+n}$) del metal noble son especialmente adecuados, ya que muchos de ellos son generalmente solubles en agua (NM =metal noble; m =típico 1 o 2, n =típico 1, 2, 3 o 4, X =catión de metal alcalino Li^+ , Na^+ , K^+ ; Y = haluro F^- , Cl^- , Br^- , I^-). La tasa de adición del precursor no es crítica, y el metal noble puede añadirse de una sola vez o, por ejemplo, utilizando una bomba en la que la cantidad total de precursor de metal noble se añade a lo largo de un tiempo. Preferiblemente, la mezcla debe ser adecuada en relación con la velocidad de adición, de forma que el precursor de metal noble reaccione por igual en todo el precursor MO_y/S . El resultado es un crecimiento homogéneo y bien disperso de nanopartículas de metales nobles y/o nanopartículas de aleaciones de metales nobles-M sobre el material de soporte sin variaciones locales sustanciales en la carga metálica. La tasa de adición del precursor de metal noble puede ser de al menos 1 mL/h, por ejemplo, entre 10 mL/h y 3600 mL/h, tal como de 50 a 350 mL/h. Sin estar obligados por la teoría, se cree que un pequeño hueco en el potencial de electrodo estándar entre el catión del metal noble y el metal menos noble conduce a una cinética de reacción más lenta en comparación con un hueco grande en el potencial de electrodo estándar. Con base en lo anterior, si el hueco en el potencial de electrodo estándar entre el catión de metal noble y el metal menos noble es pequeño, la tasa de adición del precursor de metal noble debería ser más lenta en comparación con la tasa de adición cuando el catión de metal noble y el metal menos noble tienen un hueco grande en el potencial de electrodo estándar. La cantidad de precursor de metal noble añadida por masa de MO_y/S en la suspensión puede variar en función de la composición deseada del producto final nanocompuesto de aleación de metal noble y M. La relación metal noble:M (es decir, la composición química del producto de aleación producido) depende de: 1) la masa total añadida de precursor de metal noble (es decir, se pueden desplazar diferentes fracciones del M disponible en el precursor M/S), 2) la cantidad (% en peso) de M en el precursor M/S, y 3) la estequiometría de la reacción de desplazamiento galvánico entre el metal noble y el M (por ejemplo, estequiometría 1:1 para Pt y Cu; $\text{Pt}^{2+} + \text{Cu}^0 \rightleftharpoons \text{Pt}^0 + \text{Cu}^{2+}$). La suspensión debe mezclarse continuamente durante la adición del precursor de metal noble, por ejemplo, mediante agitación mecánica, como un agitador magnético, un agitador de turbina de palas dentadas, un agitador de hélice, un agitador de turbina Rushton u otro agitador conocido. La velocidad del agitador puede variar, por ejemplo, dentro de un rango de 5 rpm a 30 000 rpm (rpm=rotaciones por minuto), tal como de 10 rpm a 1000 rpm. El mezclado también puede conseguirse por agitación mediante el burbujeo continuo de gas de adsorción. Si el proceso se realiza a presión elevada o si el gas de adsorción se forma *in situ*, ref. paso (b) anterior, o el agente de protección con caperuza no es un gas, también es posible la agitación con ultrasonidos.

(e) Después de añadir todo el precursor de metal noble a la mezcla de reacción, manteniendo opcionalmente la mezcla de la suspensión durante algún tiempo hasta que se completen las reacciones, el producto en suspensión se separa a continuación del líquido y el producto se lava, por ejemplo, volviendo a dispersar el producto de reacción en medio líquido fresco. La separación puede realizarse por cualquier medio conocido, tal como filtración, centrifugación, decantación. Se prefiere la separación por centrifugación. La centrifugación y el lavado pueden repetirse hasta eliminar todos los productos secundarios solubles del producto, por ejemplo, de 2 a 4 veces, o más si es necesario. Cualquier paso de lavado puede implicar también el calentamiento del líquido de lavado, por ejemplo, la ebullición de la suspensión. Cualquier impureza restante puede detectarse mediante EDX SEM, mientras que las impurezas cristalinas también serán visibles en los diagramas XRD, que sólo deben mostrar las fases cristalinas compuestas por metal noble, el M menos noble, el O presente en el óxido metálico y los elementos del material de soporte. El metal noble o aleación de metal noble-M + producto de reacción MO_y/S así obtenido se seca posteriormente de acuerdo con métodos generalmente conocidos. El producto así sintetizado comprende nanopartículas depositadas de metal noble y/o de aleación de metal noble-M junto con partículas de MO_y restantes sobre las partículas de soporte, siendo las partículas de MO_y partículas de metal M menos noble que tienen al menos una capa superficial parcialmente oxidada, por lo que $y > 0$ hasta un valor estequiométrico de óxido M. En una realización, el producto así sintetizado comprende nanopartículas depositadas de metal noble y/o de aleación de metal noble-M junto con partículas restantes de MO_y sobre partículas de soporte de carbono, tal como el negro de carbono. El producto se caracteriza porque las nanopartículas de metal noble y/o las nanopartículas de aleación de metal noble-M depositadas están muy bien dispersas en el material de soporte y presentan una distribución de tamaños estrecha, de sólo unos pocos nanómetros, en su mayoría por debajo de 10 nm, o incluso de 5 nm. Por lo tanto, a diferencia de los productos de reacción formados por un método GD tradicional, las nanopartículas formadas por el presente método de DG de doble pasivación no tienen forma de partículas de tipo núcleo-cubierta. Más bien, las nanopartículas de metal noble y/o las nanopartículas de aleación de metal noble-M

depositadas y las partículas de MO_y restantes se distribuyen por separado en el material de soporte.

(f) El metal noble secado y/o la aleación de metal noble-M + el producto MO_y/S restante pueden tratarse adicionalmente mediante recocido térmico en atmósfera inerte o reductora. El objetivo del recocido térmico es alear las partículas de MO_y restantes, que se reducen térmicamente a M elemental, con el metal noble y/o las nanopartículas de aleación de metal noble-M, y posiblemente ordenar la red cristalina de aleación de metal noble-M. El producto de reacción seco puede colocarse en un crisol refractario inerte sellado en un recipiente estable a altas temperaturas, tal como un tubo de cuarzo, y purgarse con un gas libre de oxígeno, tal como un gas inerte, por ejemplo, Ar, o un gas reductor (por ejemplo, CO), o una mezcla de gas inerte y un gas reductor, por ejemplo, Ar/H_2 (5 %). La temperatura para el recocido térmico está a un nivel que efectúa la reducción de MO_y a M. Sin estar limitado por la teoría, se cree que el óxido metálico se reduce por reacción con el material de soporte de carbono, en los casos en los que se utiliza carbono como material de soporte. Típicamente, la temperatura de recocido oscila entre 450 y 1200 °C, por ejemplo entre 500 y 900 °C, preferiblemente entre 600 y 800 °C. El tiempo de tratamiento y la temperatura pueden variar, y pueden ser de segundos a semanas. Por razones prácticas, el tiempo de tratamiento térmico de recocido puede ser de 1 minuto a una semana, preferiblemente de 1 minuto a 1 día. El tiempo de tratamiento de recocido depende de la temperatura y de los metales de la aleación. Cuando se recuece a 450 °C, el proceso de aleación puede ser muy lento, sobre todo en metales específicos que no se mezclan muy bien (por ejemplo, el Ni es más difícil de alear con Pt que con Cu). Por otro lado, si se utiliza una temperatura más alta, por ejemplo 800 ° o superior, la cinética puede llegar a ser tan rápida que sólo uno, o unos pocos segundos, a la temperatura superior ya es suficiente. El recipiente sellado se purga preferiblemente con un gas inerte (por ejemplo, Ar o N_2) o reductor (por ejemplo, una mezcla de Ar/H_2 (5%) o CO) durante todo el tratamiento térmico de recocido. La tasa de calentamiento no es crítica, y puede ser muy lenta (por ejemplo 0,1 K/min) hasta lo más rápida posible (por ejemplo, el material del producto se introduce en un horno precalentado). Las tasas de calentamiento deben estar típicamente entre 1 y 30 K/min, tal como, por ejemplo, entre 2 y 15 K/min.

Puede ser importante controlar la tasa de enfriamiento, ya que un enfriamiento más lento puede dar lugar a un mayor ordenamiento de la red cristalina de las nanopartículas. Por lo tanto, el enfriamiento puede ser desde tan lento como 0,1 K/min hasta tan rápido como se puede enfriar en nitrógeno líquido. Típicamente, la tasa de enfriamiento debe ser de 1 a 20 K/min, tal como, por ejemplo, de 3 a 10 K/min. También debe entenderse que el ordenamiento de las partículas de nanocristales también puede lograrse durante el recocido térmico, por ejemplo, utilizando diferentes temperaturas de recocido y tiempos de mantenimiento, antes del enfriamiento, o combinado con un enfriamiento controlado.

La síntesis de GD de acuerdo con la presente invención puede realizarse a temperatura normal (temperatura ambiente) y a presión normal (101,3 kPa (1 atm)). La temperatura de dichas fases de síntesis también puede ser superior a la temperatura ambiente. Las ventajas de elevar la temperatura son 1) la cinética de las reacciones se vuelve más rápida y 2) la solubilidad de la mayoría de los precursores de metales nobles (sales y sus correspondientes ácidos) se vuelve más alta. Por otro lado, la solubilidad de los gases es menor a temperaturas más altas. Sin embargo, el proceso puede realizarse a una presión superior a la ambiental, lo que puede aumentar la solubilidad de la mayoría de los gases y eludir así la menor solubilidad de los gases a mayor temperatura.

La síntesis GD de doble pasivación de acuerdo con la presente invención tiene varias ventajas sobre los métodos de síntesis de tipo poliol de la técnica anterior: (i) el método de acuerdo con la presente invención puede realizarse en un medio acuoso y/o en un medio alcohólico soluble en agua (es decir el método no implica disolventes orgánicos complejos); (ii) el método de acuerdo con la presente invención puede realizarse a temperatura ambiente y presión ambiente porque explota un proceso espontáneo (primera pasivación, reacción GD, así como segunda pasivación), lo que lo hace muy eficiente desde el punto de vista energético; (iii) la síntesis de las nanopartículas y la deposición (dispersión sobre el material de soporte) tienen lugar en el mismo paso de síntesis (las nanopartículas de metales nobles crecen sobre el propio material de soporte); (iv) los precursores utilizados en la presente síntesis son significativamente más baratos que los precursores típicos utilizados en los métodos del estado de la técnica (por ejemplo, $\text{Pt}(\text{AcAc})_2$ utilizado en la síntesis de tipo poliol); y además (v) el presente método permite una fácil escalabilidad a escala de lotes de gramos, lo que es importante para la producción comercial. La síntesis de GD de doble pasivación de acuerdo con la presente invención también tiene una ventaja importante sobre los métodos de síntesis de GD de la técnica anterior: el tamaño y la morfología del metal menos noble de sacrificio no son importantes porque la reacción de GD no se realiza sobre el metal menos noble y, en cambio, esta vía para los electrones se bloquea con la primera pasivación. Esto simplifica intrínsecamente la síntesis de los materiales precursores M/S y aumenta su disponibilidad comercial. La segunda pasivación, por su parte, bloquea la segunda vía para los electrones, bloqueando la reacción de GD también en las primeras etapas de las nanopartículas de metal noble formadas por GD y/o nanopartículas de aleación de metal noble-M. El presente proceso de doble pasivación en donde dos de las tres vías para los electrones (la primera a través del metal menos noble de sacrificio y la segunda a través de las nanopartículas de metal noble y/o las nanopartículas de aleación de metal noble y M) están bloqueadas intrínsecamente permite una dispersión perfecta de las nanopartículas de metal noble y/o las nanopartículas de aleación de metal noble y M, ya que la única vía restante para los electrones es a través del material de soporte. Por lo tanto, en el transcurso de la adición del precursor de metal noble y de la reacción GD, siempre se forman nanopartículas de metal noble y/o nanopartículas de aleación de metal noble-M en los puntos frescos del material de soporte. Esto no puede lograrse con ningún otro método conocido.

Además, la sencilla flexibilidad a la hora de pasar de un diseño de material a otro tampoco es posible con otros métodos. Los métodos conocidos anteriormente para depositar nanopartículas hechas con poliol, así como otros métodos, sobre el material de soporte requieren ajustar el potencial zeta para asegurarse de que las nanopartículas de metal noble y/o las nanopartículas de aleación de metal noble-M se repelen entre sí, mientras que las nanopartículas de metal noble y/o las nanopartículas de aleación de metal noble-M y el material de soporte se atraen entre sí. Con base en los métodos de la técnica anterior, debido a la dificultad de controlar perfectamente el potencial zeta, ninguno es capaz de realizar dicho ajuste a la perfección y habrá al menos una fracción de nanopartículas de metal noble y/o nanopartículas de aleación de metal noble-M que no se repelan y acaben aglomerándose entre sí. El presente proceso GD de doble pasivación no tiene que basarse en el potencial zeta y, por lo tanto, el método puede adaptarse fácilmente a diferentes diseños de materiales (por ejemplo, cambio del NM y/o del metal M de sacrificio, ajuste del material de soporte S, ajuste de la carga total NM + M, ajuste de la relación NM y metal menos noble M). Esto se debe a que las nanopartículas de metal noble y/o las nanopartículas de aleación de metal noble-M formadas mediante la reacción GD cristalizan directamente en la superficie del material de soporte donde la sal precursora NM recibe los electrones. Por lo tanto, sólo el bloqueo de otras vías disponibles para el desplazamiento de los electrones durante la reacción GD es importante para el método de doble pasivación.

El material cristalino de nanopartículas de metal noble y/o de nanopartículas de aleación de metal noble-M sobre partículas de soporte S producido por el presente método que incluye una paso de recocido térmico comprende una aleación de un metal noble elegido de Pt, Ir, Rh, Pd o Au, y uno o más metales M, elegidos de Cu, Ni, Co, Fe, Ag, Cr, Ti, Pb, Mo, W, Zn, Y, Gd y Pd. Las nanopartículas de aleación de metal noble y M deben tener un diámetro medio de partícula que esté en el rango de 1 a 200 nm. Si el tamaño de las partículas es muy pequeño, la estabilidad de las nanopartículas de aleación de metal noble y M (por ejemplo, el catalizador de aleación de platino en funcionamiento con pilas de combustible) es muy baja. Las partículas con un diámetro inferior a 1 nm pueden no ser muy estables cuando se utilizan como un material catalítico. Por otro lado, si el tamaño de las partículas es muy grande, el metal noble se utiliza de manera deficiente como catalizador, ya que sólo los átomos superficiales participan en las reacciones catalíticas y, en consecuencia, la actividad másica es baja. Por lo tanto, las nanopartículas de metal noble y/o las nanopartículas de aleación de metal noble-M producidas deben tener un diámetro medio de partícula que esté en el rango de 1 y 20 nm, preferiblemente el diámetro de partícula está en el rango de 2 y 7 nm, por ejemplo, de 3 a 5 nm. Los productos preparados de acuerdo con el presente método son especialmente adecuados como un material electrocatalizador en dispositivos electroquímicos de conversión de energía.

Una aleación de Pt-M sobre material de soporte S, producida por el método de acuerdo con la presente invención es especialmente adecuada como material electrocatalizador en una pila de combustible PEM (tanto el cátodo como el ánodo), mientras que, por ejemplo, las aleaciones de Iridio-M soportadas pueden utilizarse en un electrolizador PEM (reacción inversa a la pila de combustible PEM) para el cátodo. También se ha informado de que la aleación Au-Cu funciona como catalizador para la reducción del dióxido de carbono. Por lo tanto, las aleaciones de metales nobles tienen un amplio campo de aplicación dentro del grupo de los dispositivos electroquímicos de conversión de energía.

Las nanopartículas de metales nobles soportados y/o los productos de nanopartículas de aleaciones de metales nobles y M producidos por el presente método (incluyendo el paso de tratamiento térmico) son adecuados para su uso como materiales catalizadores en dispositivos de conversión electroquímica de la energía, tales como las células de producción electrolítica, por ejemplo, los electrolizadores de membrana de intercambio de protones (PEM), y las pilas de combustible, por ejemplo, las pilas de combustible PEM. Correspondientemente, las nanopartículas de aleación de metal noble-M soportadas así sintetizadas (no tratadas térmicamente) combinadas con partículas de MOy restantes (siendo y de > 0 a un valor estequiométrico para el óxido metálico correspondiente) producidas por el presente método también son adecuadas para su uso como materiales catalizadores en dispositivos de conversión electroquímica de energía, tales como las células de producción electrolítica, por ejemplo, los electrolizadores de membrana de intercambio de protones (PEM), y las pilas de combustible, por ejemplo, las pilas de combustible PEM. Como es generalmente conocido en la técnica, el material electrocatalizador así preparado puede tener que activarse antes de su uso, por ejemplo, mediante la eliminación del metal menos noble de la superficie de las nanopartículas, lo que se conoce generalmente como "activación del catalizador". A continuación, se describe de forma general la activación catalítica del material electrocatalizador.

Cabe señalar que para todos los materiales precursores M/S, MOy/S (siendo y de > 0 a un valor estequiométrico para el óxido metálico correspondiente), nanopartículas de metales nobles y/o nanopartículas de aleaciones de metales nobles-M sobre el material de sustrato S, y nanopartículas de metales nobles y/o nanopartículas de aleaciones de metales nobles-M soportadas así sintetizadas (no tratadas térmicamente), combinadas con partículas MOy restantes (siendo y de > 0 a un valor estequiométrico para el óxido metálico correspondiente) sobre el material de sustrato S, el material de soporte S puede ser un material de soporte de carbono, seleccionado del grupo que consiste en negros de carbono, nanotubos de carbono (CNT), grafeno, grafito u otros materiales de carbono conductores, así como modificaciones de los mismos, que pueden denotarse en general materiales precursores M/C, y MOy/C (siendo y de > 0 a un valor estequiométrico para el óxido metálico correspondiente). Correspondientemente, cabe señalar que para todos los materiales precursores M/S, MOy/S (siendo y de > 0 a un

valor estequiométrico para el óxido metálico correspondiente), nanopartículas de metales nobles y/o nanopartículas de aleaciones de metales nobles-M sobre el material de sustrato S, y nanopartículas de metales nobles y/o nanopartículas de aleaciones de metales nobles-M soportadas así sintetizadas (no tratadas térmicamente), combinadas con partículas MO_y restantes (siendo y de > 0 a un valor estequiométrico para el óxido metálico correspondiente) sobre el material de sustrato S, descrito anteriormente, el material de soporte S puede ser un material cerámico conductor, seleccionado de, por ejemplo, óxido de antimonio y estaño (ATO), óxido de estaño dopado con flúor (FTO), óxido de indio y estaño (ITO) u oxinitruro de titanio (TiO_xN_y). Lo mismo puede decirse, *mutatis mutandis*, de un material de soporte S que sea un material compuesto conductor.

En una realización específica de acuerdo con la presente invención, la nanopartícula de aleación de metal noble-M soportada es un electrocatalizador de aleación de platino que es un catalizador para catalizar una reacción electroquímica. Por ejemplo, el catalizador es un catalizador para la reacción de oxidación del hidrógeno (HOR) en el ánodo y/o la ORR. Preferiblemente, el catalizador es un catalizador ORR. Por ejemplo, el catalizador es un catalizador para pilas de combustible, es decir, un catalizador que se emplea en el ánodo (catalizando la HOR) o en el cátodo (catalizando la ORR) de una pila de combustible, tal como una pila de combustible PEM.

Tal y como se sintetizan (especialmente tras el recocido térmico y el posterior enriquecimiento con M), los catalizadores de aleaciones de platino suelen mostrar una actividad catalítica muy pobre (por ejemplo, para la ORR), a menos que se sometan a un tratamiento posterior antes de su uso. Tras la síntesis, una gran fracción de la superficie del catalizador suele estar cubierta por los átomos de metales menos nobles que bloquean la accesibilidad de los sitios activos del platino en la superficie de la aleación de platino. Por lo tanto, los metales superficiales menos nobles del catalizador de aleación de platino también suelen denominarse impurezas, ya que disminuyen la actividad catalítica. Por lo tanto, los catalizadores de aleación de platino normalmente requieren someterse a un tratamiento para eliminar el metal menos noble de la superficie del catalizador. Es decir, se requiere el desprendimiento o lixiviación del metal menos noble de la superficie de la aleación de platino. De este modo se consigue un catalizador de aleación de platino, que tiene la composición de una aleación de platino en su interior, pero la(s) capa(s) atómica(s) más externa(s) del catalizador de aleación de platino está(n) idealmente compuesta(s) sólo de platino, formando así una sobrecapa de platino. Dicha sobrecapa de platino se denomina con frecuencia "piel de platino" o "esqueleto de platino" (con un grosor que puede variar desde una única capa atómica de platino hasta un grosor de aproximadamente 2 nm). Al eliminar el metal menos noble de la superficie del catalizador, el platino catalíticamente activo se vuelve accesible y aumenta la actividad catalítica. Por ello, el tratamiento puede denominarse "activación del catalizador".

Sin embargo, mientras que el metal menos noble del catalizador de aleación de platino debe eliminarse de la superficie del catalizador, no deberá eliminarse del interior del catalizador de aleación de platino. La presencia del metal menos noble en el interior de la aleación de platino altera las propiedades estructurales y/o electrónicas de la aleación de platino en comparación con los materiales que sólo contienen platino y provoca así los efectos conocidos como efecto ligando y/o efecto cepa. Por ejemplo, el efecto ligando/cepa, junto con un mejor aprovechamiento del platino, se considera responsable de la mejora de las actividades de los catalizadores de aleación de platino en comparación con los catalizadores de sólo platino con respecto a la ORR. En concreto, el metal menos noble puede inducir la cepa y, por lo tanto, alterar la estructura de la capa de platino, lo que es importante para el rendimiento catalítico del catalizador de aleación de platino. Así, la eliminación completa del metal menos noble de la aleación de platino acaba provocando una disminución de la actividad del catalizador.

Por ejemplo, uno de los métodos típicos para aumentar la actividad de los catalizadores de aleación de platino utilizados para catalizar la ORR, puede realizarse con la denominada activación electroquímica. Un método típico de activación electroquímica empleado para el cribado de electrocatalizadores de aleaciones de platino sintetizados se realiza utilizando una célula electroquímica. Por ello, a veces se denomina activación electroquímica *in situ* (EA *in situ*), ya que la activación se realiza en el interior de la celda electroquímica, donde se pueden realizar mediciones de la actividad del catalizador o donde se utiliza el catalizador para catalizar la reacción deseada. Dicha activación es diferente de la utilizada antes de su uso en dispositivos de conversión electroquímica. Por lo tanto, la EA *in situ* sólo se utiliza con fines de cribado.

Normalmente se emplean celdas electroquímicas estándar de laboratorio, por ejemplo, configuraciones de media celda de tres electrodos como las descritas por Allen J. Bard y Larry R. Faulkner: "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications" 2001, 2ª Edición, ISBN 978-0-471-04372-0, John Wiley & Sons, Inc., Capítulo 1,3.4, específicamente las páginas 24-27. En una celda electroquímica respectiva, el catalizador de aleación de platino está en contacto eléctrico con un electrodo, en particular con un electrodo de trabajo. Para ello se suele aplicar el llamado método de película fina. En concreto, se deposita una fina película de material catalizador sobre el electrodo de trabajo. Esto puede conseguirse preparando una suspensión del catalizador de aleación de platino, que posteriormente se seca en la superficie del electrodo de trabajo. De este modo se obtiene una fina película de catalizador en contacto eléctrico con el electrodo de trabajo. Si se va a determinar la actividad catalítica del catalizador es beneficioso utilizar un electrodo de disco giratorio (RDE) como un electrodo de trabajo. Los principios básicos de RDE se resumen, por ejemplo, en Allen J. Bard y Larry R. Faulkner: "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications" 2001, 2ª Edición, ISBN 978-0-471-04372-0, John Wiley & Sons, Inc., Capítulo 9,3. Las mediciones de películas finas depositadas sobre un RDE como electrodo de trabajo, se denominan mediciones

de discos giratorios de películas finas (TF-RDE). Tras poner el catalizador de aleación de platino en contacto eléctrico con el electrodo de trabajo de la célula electroquímica, ésta se monta por completo y el electrodo de trabajo con el catalizador encima se pone en contacto con un electrolito adecuado. A continuación, puede realizarse una activación electroquímica sometiendo el catalizador a una corriente eléctrica externa y/o potencial. Es decir, el catalizador puede someterse, por ejemplo, a condiciones galvanostáticas, potencioestáticas, potenciodinámicas o similares. Para ello, los electrodos de la célula electroquímica pueden controlarse mediante un potencióstato, aunque en principio también pueden utilizarse otras fuentes de energía.

En la mayoría de los casos, la activación electroquímica se realiza sometiendo el catalizador de aleación de platino a ciclos potenciodinámicos, es decir, a ciclovoltamperometría (CV). Esto permite controlar con precisión la ventana de potencial, el número de ciclos de potencial y la tasa de escaneo.

Al someter el catalizador de aleación de platino a corrientes y/o potenciales eléctricos adecuados dentro de la célula electroquímica, se consigue la disolución del metal menos noble del catalizador de aleación de platino, lo que da lugar a la deslocalización y/o lixiviación del metal menos noble de la superficie del catalizador de aleación de platino. Para ello, los barridos de potencial, como los que se aplican durante la ciclovoltamperometría, son muy eficaces. El metal menos noble disuelto se acumula en el electrolito. De este modo, se puede obtener una capa de platino y aumentar la actividad del catalizador para la ORR.

La actividad ORR de un catalizador de aleación de platino puede expresarse mediante la actividad específica (SA) y/o la actividad másica (MA). La actividad específica es una actividad normalizada con respecto a la superficie del catalizador. Es decir, la actividad se normaliza con respecto a la denominada superficie electroquímicamente activa (ECSA), que en el caso de la ORR (y/o HOR) viene determinada por los átomos de platino presentes en la superficie del catalizador de aleación de platino. La ECSA corresponde así a la superficie de platino del catalizador de aleación de platino. En caso de que el catalizador de aleación de platino comprenda un soporte de carbono, éste no contribuye al ECSA, ya que no cataliza la ORR. MA es una actividad normalizada con respecto a la masa de platino presente en el catalizador de aleación de platino. Por lo tanto, la SA se refiere a la llamada corriente cinética para la ORR a un potencial dado (típicamente 0,9 V frente a RHE; RHE = electrodo de hidrógeno reversible) normalizada por la ECSA. Se suele expresar con la unidad $[mA/cm^2]$. La MA se refiere a la llamada corriente cinética para la ORR a un potencial determinado (normalmente 0,9 V frente a RHE) normalizada por la masa de platino presente en el catalizador de aleación de platino. Se suele expresar con la unidad $[A/mgPt]$. La ECSA puede determinarse, por ejemplo, electroquímicamente mediante la adsorción de una monocapa de monóxido de carbono en la superficie del catalizador (la adsorción de CO se realiza a un potencial controlado, por ejemplo, a 0,05 V frente a RHE) y la posterior oxidación de la monocapa mediante voltamperometría cíclica (los denominados experimentos de electrooxidación de CO o extracción de CO). La ECSA se calcula entonces a partir de la carga necesaria para que el CO se oxide. La ECSA se expresa comúnmente utilizando la unidad $[m^2/gPt]$. La actividad específica y la actividad másica están vinculadas entre sí a través de la ECSA del catalizador mediante la siguiente ecuación: $MA = SA \cdot ECSA$.

El significado y la determinación de las SA, MA y ECSA son conocidos por el experto en la técnica.

Ejemplos

La presente invención se ejemplifica en los siguientes Ejemplos 1-17 con el sistema de aleación Pt-M, en donde M es Cu, Ni o Co, y el metal noble es Pt. En dichos Ejemplos se utilizaron soportes de carbono comerciales de Vulcan XC72, Ketjen Black EC300J, Printex® XE2 y Ketjen Black EC600J, que son todos materiales de negro de carbono, con una superficie BET entre 250 y 1400 m^2/g . Los Ejemplos también incluyen materiales de soporte óxido de grafeno reducido y TiO_xN_y . Los ejemplos siguientes no deben entenderse como limitativos de la presente invención, ya que el metal noble Pt puede alearse con otros metales menos nobles, M, y el material de soporte puede ser cualquier otro material de soporte tal como se ha definido anteriormente.

En la presente realización de la aleación Pt-M, la fuerte interacción entre el gas CO (monóxido de carbono) y el Pt se utiliza como agente de protección con caperuza que restringe el crecimiento de las nanopartículas de Pt durante la reacción de GD. Este enfoque no sólo da lugar a la síntesis de nanopartículas muy pequeñas y bien dispersas, sino que también es muy eficiente desde el punto de vista energético y no requiere pasos adicionales para la eliminación de ningún tensoactivo.

En el sistema de aleación Pt-Cu, la nueva síntesis actual implica tres pasos principales: (i) preparación de la fase cristalina de Cu y/u óxido de cobre parcialmente oxidado (*ex situ*), fase cristalina de CuO, sobre un soporte de carbono, en la presente generalmente denotado Cu+CuO/C. El Cu sobre el soporte de carbono como metal de sacrificio no tiene por qué estar en forma de nanopartículas, sino que puede tener un tamaño comprendido entre nm y micras, como se muestra en la FIG. 2a.; (ii) la reacción GD de CuO/C pasivado (*in situ* y opcionalmente *ex situ*) (siendo $y > 0$ a un valor estequiométrico de óxido de cobre) con un precursor soluble de Pt-sal en un líquido (por ejemplo, a base de agua) para obtener un compuesto de PtCu+CuO/C, véase la FIG. 2b); y (iii) el posterior recocido térmico en atmósfera inerte/reductora para alea el Cu restante (ahora en forma de CuO que se reduce térmicamente) para un mayor enriquecimiento de las nanopartículas de aleación de Pt, véase la FIG. 2c). Además,

en la FIG. 2d), se muestra el análisis XRD (XRD=Patrón de difracción de rayos X) del Cu precursor sobre soporte de carbono (el más bajo) mostrando picos relativamente estrechos y altos para el Cu, es decir, indicando un tamaño de cristalito relativamente grande del Cu, de acuerdo con la ecuación de Scherrer que discute la relación entre el pico XRD y el tamaño de cristalito. El análisis XRD central muestra el producto GD antes del recocido térmico, en donde se identifican claramente las fases CuO junto con las fases de aleación PtCu, los picos para la aleación PtCu son bajos y anchos, lo que indica un tamaño de cristalito muy pequeño. El análisis de XRD superior muestra el material resultante tras el recocido térmico consistente en la aleación PtCu₃. El ensanchamiento de los picos indica un tamaño de partícula muy pequeño. La FIG. 2e) muestra el cambio en la distribución del tamaño de las partículas antes y después del recocido térmico, mostrando una distribución del tamaño de las partículas relativamente estrecha.

El mismo método de síntesis GD de doble pasivación también se ha extrapolado a la síntesis a escala gramo utilizando Ni/C y Co/C en lugar de Cu/C. Mientras que la GD de Cu/C pudo producirse eficazmente en agua ultrapura, el pH se ajustó con una concentración muy baja de KOH para la pasivación de Ni y Co debido a las diferencias en los diagramas de Pourbaix de cada metal sacrificial, respectivamente. Esto ha demostrado que el método GD de doble pasivación puede utilizarse para una gran variedad de sistemas, aunque siempre hay que tener en cuenta i) el diagrama de Pourbaix del metal de sacrificio soportado sobre el sustrato, que a su vez dicta el pH requerido, y ii) las diferencias en la formación, el crecimiento y las propiedades de su óxido.

Los Ejemplos 18-19 se refieren a una síntesis de un compuesto de nanopartículas de Pd y partículas de CuO soportadas en donde se utiliza gas CO e hidrógeno como gas de adsorción.

Las mediciones de difracción de rayos X (XRD) en polvo de todas las muestras se llevaron a cabo en el difractómetro PANalytical X'Pert PRO MPD con radiación Cu K α 1 ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) en el rango 2θ de 10° a 60° con el paso de $0,034^\circ$ cada 100 s utilizando el detector X'Celerator totalmente abierto o con el difractómetro Siemens D5000 con radiación Cu K α 1 ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) en el rango 2θ de 10° a 60° con el paso de $0,04^\circ$ cada 1 s. Las muestras se prepararon en un soporte de Si de fondo cero.

El análisis TEM se llevó a cabo en un microscopio electrónico de transmisión de barrido Jeol ARM 200 CF con corrección de Cs equipado con un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDX) SDD Jeol Centuria. La tensión operativa se fijó en 80 kV. Se tomaron imágenes de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF) con 68 y 180 mrad para los semiángulos interior y exterior. El ángulo de convergencia se fijó en 25 mrad.

Análisis de la distribución de tamaño de las partículas: Se utilizó el programa Image J, con el que se puede medir el tamaño de las partículas manualmente o mediante un algoritmo, en función de la distribución o de si las partículas se superponen o no. Si se superponen, se miden manualmente, después se agrupan los datos y se ordenan en forma de histograma en Microsoft Excel, y posteriormente se trazan en OriginLab.

Cuando se hace referencia a SA, MA y ECSA en la presente solicitud, los valores respectivos se determinan experimentalmente mediante mediciones con electrodos de disco giratorio de película fina (TF-RDE), como se describe en la parte general de la descripción. Una explicación detallada de la determinación experimental de SA, MA y ECSA se encuentra al menos en

- Mayrhofer et al., "Measurement of Oxygen Reduction Activities via Rotating Disc Electrode Method: From Pt Model Surfaces to Carbon-Supported High Surface Area Catalysts." *Electrochimica Acta* 2008, 53, 3181-3188; y por
- Schmidt et al., "Characterization of High-Surface Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuration" *J. Electrochem. Soc.* 1998, 145, 2354-2359.

Estos artículos definen un estándar en lo que se refiere a la determinación de la actividad catalítica de los electrocatalizadores para la ORR. La determinación de las actividades HOR también puede realizarse aplicando mediciones TF-RDE. Todas las mediciones de la SA, MA y ECSA que se dan en la presente solicitud se realizan de acuerdo con las normas descritas en dichos artículos. La descripción de los métodos de determinación de SA, MA y ECSA de dichos artículos se incorpora en la presente, por referencia.

PRUEBA: PASIVACIÓN DE PRECURSORES M

Pruebas que demuestran la formación *in situ* de una capa de óxido pasivante sobre precursor de metal M en partículas de soporte. Se realizaron pruebas con Cu y Co sobre partículas de soporte de carbono.

PRUEBA 1: PASIVACIÓN DE Cu/C CON PURGA DE CO.

Se suspendió 1 gramo de Cu/C (C: negro de carbono con una superficie BET de $250 \text{ m}^2/\text{g}$) con un 14,1 % en peso de Cu en 100 mL de agua ultrapura (Milli-Q - $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) en un matraz de fondo redondo de dos bocas. La suspensión se colocó en un baño de ultrasonidos (baño de ultrasonidos Iskra Sonis 4) durante 3 minutos (desgasificación). Después, la suspensión se purgó primero con Ar durante 45 minutos y luego se cambió a CO durante 75 minutos. Después, se filtró la suspensión. El compuesto Cu+CuO+Cu₂O/C obtenido se dejó secar a 50°C durante toda la noche.

PRUEBA 2: PASIVACIÓN DE Cu/C CON PURGA DE Ar.

Se suspendió 1 gramo de Cu/C (C: negro de carbono con una superficie BET de 250 m²/g) con un 14,1 % en peso de Cu en 100 mL de agua ultrapura en un matraz de fondo redondo de dos bocas. La suspensión se colocó en un baño de ultrasonidos (baño de ultrasonidos Iskra Sonis 4) durante 3 minutos (desgasificación). Después, la suspensión se purgó primero con Ar durante 120 minutos. Después, se filtró la suspensión. El compuesto Cu+CuO+Cu₂O/C obtenido se dejó secar a 50 °C durante toda la noche.

La FIG. 3a) muestra los espectros XRD del precursor de Cu/C tal como se preparó y tras ser suspendido en agua + purgado con CO (Prueba 1) y tras ser suspendido en agua + purgado sólo con Ar (Prueba 2). La formación de óxido de Cu se observa claramente en ambas pruebas; los picos de Cu metálico disminuyen mientras que los de las fases de óxido de Cu aumentan. Se observa que en realidad hay menos fase Cu y más fase óxido cuando se introdujo monóxido de carbono, lo que tiene sentido con los diagramas de Pourbaix. El pH se mantuvo constante, pero el potencial (de circuito abierto) se aumentó con (en contraste con un gas inerte, tal como Ar) un gas más oxidante, tal como CO, y las condiciones se desplazaron aún más hacia la región en la que se promueve la pasivación.

PRUEBA 3: PASIVACIÓN DE Co/C CON PURGA DE CO.

Se suspendió 1 gramo de Co/C (C: negro de carbono con una superficie BET de 250 m²/g) con un 14,1 % en peso de Co en 100 mL de agua ultrapura en un matraz de fondo redondo de dos bocas. La suspensión se colocó en un baño de ultrasonidos (baño de ultrasonidos Iskra Sonis 4) durante 3 minutos (desgasificación). Después, la suspensión se purgó primero con Ar durante 45 minutos y luego se cambió a CO durante 75 minutos. Después, se filtró la suspensión. El compuesto de Co+Co₃O₄/C obtenido se dejó secar a 50 °C durante la noche.

PRUEBA 4: PASIVACIÓN DE Co/C CON PURGA DE CO, AJUSTE DEL pH.

Se suspendió 1 gramo de Co/C (C: negro de carbono con una superficie BET de 250 m²/g) con 14,1 % en peso de Co en 100 mL de KOH 0,001 M (Merck) en un matraz de fondo redondo de dos bocas. La suspensión se colocó en un baño de ultrasonidos (baño de ultrasonidos Iskra Sonis 4) durante 3 minutos (desgasificación). Después, la suspensión se purgó primero con Ar durante 45 minutos y luego se cambió a CO durante 75 minutos. Después, la suspensión se filtró y se volvió a dispersar en agua ultrapura fresca. Tras 15 minutos de mezclado, la suspensión se filtró de nuevo y el proceso se repitió en total 3 veces para neutralizar el KOH. El compuesto de Co+Co₃O₄/C obtenido se dejó secar a 50 °C durante la noche.

La FIG. 3b) muestra los espectros XRD del precursor de Co/C tal como se preparó y tras ser suspendido en agua + purgado con CO (Prueba 3) y tras ser suspendido en KOH 0,001 M + purgado con CO (Prueba 4). La formación de óxido de Co se observa claramente en ambas pruebas; los picos de Co metálico disminuyen mientras que los de las fases de óxido de Co aumentan. Se observa además que se forma algo de óxido de Co en el agua, sin embargo, a un pH básico aumenta la formación de la fase de óxido de Co.

EJEMPLO 1:

Se suspendieron 1-6 gramos de Cu/C (C negro de carbono con una superficie BET de 250 m²/g) con un 25,5 % en peso de Cu en 100 mL (200 mL para el lote de 6 gramos) de agua ultrapura en un matraz de fondo redondo de dos bocas. La suspensión se colocó en un baño de ultrasonidos (baño de ultrasonidos Iskra Sonis 4) durante 3 minutos para desgasificación. Después, la suspensión se purgó con Ar durante 45 minutos. A continuación, se burbujeeó la suspensión con gas CO durante 15 minutos mientras se agitaba con un agitador magnético a 900 rpm para lograr la saturación. Tras 15 minutos de burbujeo con CO (g), se añadieron 11 mL de K₂PtCl₄ 0,1 M (Apollo Scientific) por gramo de Cu/C con una bomba de jeringa (WPI sp100i, flujo de 160 mL/h) de forma continua mientras se purgaba la mezcla de reacción con CO. Después de añadir todo el precursor de Pt a la mezcla de reacción, se filtró la suspensión y se volvió a dispersar en agua ultrapura fresca. Tras 15 minutos de mezclado, la suspensión se filtró de nuevo y el proceso se repitió 3 veces en total. Tras la última filtración, los electrocatalizadores de PtCu+CuO/C obtenidos se dejaron secar a 50 °C durante toda la noche. El polvo seco del electrocatalizador de PtCu+CuO/C sintetizado en presencia de CO se colocó en un crisol de Al₂O₃. El crisol se colocó en un tubo de cuarzo que se selló y se purgó con Ar durante 2 horas. Después de 2 horas (cuando la atmósfera del tubo de cuarzo estaba libre de oxígeno), se elevó la temperatura a 800 °C con una rampa de 10 K/min mientras se purgaba continuamente con Ar durante todo el proceso de recocido térmico. Después de 1 hora a 800 °C, la temperatura se enfrió hasta la temperatura ambiente con una rampa de 10 K/min y se recogió el electrocatalizador PtCu₃/C con 20 % en peso de Pt y 18,8 % en peso de Cu.

EJEMPLO 2:

Se suspendieron 2 gramos de Cu/C (C: negro de carbono con una superficie BET de 250 m²/g) con un 9,3 % en peso de Cu en 250 mL de agua ultrapura en un matraz de fondo redondo de dos bocas. La suspensión se colocó en un baño de ultrasonidos (baño de ultrasonidos Iskra Sonis 4) durante 3 minutos (desgasificación). Después, la

suspensión se purgó con CO durante 15 minutos mientras se agitaba con un agitador magnético a 900 rpm para lograr la saturación. Tras 15 minutos de burbujeo con CO, se añadieron 3,3 mL de K₂PtCl₄ 0,1 M (Apollo Scientific) por gramo de Cu/C con una bomba de jeringa (WPI sp100i, flujo de 160 mL/h) de forma continua mientras se purgaba la mezcla de reacción con CO. El resto de la síntesis fue igual que en el caso del Ejemplo 1. Al final se recolectó el electrocatalizador PtCu₃/C con un 6,1 % en peso de Pt y un 8,6 % en peso de Cu.

EJEMPLO 3:

Se suspendieron 2 gramos de Cu/C (C: negro de carbono con una superficie BET de 250 m²/g) con un 9,3 % en peso de Cu en 100 mL de agua ultrapura en un matraz de fondo redondo de dos bocas. La suspensión se colocó en un baño de ultrasonidos (baño de ultrasonidos Iskra Sonis 4) durante 3 minutos (desgasificación). Después, la suspensión se purgó con Ar durante 15 minutos mientras se agitaba con un agitador magnético a 900 rpm para lograr la saturación. Tras 15 minutos de burbujeo con Ar, se añadieron 3,3 mL de K₂PtCl₄ 0,1 M (Apollo Scientific) por gramo de Cu/C con una bomba de jeringa (WPI sp100i, flujo de 160 mL/h) de forma continua mientras se purgaba la mezcla de reacción con Ar. El resto de la síntesis fue igual que en el caso del Ejemplo 1.

EJEMPLO 4:

Se suspendió 1 gramo de Cu/C (C: negro de carbono con una superficie BET de 250 m²/g) con un 14,1 % en peso de Cu en 100 mL de agua ultrapura en un matraz de fondo redondo de dos bocas. La suspensión se colocó en un baño de ultrasonidos (baño de ultrasonidos Iskra Sonis 4) durante 3 minutos (desgasificación). Después, la suspensión se purgó con CO durante 15 minutos mientras se agitaba con un agitador magnético a 900 rpm para lograr la saturación. Tras 15 minutos de burbujeo con CO, se añadieron 5 mL de K₂PtCl₄ 0,1 M (Apollo Scientific) con una bomba de jeringa (WPI sp100i, flujo de 160 mL/h) de forma continua mientras se purgaba la mezcla de reacción con CO. Todo lo demás fue igual que en el Ejemplo 1. Al final se recolectó el electrocatalizador PtCu₃/C con un 11,6 % en peso de Pt y un 11,7 % en peso de Cu.

EJEMPLO 5:

Se suspendió 1 gramo de Cu/C (C: negro de carbono con una superficie BET de 250 m²/g) con un 14,1 % en peso de Cu en 100 mL de agua ultrapura en un matraz de fondo redondo de dos bocas. La suspensión se colocó en un baño de ultrasonidos (baño de ultrasonidos Iskra Sonis 4) durante 3 minutos (desgasificación). Después, la suspensión se purgó con CO durante 15 minutos mientras se agitaba con un agitador magnético a 900 rpm para lograr la saturación. Tras 15 minutos de burbujeo con CO, se añadieron 10 mL de K₂PtCl₄ 0,1 M con una bomba de jeringa (WPI sp100i, flujo de 160 mL/h) de forma continua mientras se purgaba la mezcla de reacción con CO. Todo lo demás fue igual que en el Ejemplo 1. Al final se recolectó el electrocatalizador PtCu/C con un 19,5 % en peso de Pt y un 7,3 % en peso de Cu.

EJEMPLO 6:

Se suspendió 1 gramo de Cu/C (C: negro de carbono con una superficie BET de 250 m²/g) con un 14,1 % en peso de Cu en 100 mL de agua ultrapura en un matraz de fondo redondo de dos bocas. La suspensión se colocó en un baño de ultrasonidos (baño de ultrasonidos Iskra Sonis 4) durante 3 minutos (desgasificación). Después, la suspensión se purgó con CO durante 15 minutos mientras se agitaba con un agitador magnético a 900 rpm para lograr la saturación. Tras 15 minutos de burbujeo con CO, se añadieron 12,5 mL de K₂PtCl₄ 0,1 M con una bomba de jeringa (WPI sp100i, flujo de 160 mL/h) de forma continua mientras se purgaba la mezcla de reacción con CO. Todo lo demás fue igual que en el Ejemplo 1. Al final se recolectó el electrocatalizador PtCu/C con 24 % en peso de Pt y 5,5 % en peso de Cu.

EJEMPLO 7:

Se suspendió 1 gramo de Cu/C (C: negro de carbono con una superficie BET de 250 m²/g) con un 14,1 % en peso de Cu en 100 mL de agua ultrapura en un matraz de fondo redondo de dos bocas. La suspensión se colocó en un baño de ultrasonidos (baño de ultrasonidos Iskra Sonis 4) durante 3 minutos (desgasificación). Después, la suspensión se purgó con CO durante 15 minutos mientras se agitaba con un agitador magnético a 900 rpm para lograr la saturación. Tras 15 minutos de burbujeo con CO, se añadieron 15 mL de K₂PtCl₄ 0,1 M (Apollo Scientific) con una bomba de jeringa (WPI sp100i, flujo de 160 mL/h) de forma continua mientras se purgaba la mezcla de reacción con CO. Todo lo demás fue igual que en el Ejemplo 1. Al final se recolectó el electrocatalizador PtCu/C con un 26 % en peso de Pt y un 4,1 % en peso de Cu.

EJEMPLO 8:

Se suspendieron 1-3 gramos de Cu/C (C: negro de carbono con una superficie BET de 250 m²/g) con un 33 % en peso de Cu en 100 mL de agua ultrapura en un matraz de fondo redondo de dos bocas. La suspensión se colocó en un baño de ultrasonidos (baño de ultrasonidos Iskra Sonis 4) durante 3 minutos (desgasificación). Después, la suspensión se purgó con CO durante 15 minutos mientras se agitaba con un agitador magnético a 900 rpm para

lograr la saturación. Tras 15 minutos de burbujeo con CO, se añadieron 15 mL de K₂PtCl₄ 0,1 M (Apollo Scientific) por gramo de Cu/C con una bomba de jeringa (WPI sp100i, flujo de 160 mL/h) de forma continua mientras se purgaba la mezcla de reacción con CO. Todo lo demás fue igual que en el Ejemplo 1. Al final se recolectó el electrocatalizador PtCu₃/C con un 26,8 % en peso de Pt y un 25,2 % en peso de Cu.

EJEMPLO 9:

Se suspendieron 1-6 gramos de Cu/C (C negro de carbono con una superficie BET de 800 m²/g) con un 33 % en peso de Cu en 100 mL (200 mL para el lote de 6 gramos) de agua ultrapura en un matraz de fondo redondo de dos bocas. La suspensión se colocó en un baño de ultrasonidos (baño de ultrasonidos Iskra Sonis 4) durante 3 minutos (desgasificación). Después, la suspensión se purgó con CO durante 15 minutos mientras se agitaba con un agitador magnético a 900 rpm para lograr la saturación. Tras 15 minutos de burbujeo con CO, se añadieron 15 mL (por gramo de Cu/C) de K₂PtCl₄ 0,1 M (Apollo Scientific) con una bomba de jeringa (WPI sp100i, flujo de 160 mL/h) de forma continua mientras se purgaba la mezcla de reacción con CO. Todo lo demás fue igual que en el Ejemplo 1. Al final se recolectó el electrocatalizador PtCu₃/C con un 26,4 % en peso de Pt y un 25,9 % en peso de Cu.

EJEMPLO 10:

Se suspendieron 1-3 gramos de Cu/C (C: negro de carbono con una superficie BET de 1000 m²/g) con un 33 % en peso de Cu en 100 mL de agua ultrapura en un matraz de fondo redondo de dos bocas. La suspensión se colocó en un baño de ultrasonidos (baño de ultrasonidos Iskra Sonis 4) durante 3 minutos (desgasificación). Después, la suspensión se purgó con CO durante 15 minutos mientras se agitaba con un agitador magnético a 900 rpm para lograr la saturación. Tras 15 minutos de burbujeo con CO, se añadieron 15 mL (por gramo de Cu/C) de K₂PtCl₄ 0,1 M (Apollo Scientific) con una bomba de jeringa (WPI sp100i, flujo de 160 mL/h) de forma continua mientras se purgaba la mezcla de reacción con CO. Todo lo demás fue igual que en el Ejemplo 1. Al final se recolectó el electrocatalizador PtCu₃/C con un 25,5 % en peso de Pt y un 26 % en peso de Cu.

EJEMPLO 11:

Se suspendió 1 gramo de Cu/C (C: negro de carbono con una superficie BET de 1400 m²/g) con un 33 % en peso de Cu en 100 mL de agua ultrapura en un matraz de fondo redondo de dos bocas. La suspensión se colocó en un baño de ultrasonidos (baño de ultrasonidos Iskra Sonis 4) durante 3 minutos (desgasificación). Después, la suspensión se purgó con CO durante 15 minutos mientras se agitaba con un agitador magnético a 900 rpm para lograr la saturación. Tras 15 minutos de burbujeo con CO, se añadieron 15 mL de K₂PtCl₄ 0,1 M (Apollo Scientific) con una bomba de jeringa (WPI sp100i, flujo de 160 mL/h) de forma continua mientras se purgaba la mezcla de reacción con CO. Todo lo demás fue igual que en el Ejemplo 1. Al final se recolectó el electrocatalizador PtCu₃/C con un 26 % en peso de Pt y un 25,6 % en peso de Cu.

Tabla 1: Evaluación TF-RDE de cuatro electrocatalizadores de PtCu₃/C soportados sobre el mismo tipo de soporte de carbono (negro de carbono con una superficie BET de 250 m²/g) pero variando la carga metálica (Pt+Cu) tras 200 ciclos de EA *in situ* (0,05 - 1,2 V frente a RHE, 300 mV/s).

Muestra	Tipo de carbono	B.E.T. de carbono [m ² /g]	me-cat en RDE [μg]	Pt [% en peso]	Cu [% en peso]	Área de extracción de CO [cm ²]	ECSA _{CO} [m ² /g _{Pt}]	SA a 0,9 V [mA/cm ²]	MA a 0,9 V [A/mg _{Pt}]
PtCu ₃ /C-CO (Ejemplo 2)	Vulcan XC-72	250	20	6,1	8,6	1,13	93,1	2,7	2,5
PtCu ₃ /C (Ejemplo 4)	Vulcan XC-72	250	20	11,6	11,7	1,3	56,2	2,7	1,51
PtCu ₃ /C (Ejemplo 1)	Vulcan XC-72	250	20	20	18,8	1,98	49,6	2,4	1,22
PtCu ₃ /C (Ejemplo 8)	Vulcan XC-72	250	20	26,8	25,2	2,32	43,4	2,2	0,95

Tabla 2: Evaluación TF-RDE de cuatro electrocatalizadores de PtCu₃/C soportados sobre el mismo tipo de soporte de carbono (negro de carbono con una superficie BET de 250 m²/g) pero variando la composición química Pt:Cu tras 200 ciclos de EA *in situ* (0,05 - 1,2 V frente a RHE, 300 mV/s).

Muestra	Tipo de carbono	B.E.T. de carbono [m ² /g]	me-cat en RDE [μg]	Pt [% en peso]	Cu [% en peso]	Área de extracción de CO [cm ²]	ECSA _{CO} [m ² /g _{Pt}]	SA a 0,9 V [mA/cm ²]	MA a 0,9 V [A/mg _{Pt}]
PtCu ₃ /C (Ejemplo)	Vulcan XC-72	250	20	11,6	11,7	1,3	56,2	2,7	1,51

Muestra	Tipo de carbono	B.E.T. de carbono [m ² /g]	m _{e-cat} en RDE [μg]	Pt [% en peso]	Cu [% en peso]	Área de extracción de CO [cm ²]	ECSAco [m ² /g _{Pt}]	SA a 0,9 V [mA/cm ²]	MA a 0,9 V [A/mg _{Pt}]
4)									
PtCu/C (Ejemplo 5)	Vulcan XC-72	250	20	19,5	7,3	1,87	47,9	1,1	0,54
PtCu/C (Ejemplo 6)	Vulcan XC-72	250	20	24	5,5	1,71	35,6	1	0,36
PtCu/C (Ejemplo 7)	Vulcan XC-72	250	20	26	4,1	1,77	34	0,8	0,27

Tabla 3: Evaluación TF-RDE de cuatro electrocatalizadores de PtCu₃/C soportados sobre diferentes tipos de soportes de carbono disponibles en el mercado tras 200 ciclos de EA *in situ* (0,05 - 1,2 V frente a RHE, 300 mV/s).

Muestra	Tipo de carbono	B.E.T. de carbono [m ² /g]	m _{e-cat} en RDE [μg]	Pt [% en peso]	Cu [% en peso]	Área de extracción de CO [cm ²]	ECSAco [m ² /g _{Pt}]	SA a 0,9 V [mA/cm ²]	MA a 0,9 V [A/mg _{Pt}]
PtCu ₃ /C (Ejemplo 8)	Vulcan XC-72	250	20	26,8	25,2	2,32	43,4	2,2	0,95
PtCu ₃ /C (Ejemplo 9)	Ketjen Negro EC300J	800	20	26,4	25,9	2,35	48,6	2,9	1,23
PtCu ₃ /C (Ejemplo 10)	Printex® XE2	1000	20	25,5	26	3,27	64	2,5	1,61
PtCu ₃ /C (Ejemplo 11)	Ketjen Negro EC600J	1400	20	26	25,6	2,59	62	2,5	1,58

5

La FIG. 4 muestra los espectros XRD de los productos con variación de la carga metálica total (Pt+Cu) utilizando precursores Cu/C con diferentes cargas de Cu sobre el mismo soporte de carbono (Ejemplos 1, 2, 4 y 8). Este conjunto de análogos (ref. Tabla 1) y FIG. 5 muestra los CV de despojamiento de CO, las curvas de polarización ORR, así como los gráficos de Tafel calculados de los electrocatalizadores de PtCu₃/C (Ejemplos 1, 2, 4 y 8) tras EA *in situ*. Mientras que la ECSAco (superficie de platino normalizada por la masa de platino) y, por lo tanto, también la MA disminuyen con el aumento de la carga metálica total (Pt+Cu), la superficie correspondiente al área de extracción de CO (superficie de platino por masa del catalizador) aumenta en realidad. Además, este conjunto de análogos muestra la flexibilidad en el diseño de diferentes cargas metálicas totales (Pt+M), lo que es muy importante para la aplicación en una PEMFC, en donde se necesitan altas cargas metálicas, y al mismo tiempo tener un ECSAco mínimo superior a 40 m²/g_{Pt}. Los cuatro electrocatalizadores también superan ampliamente a los electrocatalizadores de Pt/C de última generación en términos de SA y MA.

La FIG. 6 muestra los espectros XRD de productos con variación en la composición química del PtCu en los que se añadió una cantidad diferente de precursor K₂PtCl₄ a la carga fija de Cu en el precursor Cu/C (Ejemplos 4-7). Como referencia, se analizó un electrocatalizador comercial de Pt-Cu/C (PK Catalyst), que mostraba un patrón de XRD muy similar al del electrocatalizador de PtCu/C del Ejemplo 5. Este conjunto de análogos demuestra que el método GD de "doble pasivación" no está limitado por la estructura cristalina del PtM₃, sino por la cantidad de metal de sacrificio (M). La FIG. 7 muestra los CV de despojamiento de CO, las curvas de polarización ORR, así como los gráficos de Tafel calculados de los electrocatalizadores de Pt-Cu/C (Ejemplos 4-7) tras EA *in situ*. Los resultados muestran muy bien que una composición química más rica en Pt (ref. Tabla 2 y FIG. 7) presenta una menor SA a 0,9 V frente a RHE para ORR en el orden del Ejemplo 4 > Ejemplo 5 > Ejemplo 6 > Ejemplo 7. No obstante, todos los electrocatalizadores Pt-Cu/C presentados presentan una SA potenciada en contraste con los electrocatalizadores Pt/C de última generación. Todos los electrocatalizadores Pt-Cu/C presentan también un ECSAco suficiente (superior a 40 m²/g_{Pt}) y, por lo tanto, superan también a los electrocatalizadores Pt/C de última generación en términos de MA.

30

La FIG. 8 muestra los espectros XRD de productos con una carga metálica total (Pt+Cu) y una composición química de PtCu similares, pero con variaciones en el soporte de carbono, ya que en los ejemplos se utilizaron soportes de carbono con BET entre 250 y 1400 m²/g (Ejemplos 8-11). Este conjunto de análogos (ref. Tabla 3) en la FIG. 9 muestra los CV de despojamiento de CO, las curvas de polarización ORR, así como los gráficos de Tafel calculados de los correspondientes electrocatalizadores de PtCu₃/C (Ejemplos 8-11) tras EA *in situ*. Se observó una tendencia creciente de la ECSAco y del área de desprendimiento de CO con una mayor área BET del soporte de carbono. Por lo tanto, de acuerdo con los ejemplos, un mayor soporte de carbono BET dio lugar a una mejor dispersión de las nanopartículas de aleación de metales nobles de la carga metálica total similar (Pt+Cu) (Ejemplos 8-11). Esta es una buena estrategia de cómo aumentar el área de extracción de ECSAco y CO sin sacrificar la carga metálica total (Pt+Cu) como en el caso de los Ejemplos 1, 2, 4 y 8. Los cuatro electrocatalizadores también superan ampliamente a los electrocatalizadores de Pt/C de última generación en términos de SA y MA.

Aunque la reacción GD espontánea tuvo lugar independientemente de la presencia o ausencia de CO en el momento de la adición del precursor Pt-sal, hubo una profunda diferencia en el compuesto PtCu+CuO/C obtenido (FIG. 10), ref. Ejemplo 3. Como se desprende de la superposición de picos en la FIG. 10a, realizar la reacción en presencia de CO no tiene ningún efecto sobre la fase CuO obtenida (35,7° (-111) y 38,9° (111) 2 θ). Por otro lado, existe una diferencia sutil pero significativa en los picos más intensos correspondientes a la fase PtCu (41,2° (111) y 47,9° (200) 2 θ). La diferencia obtenida es consecuencia directa de una fuerte interacción Pt-CO, en donde el CO actúa como un agente de protección con caperuza muy eficaz, impidiendo la aglomeración y el crecimiento excesivos de las nanopartículas formadas al pasivar la superficie de Pt. Tras el posterior recocido térmico de ambos análogos (FIG. 10b), la diferencia en los espectros XRD obtenidos para la fase PtCu₃ (24,1° (100), 34,3° (110), 42,4° (111) y 49,3° (200) 2 θ) de ambos análogos se hace aún más expresa, lo que indica un tamaño de cristalito mucho menor en el caso del PtCu₃/C-CO. Para confirmar aún más las diferencias observadas en los espectros de XRD de la FIG. 10a) y b), se realizó un análisis TEM *ex situ* adicional (FIG. 10c-f). Antes del recocido térmico (FIG. 10c) en el caso del análogo PtCu+CuO/C, se observan grandes aglomerados compuestos por pequeños nanocristalitos de PtCu. Los nanocristalitos de PtCu observados, pequeños pero aglomerados, concuerdan con los espectros de XRD, en donde los picos correspondientes a la fase PtCu siguen siendo bastante amplios. Por el contrario, en el caso del análogo PtCu+CuO/C-CO (FIG. 10d), observamos en cambio una dispersión casi perfecta de las nanopartículas de PtCu. Tras el posterior recocido térmico, los nanocristalitos de PtCu poco dispersos y aglomerados se sinterizan en grandes partículas esféricas (FIG. 10e). Por el contrario, las partículas de PtCu óptimamente dispersas permanecieron pequeñas y bien dispersas también después del tratamiento térmico (FIG. 10f). Esta comparación revela el papel crucial de la calidad de la dispersión inicial (ausencia de aglomeración severa) en la prevención del crecimiento excesivo de partículas durante el tratamiento térmico, incluso a temperaturas tan altas como 800 °C. Dicha calidad de dispersión inicial sólo es intrínsecamente posible en el caso de la doble pasivación (con dos de las tres vías para electrones bloqueadas), mientras que, como se muestra en este ejemplo, la ausencia de una segunda pasivación da lugar a una aglomeración severa (con sólo una de las tres vías para electrones bloqueada). La diferencia en la superficie de Pt puede evaluarse aún más mediante experimentos de "extracción de CO" en HClO₄ 0,1 M comparando los análogos PtCu₃/C (Ejemplo 3) y PtCu₃/C-CO (Ejemplo 2). La ECSAco basada en los experimentos de "extracción de CO" se midió tras 200 ciclos de activación cíclica electroquímica (0,05 - 1,2 V frente a RHE, 300 mV/s, FIG. 10 g) y h). Los análogos de PtCu₃/C-CO funcionan significativamente mejor que el análogo sintetizado sin gas CO al tener más del doble de ECSAco.

EJEMPLO 12:

Se suspendió 1 gramo de Ni/C (C: negro de carbono con una superficie BET de 250 m²/g) con 14,1 % en peso de Ni en 100 mL de KOH 0,0001 M (Merck) en un matraz de fondo redondo de dos bocas. La suspensión se colocó en un baño de ultrasonidos (baño de ultrasonidos Iskra Sonis 4) durante 3 minutos (desgasificación). Después, la suspensión se purgó con CO durante 15 minutos mientras se agitaba con un agitador magnético a 900 rpm para lograr la saturación. Tras 15 minutos de burbujeo con CO, se añadieron 5 mL de K₂PtCl₄ 0,1 M (Apollo Scientific) con una bomba de jeringa (WPI sp100i, flujo de 160 mL/h) de forma continua mientras se purgaba la mezcla de reacción con CO. Todo lo demás fue igual que en el Ejemplo 1. Al final se recolectó el electrocatalizador de PtNi₃/C.

EJEMPLO 13:

Se suspendió 1 gramo de Ni/C (C: negro de carbono con una superficie BET de 250 m²/g) con 14,1 % en peso de Ni en 100 mL de KOH 0,0001 M (Merck) en un matraz de fondo redondo de dos bocas. La suspensión se colocó en un baño de ultrasonidos (baño de ultrasonidos Iskra Sonis 4) durante 3 minutos (desgasificación). Después, la suspensión se purgó con Ar durante 15 minutos mientras se agitaba con un agitador magnético a 900 rpm para lograr la saturación. Tras 15 minutos de burbujeo con Ar, se añadieron 5 mL de K₂PtCl₄ 0,1 M (Apollo Scientific) con una bomba de jeringa (WPI sp100i, flujo de 160 mL/h) de forma continua mientras se purgaba la mezcla de reacción con Ar. Todo lo demás fue igual que en el Ejemplo 1. Al final se recolectó el electrocatalizador de Pt₃Ni+PtNi₃+Ni/C.

EJEMPLO 14:

Se suspendió 1 gramo de Co/C (C: negro de carbono con una superficie BET de 250 m²/g) con 14,1 % en peso de Co en 100 mL de KOH 0,001 M (Merck) en un matraz de fondo redondo de dos bocas. La suspensión se colocó en un baño de ultrasonidos (baño de ultrasonidos Iskra Sonis 4) durante 3 minutos (desgasificación). Después, la suspensión se purgó con CO durante 15 minutos mientras se agitaba con un agitador magnético a 900 rpm para lograr la saturación. Tras 15 minutos de burbujeo con CO, se añadieron 5 mL de K₂PtCl₄ 0,1 M (Apollo Scientific) con una bomba de jeringa (WPI sp100i, flujo de 160 mL/h) de forma continua mientras se purgaba la mezcla de reacción con CO. Todo lo demás fue igual que en el Ejemplo 1. Al final se recolectó el electrocatalizador de PtCo₃/C.

EJEMPLO 15:

Se suspendió 1 gramo de Co/C (C: negro de carbono con una superficie BET de 250 m²/g) con 14,1 % en peso de Co en 100 mL de KOH 0,001 M (Merck) en un matraz de fondo redondo de dos bocas. La suspensión se colocó en un baño de ultrasonidos (baño de ultrasonidos Iskra Sonis 4) durante 3 minutos (desgasificación). Después, la suspensión se purgó con Ar durante 15 minutos mientras se agitaba con un agitador magnético a 900 rpm para lograr la saturación. Tras 15 minutos de burbujeo con Ar, se añadieron 5 mL de K₂PtCl₄ 0,1 M (Apollo Scientific) con una bomba de jeringa (WPI sp100i, flujo de 160 mL/h) de forma continua mientras se purgaba la mezcla de reacción con Ar. Todo lo demás fue igual que en el Ejemplo 1. Al final se recolectó el electrocatalizador de Pt₃Co+PtCo₃+Co/C.

La FIG. 11a) y b) muestra el patrón XRD del método de síntesis GD de doble pasivación utilizando un precursor Ni/C en un sistema Pt-Ni (Ejemplos 12 y 13). De forma similar al sistema Pt-Cu explicado anteriormente, la reacción GD tuvo lugar independientemente de la presencia o ausencia de CO en el momento de la adición del precursor Pt-sal, y se produjo una profunda diferencia en el compuesto Pt+Ni/C obtenido. Como se observa en la FIG. 11a) los picos más intensos de la fase Pt (39,8° (111) y 46,2° (200) 2θ) se ensanchan con GD en presencia de CO, lo que indica nanocristalitos más pequeños. Al igual que en el caso del sistema Pt-Cu, no hubo diferencias notables en los picos más intensos de la fase del metal menos noble (Ni) (44,3° (111) y 51,7° (200) 2θ). Además, tras el recocido térmico (FIG. 11b) sólo la fase PtNi₃ (42,4° (111) y 49,3° (200) 2θ) está presente en la muestra con CO, mientras que la muestra sin CO aparte de la fase cristalina PtNi₃ (42,4° (111) y 49,3° (200) 2θ) sigue mostrando también presencia de las fases cristalinas Pt₃Ni (40,4° (111) y 51,7° (200) 2θ) y Ni (44,3° (111) y 46,8° (200) 2θ). La falta de homogeneidad de las fases cristalinas en el caso de la muestra sintetizada sin presencia de CO durante el paso de síntesis de GD es muy probablemente consecuencia de una peor dispersión de las nanopartículas de Pt debido a la ausencia del gas CO de protección con caperuza.

La FIG. 11c) y d) muestra el patrón XRD del método de síntesis GD de doble pasivación utilizando precursor Co/C en un sistema Pt-Co (Ejemplos 14 y 15). De forma similar al sistema Pt-Cu explicado anteriormente, la reacción GD tuvo lugar independientemente de la presencia o ausencia de CO en el momento de la adición del precursor Pt-sal, y se produjo una profunda diferencia en el compuesto Pt+Co₃O₄/C obtenido. Como se observa en la FIG. 11c) los picos de la fase Pt (40,0° (111) y 46,5° (200) 2θ) se ensanchan con GD en presencia de CO, lo que indica nanocristalitos más pequeños. Como en el caso del sistema Pt-Cu, no se observaron diferencias notables en los picos más intensos de la fase del metal menos noble (Co₃O₄) (19° (111), 31,3° (220), 36,8° (311), 44,8° (400) y 55,6° (422) 2θ). Además, tras el recocido térmico (FIG. 11d) sólo está presente la fase cristalina PtCo₃ (42,6° (111) y 49,6° (200) 2θ) en la muestra con CO, mientras que la muestra sin CO mostró fases cristalinas tanto Pt₃Co (24,1 (100), 33,3 (110), 41,0° (111) y 49,6° (200) 2θ) como PtCo₃ (42,2° (111) y 49,1° (200) 2θ) junto con algunos restos de fase cristalina Co (44,2° (111) y 51,5° (200) 2θ). La falta de homogeneidad de las fases cristalinas en el caso de la muestra sintetizada sin presencia de CO durante el paso de síntesis de GD es muy probablemente consecuencia de una peor dispersión de las nanopartículas de Pt debido a la ausencia del gas CO de protección con caperuza.

Se ha demostrado que el método GD de doble pasivación, de acuerdo con la presente invención, proporciona una gran flexibilidad en el diseño del producto final. El método permite variar la composición química metal noble:M, la carga metálica total de M en el soporte de carbono, así como la variación del propio soporte de carbono. Además, se ha demostrado que el presente método GD de doble pasivación proporciona nanopartículas bien dispersas en el soporte de carbono, lo que da lugar a altas actividades másicas cuando se utilizan como materiales electrocatalizadores. Especialmente, se ha demostrado que un catalizador de nanopartículas de aleación de platino con soporte de carbono, producido de acuerdo con la presente invención, tiene unas actividades específicas (SA) y actividades másicas (MA) muy elevadas para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) debido al pequeño tamaño de las partículas y a la aleación de platino con M.

EJEMPLO 16:

El compuesto de CuO+Cu sobre óxido de grafeno reducido se sintetizó en dos pasos. En el primer paso, se produjo óxido de grafeno a partir de grafito (TIMREX KS44) utilizando un método Hummers modificado ("Síntesis mejorada de óxido de grafeno", Marcanto, D.C. et al, ACS Nano 2010, 4, 8, 4806-4814). En el segundo paso, se bombeó una suspensión de óxido de grafeno así sintetizado, acetato de cobre(II) monohidratado (Merck) y agua Milli-Q a través de un reactor de combustión por impulsos/termoacústico, en donde el acetato de cobre(II) monohidratado, así como el óxido de grafeno, se redujeron térmicamente en una atmósfera de acetileno inerte. Se obtuvo un

compuesto negro de $\text{CuO}+\text{Cu}$ sobre óxido de grafeno reducido. Para el método de doble pasivación, se suspendieron 200 mg del compuesto de $\text{CuO}+\text{Cu}$ sobre óxido de grafeno reducido con un 38 % en peso de Cu en 20 mL de agua ultrapura en un matraz de fondo redondo de dos bocas. La suspensión se colocó en un baño de ultrasonidos (baño de ultrasonidos Iskra Sonis 4) durante 3 minutos (desgasificación). Después, la suspensión se purgó con CO durante 15 minutos mientras se agitaba con un agitador magnético a 900 rpm para lograr la saturación. Tras 15 minutos de burbujeo con CO , se añadieron 1,5 mL (por cada 100 miligramos de $\text{CuO}+\text{Cu}$ sobre óxido de grafeno reducido) de K_2PtCl_4 0,1 M (Apollo Scientific) con una bomba de jeringa (WPI sp100i, flujo de 160 mL/h) de forma continua mientras se purgaba la mezcla de reacción con CO . Todo lo demás fue igual que en el Ejemplo 1. Tras el recocido térmico, se recolectó al extremo el $\text{PtCu}+\text{PtCuS}$ sobre el electrocatalizador de óxido de grafeno reducido.

La FIG. 12a) muestra el patrón de XRD del compuesto de $\text{CuO}+\text{Cu}$ sobre óxido de grafeno reducido preparado con un reactor termoacústico (Ejemplo 16). De forma similar a los sistemas Pt-Cu sobre negros de carbono explicados anteriormente, la reacción GD tuvo lugar a través del mismo mecanismo de doble pasivación. La FIG. 12b) muestra el patrón de XRD del compuesto de $\text{PtCu}+\text{CuO}$ (tal como se sintetizó) sobre el óxido de grafeno reducido tras la síntesis mediante la doble pasivación GD (Ejemplo 16). Como se observa en la FIG. 12b), al igual que en la síntesis sobre negros de carbono, aparecen picos de fase PtCu anchos ($41,2^\circ$ (111) y $47,9^\circ$ (200) 2θ) además de los picos de fase CuO más agudos $35,7^\circ$ (-111) y $38,9^\circ$ (111) 2θ . Tras el posterior recocido térmico debido a la relación entre el Pt y el Cu, son visibles tanto la fase PtCu ($24,1^\circ$ (100), $34,3^\circ$ (110), $42,4^\circ$ (111) y $49,3^\circ$ (200) 2θ) como la fase R-3m ($20,4^\circ$ (021), $39,2^\circ$ (205), 41° (006) y $47,9^\circ$ (404) 2θ). La anchura de los picos principales del patrón de DRX indica un tamaño de cristalito pequeño (Ejemplo 16). Se ha demostrado que el método GD de doble pasivación, de acuerdo con la presente invención, proporciona una gran flexibilidad en la selección del material de soporte en el uso de compuestos a base de óxido de grafeno reducido. Además, de acuerdo con el Ejemplo 16, la presente invención también muestra la posibilidad de utilizar precursores de M/S pasivados parcialmente *ex situ*.

EJEMPLO 17:

Para obtener Cu metálico sobre sustrato TiO_xN_y , se utilizó el siguiente procedimiento. En el primer paso, el TiO_xN_y se preparó mediante recocido térmico de TiO_2 (Degussa P25) en flujo de NH_3 ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) a 730°C durante 12 h (tanto la tasa de calentamiento como la de enfriamiento fueron de 5°C min^{-1}). En el segundo paso, se disolvieron 180 mg de CuBr_2 en 0,4 mL de agua Milli-Q. A continuación, se añadieron 200 mg de sustrato de TiO_xN_y obtenido en el primer paso a la disolución de CuBr_2 . A continuación, la mezcla se secó a 50°C durante 30 minutos. A continuación, el polvo de TiO_xN_y impregnado de CuBr_2 seco se recoció térmicamente una vez más en el flujo de NH_3 ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) a 730°C (5 horas, tasa de calentamiento 2°C min^{-1} , tasa de enfriamiento 3°C min^{-1}). En el último paso, se utilizó la doble pasivación con GD para depositar Pt sobre el sustrato TiO_xN_y . Para el paso de doble pasivación GD, se suspendieron 75 mg del Cu sobre TiO_xN_y (~20 % en peso de Cu) en 20 mL de agua ultrapura en un matraz de fondo redondo de dos bocas. La suspensión se colocó en un baño de ultrasonidos (baño de ultrasonidos Iskra Sonis 4) durante 3 minutos (desgasificación). Después, la suspensión se purgó con un gas CO durante 15 minutos mientras se agitaba con un agitador magnético a 900 rpm para lograr la saturación. Tras 15 minutos de burbujeo con gas CO , se añadieron 0,688 mL de K_2PtCl_4 0,1 M (Apollo Scientific) con una bomba de jeringa (WPI sp100i, flujo de 160 mL/h) de forma continua mientras se purgaba la mezcla de reacción con gas CO . Después de añadir todo el precursor de Pt a la mezcla de reacción, se filtró la suspensión y se volvió a dispersar en agua ultrapura fresca. Tras 15 minutos de mezclado, la suspensión se filtró de nuevo y el proceso se repitió 3 veces en total. Tras la última filtración, el compuesto de $\text{PtCu}+\text{CuO}/\text{TiO}_x\text{N}_y$ obtenido se dejó secar a 50°C durante toda la noche.

La FIG. 13 muestra los patrones XRD de 1) el soporte TiO_xN_y propio (ejemplo 17), 2) el compuesto $\text{Cu}+\text{TiO}_x\text{N}_y$ (Ejemplo 17) antes de la síntesis mediante el método GD de doble pasivación, así como 3) el compuesto $\text{PtCu}+\text{CuO}/\text{TiO}_x\text{N}_y$ (Ejemplo 17) después de la síntesis mediante el método GD de doble pasivación. De forma similar a los sistemas Pt-Cu sobre negros de carbono explicados anteriormente, la reacción GD tuvo lugar a través del mismo mecanismo de doble pasivación. Como se observa en la FIG. 13, de forma similar a la síntesis sobre negros de humo, tras la síntesis mediante el método GD de doble pasivación. Desaparece la fase Cu Fm-3m pura ($43,3^\circ$ (111) y $50,4^\circ$ (200) 2θ) y aparecen picos amplios de la fase PtCu ($41,2^\circ$ (111) y $47,9^\circ$ (200) 2θ) y de la fase CuO ($35,7^\circ$ (-111) y $38,9^\circ$ (111) 2θ). La fase cristalina TiO_xN_y (37° (111) y 43° (200) 2θ) permanece intacta durante toda la síntesis (Ejemplo 17).

Se ha demostrado que el método GD de doble pasivación, de acuerdo con la presente invención, proporciona una gran flexibilidad en la selección del material de soporte en el uso de cerámicas conductoras (TiO_xN_y).

EJEMPLO 18:

Se sintetizó en un solo paso un compuesto de $\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{O}+\text{CuO}$ sobre negro de carbono. Una suspensión de negro de carbono con una superficie BET de $800 \text{ m}^2/\text{g}$, acetato de cobre(II) monohidratado (Merck) y agua Milli-Q se bombeó a través de un reactor de combustión por impulsos/termoacústico, en donde el acetato de cobre(II) monohidratado se redujo térmicamente sobre el negro de carbono en una atmósfera inerte de acetileno. Se

recolectó un compuesto negro de $\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{O}+\text{CuO}$ sobre negro de carbono. Se suspendieron 100 mg del $\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{O}+\text{CuO}$ sobre negro de carbono con 41 % en peso de Cu en 30 mL de agua ultrapura en un matraz de fondo redondo de dos bocas. La suspensión se colocó en un baño de ultrasonidos (baño de ultrasonidos Iskra Sonis 4) durante 3 minutos (desgasificación). Después, la suspensión se purgó con un gas H_2 durante 15 minutos mientras se agitaba con un agitador magnético a 900 rpm para lograr la saturación. Tras 15 minutos de burbujeo con gas H_2 , se añadieron 17,5 mL de Na_2PdCl_4 0,01 M con una bomba de jeringa (WPI sp100i, flujo 10 mL/h) de forma continua mientras se purgaba la mezcla de reacción con gas H_2 . Se formó *in situ* una disolución de Na_2PdCl_4 0,01 M a partir de PdCl_2 insoluble en agua (Sigma Aldrich) y un exceso molar 3 veces superior de NaCl. Después de añadir todo el precursor de Pd a la mezcla de reacción, se filtró la suspensión y se volvió a dispersar en agua ultrapura fresca. Tras 15 minutos de mezclado, la suspensión se filtró de nuevo y el proceso se repitió 3 veces en total. Tras la última filtración, el compuesto de $\text{Pd}+\text{Cu}_2\text{O}+\text{CuO}$ sobre negro de carbono obtenido se dejó secar a 50 °C durante toda la noche.

EJEMPLO 19:

Se sintetizó en un solo paso un compuesto de $\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{O}+\text{CuO}$ sobre negro de carbono. Una suspensión de negro de carbono con una superficie BET de 800 m²/g, acetato de cobre(II) monohidratado (Merck) y agua Milli-Q se bombeó a través de un reactor de combustión por impulsos/termoacústico, en donde el acetato de cobre(II) monohidratado se redujo térmicamente sobre el negro de carbono en una atmósfera inerte de acetileno. Se recolectó un compuesto negro de $\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{O}+\text{CuO}$ sobre negro de carbono con 41 % en peso de Cu en 30 mL de agua ultrapura en un matraz de fondo redondo de dos bocas. La suspensión se colocó en un baño de ultrasonidos (baño de ultrasonidos Iskra Sonis 4) durante 3 minutos (desgasificación). Después, la suspensión se purgó con un gas CO durante 15 minutos mientras se agitaba con un agitador magnético a 900 rpm para lograr la saturación. Tras 15 minutos de burbujeo con gas CO, se añadieron 17,5 mL de Na_2PdCl_4 0,01 M con una bomba de jeringa (WPI sp100i, flujo 10 mL/h) de forma continua mientras se purgaba la mezcla de reacción con gas CO. Se formó *in situ* una disolución de Na_2PdCl_4 0,01 M a partir de PdCl_2 insoluble en agua (Sigma Aldrich) y un exceso molar 3 veces superior de NaCl. Después de añadir todo el precursor de Pd a la mezcla de reacción, se filtró la suspensión y se volvió a dispersar en agua ultrapura fresca. Tras 15 minutos de mezclado, la suspensión se filtró de nuevo y el proceso se repitió 3 veces en total. Tras la última filtración, el compuesto de $\text{Pd}+\text{Cu}_2\text{O}+\text{CuO}$ sobre negro de carbono obtenido se dejó secar a 50 °C durante toda la noche.

La FIG. 14 muestra los patrones XRD de 1) el compuesto de $\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{O}+\text{CuO}$ sobre negro de carbono (Ejemplos 18 y 19), 2) el compuesto de $\text{Pd}+\text{Cu}_2\text{O}+\text{CuO}$ sobre negro de carbono (Ejemplo 18) sintetizado en presencia de gas H_2 mediante el método GD de doble pasivación y 3) el compuesto de $\text{Pd}+\text{Cu}_2\text{O}+\text{CuO}$ sobre negro de carbono (Ejemplo 19) sintetizado en presencia de gas CO mediante el método GD de doble pasivación. De forma similar a los sistemas explicados anteriormente sobre negros de carbono con Pt como el metal noble, la reacción GD tuvo lugar a través del mismo mecanismo de doble pasivación. La FIG. 14 en el caso de 2 y 3 muestra así la comparación de los patrones de XRD obtenidos del compuesto $\text{Pd}+\text{Cu}_2\text{O}+\text{CuO}$ sobre soporte de negro de carbono tal como se sintetizó utilizando gas H_2 (Ejemplo 18) o gas CO (Ejemplo 19). Al igual que en la síntesis con Pt como metal noble, aparecen picos de fase de metal noble (Pd) amplios (40,2° (111) y 46,8° (200) 2 θ) además de los picos de fase de CuO más agudos (35,7° (-111) y 38,9° (111) 2 θ) así como picos de fase de Cu_2O (36,4° (111) y 42,3° (200) 2 θ).

Se ha demostrado que el método GD, de doble pasivación de acuerdo con la presente invención, proporciona una gran flexibilidad en el uso de otros metales nobles y gases de adsorción. Además, de forma análoga al Ejemplo 16, los Ejemplos 18 y 19 también muestran que la presente invención ofrece la posibilidad de utilizar precursores de M/S pasivados parcialmente *ex situ*.

Habiendo descrito diferentes realizaciones de la invención, será evidente para los expertos en la técnica que pueden utilizarse otras realizaciones que incorporen los conceptos. Estos y otros ejemplos de la invención ilustrados más arriba y en los dibujos que se acompañan están pensados únicamente a modo de ejemplo y el alcance real de la invención debe determinarse a partir de las reivindicaciones siguientes.

REIVINDICACIONES

1. Un método para formar nanopartículas de metal noble soportadas y/o un compuesto de nanopartículas de aleación de metal noble-M, siendo M un metal menos noble desplazado galvánicamente para depositar el metal noble, comprendiendo el método los siguientes pasos:
 - (a) proporcionar un material precursor M/S de partículas metálicas, M, sobre partículas de soporte conductoras de la electricidad, S, en donde M es uno o más metales que tienen un potencial de electrodo estándar más bajo que el metal noble, en donde las partículas de soporte tienen una conductividad eléctrica mayor que cualquier capa de óxido M pasivante formada del metal M depositado sobre ellas;
 - (b) suspender el material precursor M/S en un medio líquido, teniendo el medio líquido un pH al que se forma termodinámicamente un óxido pasivante *in situ* al menos en la superficie de las partículas de metal M que se exponen al medio líquido, formando una suspensión MO_y/S pasivada, siendo $y > 0$ hasta un valor estequiométrico de óxido M;
 - (c) suministrar un gas de adsorción a la suspensión de MO_y/S , siendo el gas de adsorción selectivamente adsorbible sobre el metal noble a depositar;
 - (d) añadir un precursor de metal noble a la suspensión de MO_y/S , depositando así como producto de reacción nanopartículas cristalinas de metal noble y/o nanopartículas cristalinas de aleación de metal noble-M sobre las partículas de soporte mediante una reacción de desplazamiento galvánico, en donde el gas de adsorción se adsorbe selectivamente sobre el metal noble depositado; y
 - (e) separar y lavar el producto de reacción así sintetizado.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el metal M del precursor M/S del paso (a) se oxida al menos parcialmente formando un precursor M+ MO_y/S pasivado *ex situ*.
3. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde el medio líquido es agua, un alcohol que tenga de 1 a 7 átomos de carbono o una disolución acuosa de dicho(s) alcohol(es).
4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la suspensión de MO_y/S pasivada se satura con el gas de adsorción antes de la adición del precursor de metal noble.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el gas de adsorción se suministra desde una fuente externa, y/o al menos parcialmente se forma *in situ* en la suspensión y/o en donde la adición del gas de adsorción se continúa durante la adición del precursor de metal noble.
6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el metal noble es Pt, Ir, Rh, Pd o Au, y/o en el que el metal menos noble M se elige entre Cu, Ni, Co, Fe, Ag, Cr, Ti, Pb, Sn, Mo, W, Zn, Y, Gd, Pd, o una mezcla de los mismos.
7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el gas de adsorción se elige de monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H_2), metanotiol (MeHS) o sulfuro de hidrógeno (H_2S).
8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el metal noble es Pt o Pd, y el gas de adsorción es CO, o en donde el metal noble es Pd, y el gas de adsorción es H_2 .
9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde el lavado en el paso (e) incluye volver a dispersar el producto de reacción así sintetizado en medio líquido fresco y filtrar al menos una vez, opcionalmente en donde el producto de reacción así sintetizado lavado y filtrado se seca.
10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, que comprende además el paso (f) de recocido térmico del producto así sintetizado, opcionalmente donde el paso de recocido térmico (f) se realiza en una atmósfera inerte, libre de oxígeno y/o reductora, a una temperatura comprendida entre 450 y 1200 °C.
11. Un material compuesto que comprende nanopartículas de metal noble y/o nanopartículas de aleación de metal noble-M, combinadas con MO_y , siendo $y > 0$ hasta un valor estequiométrico de óxido M, sobre un material de soporte, en donde M es un metal menos noble desplazado galvánicamente por el metal noble en estado catiónico, pudiéndose obtener dicho material compuesto por el método de acuerdo con las reivindicaciones 1-9, siendo dicho material compuesto un producto de reacción así sintetizado que comprende nanopartículas de metal noble y/o nanopartículas de metal noble-M altamente dispersas sobre el material de soporte.
12. Un material compuesto que comprende nanopartículas de metal noble y/o nanopartículas de aleación de metal noble-M, sobre un material de soporte, en donde M es un metal menos noble desplazado galvánicamente por el metal noble en estado catiónico, pudiéndose obtener dicho compuesto por el método de acuerdo con la reivindicación 10, siendo dicho material compuesto un producto de reacción recocido que comprende nanopartículas de metal noble y/o nanopartículas de metal noble-M altamente dispersas sobre el material de soporte.

13. Un material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, en donde el metal noble es Pt, Ir, Rh, Pd o Au, y/o en donde el metal menos noble M es Cu, Ni, Co, Fe, Ag, Cr, Ti, Pb, Sn, Mo, W, Zn, Y, Gd, Pd, o una mezcla de los mismos.
- 5 14. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, en donde el metal noble es Pt, el M es uno o más de Cu, Ni o Co, y el material de soporte es negro de carbono.
15. Uso de un material compuesto, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11-14, como un electrocatalizador en un dispositivo electroquímico de conversión de energía.

DIBUJOS

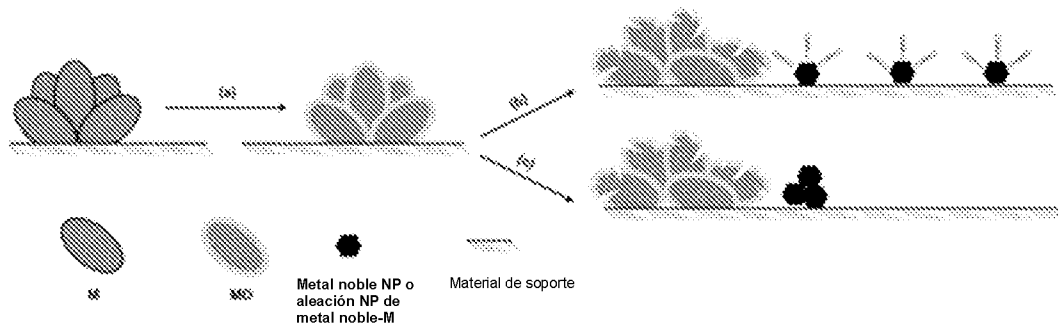


FIG. 1

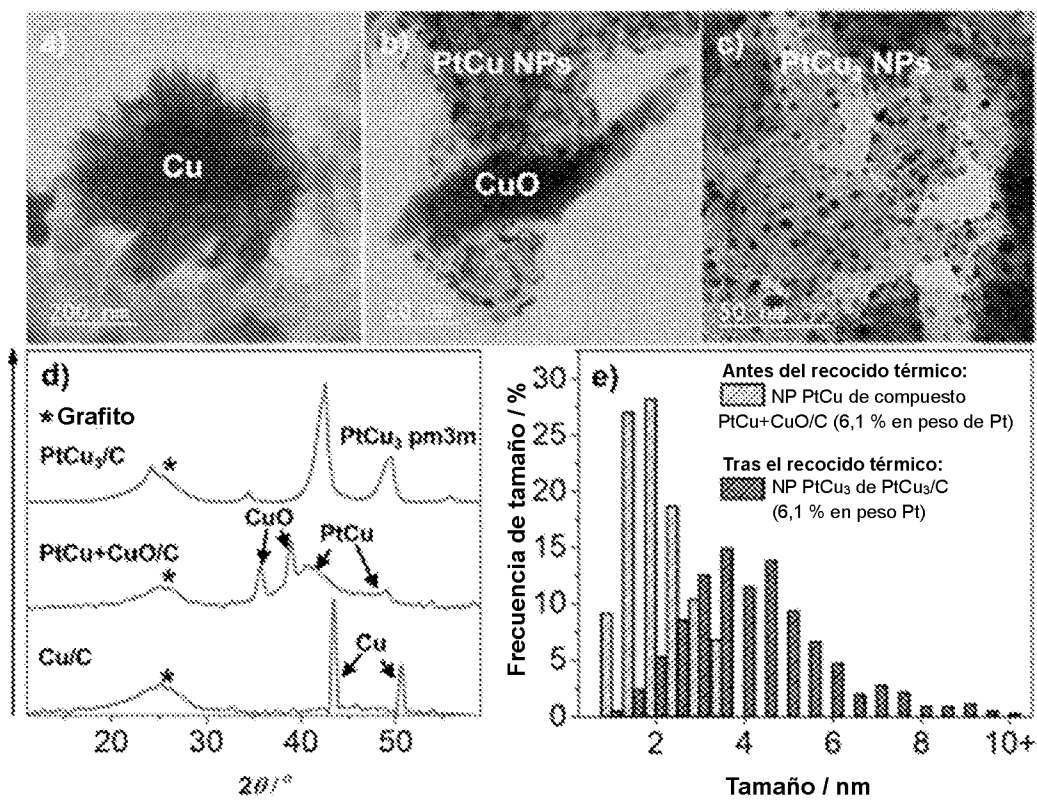


FIG. 2

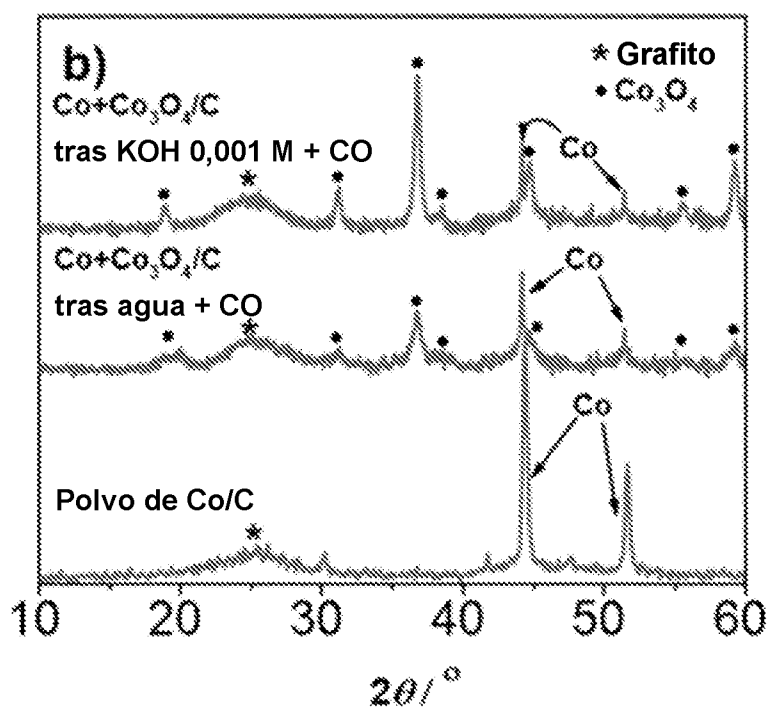
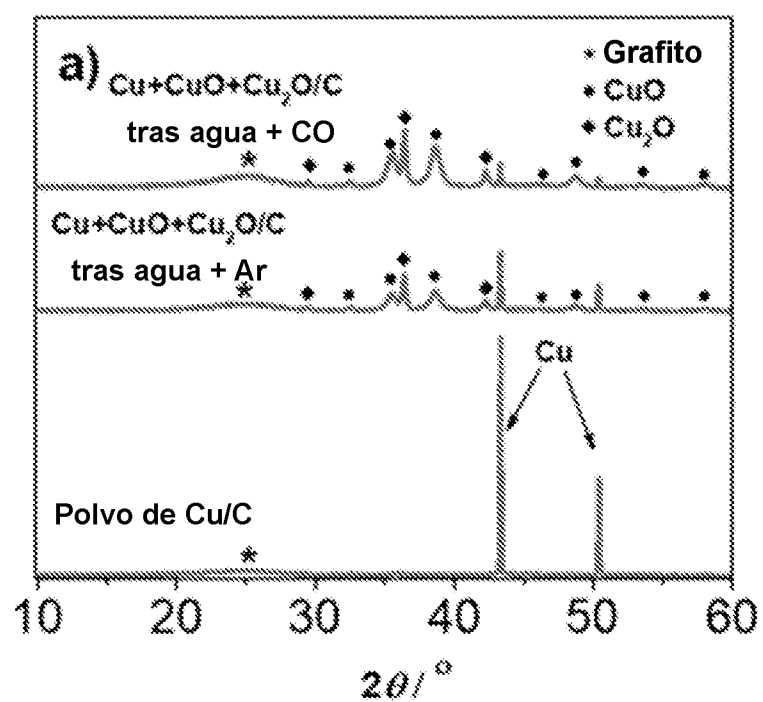


FIG. 3

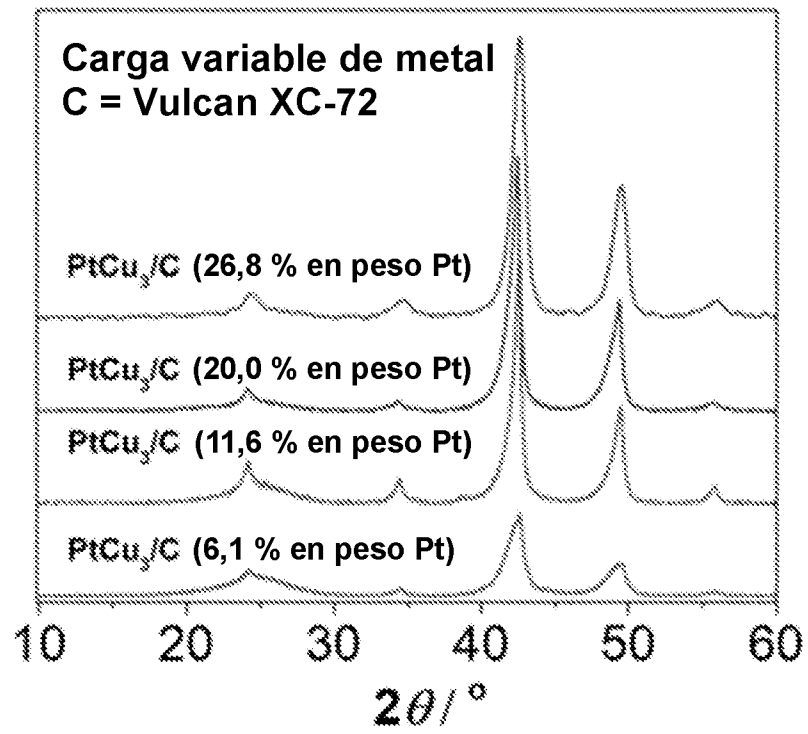


FIG. 4

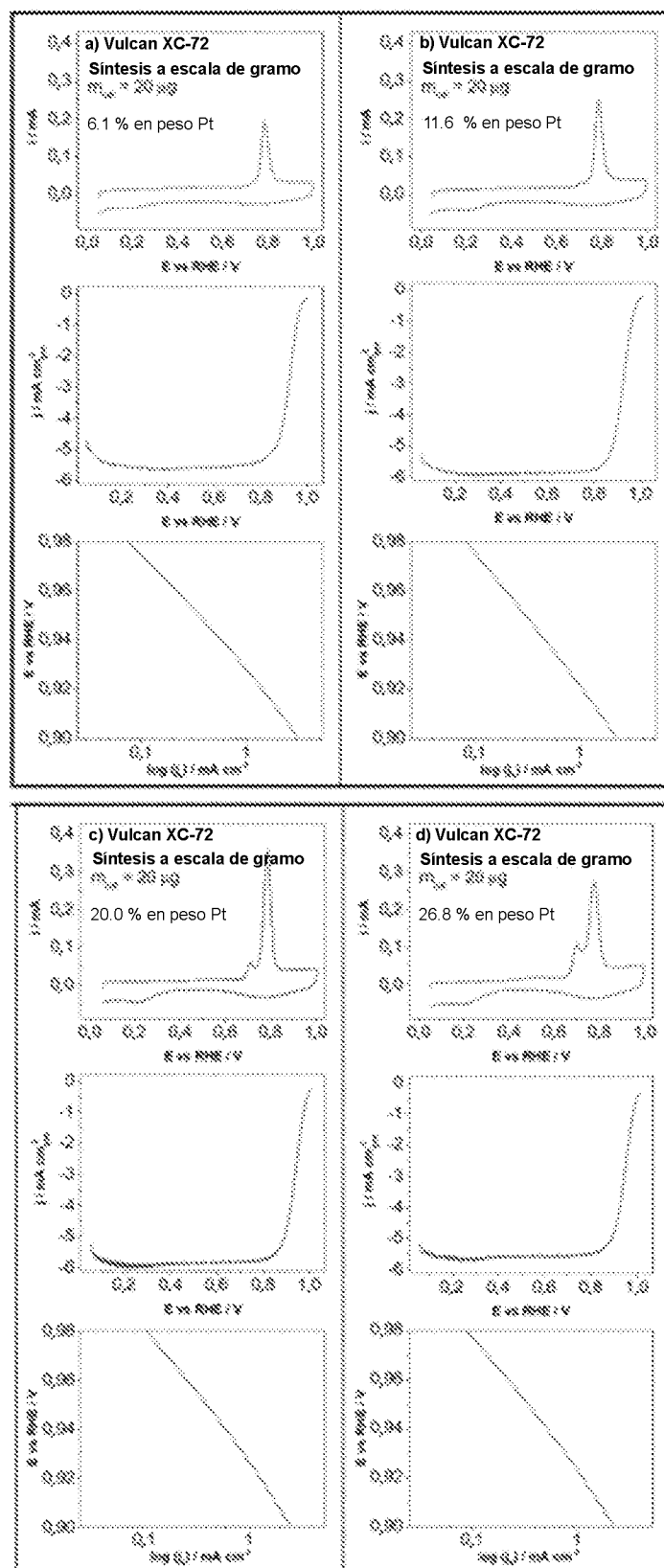


FIG. 5

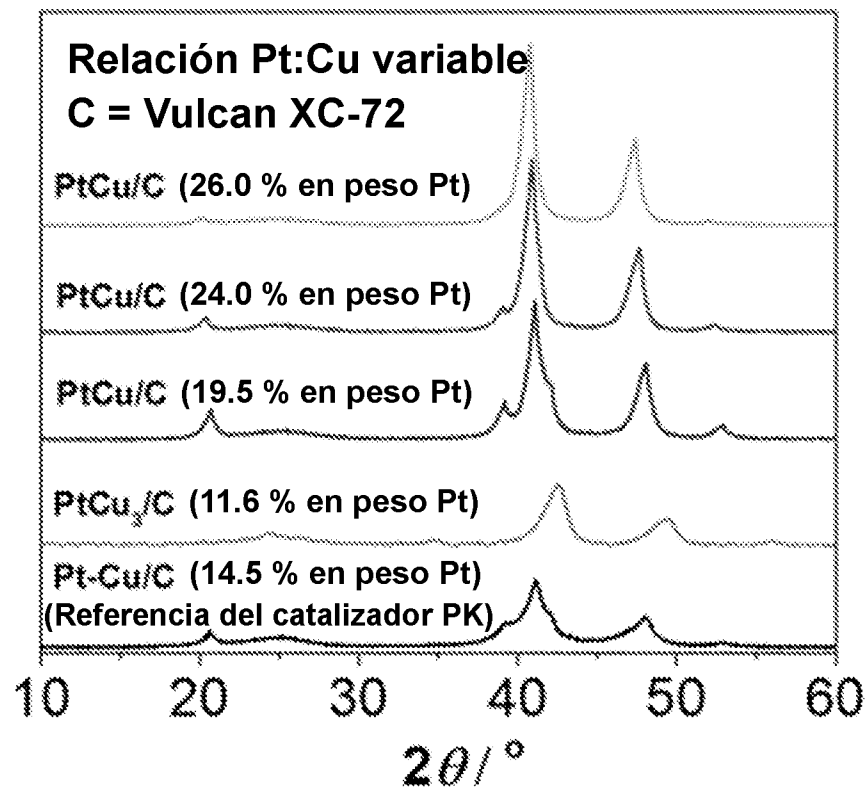


FIG. 6

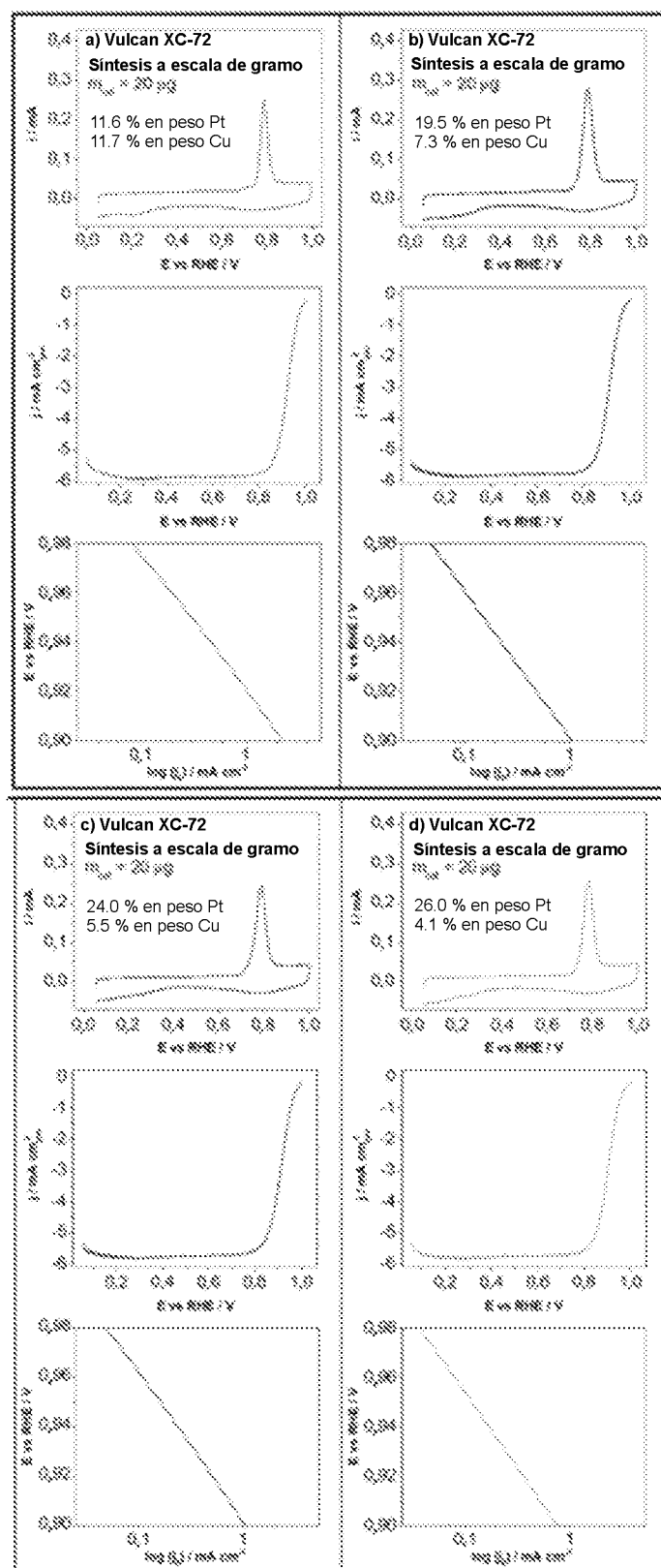


FIG. 7

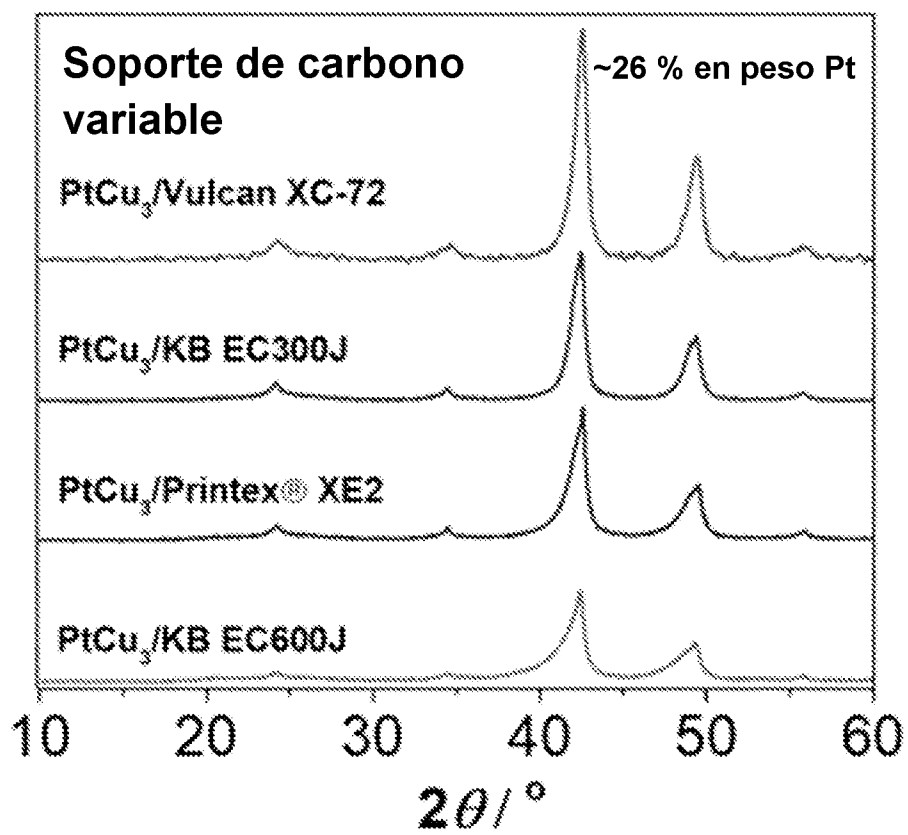


FIG. 8

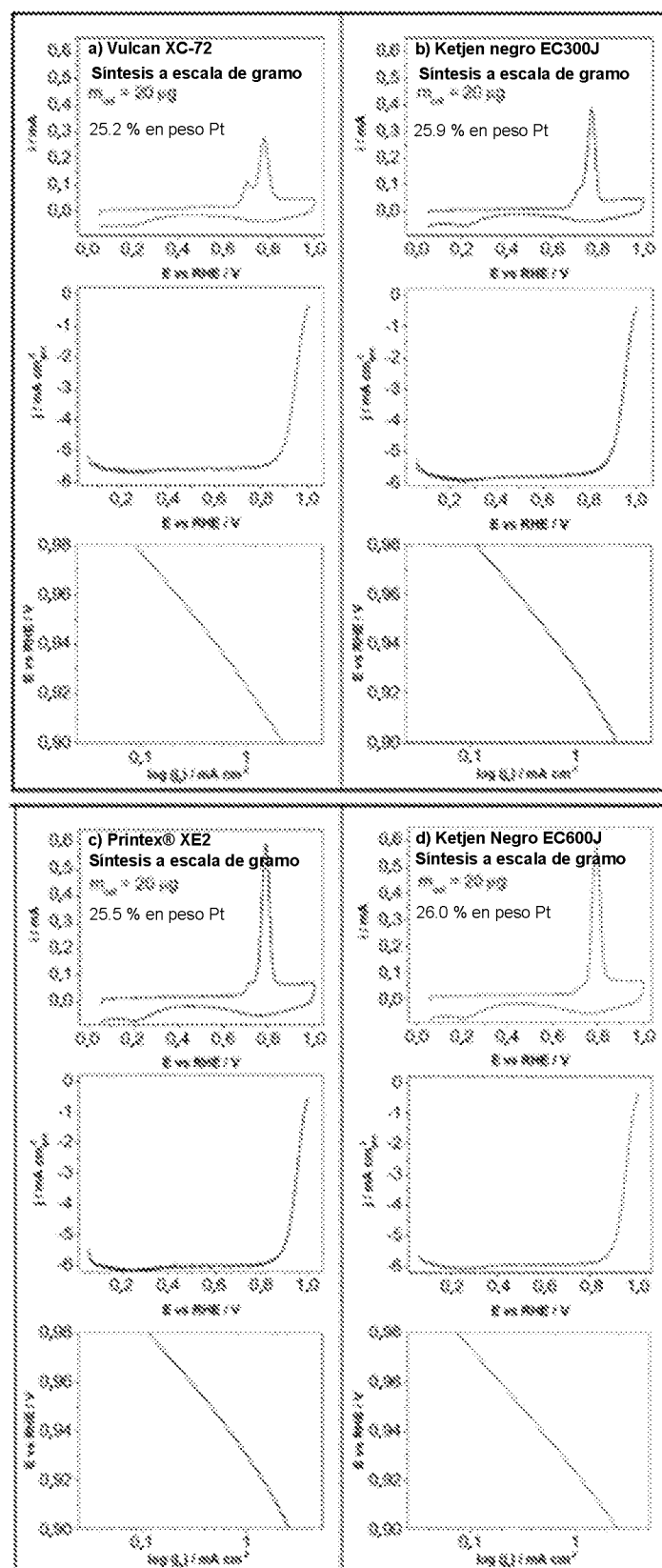


FIG. 9

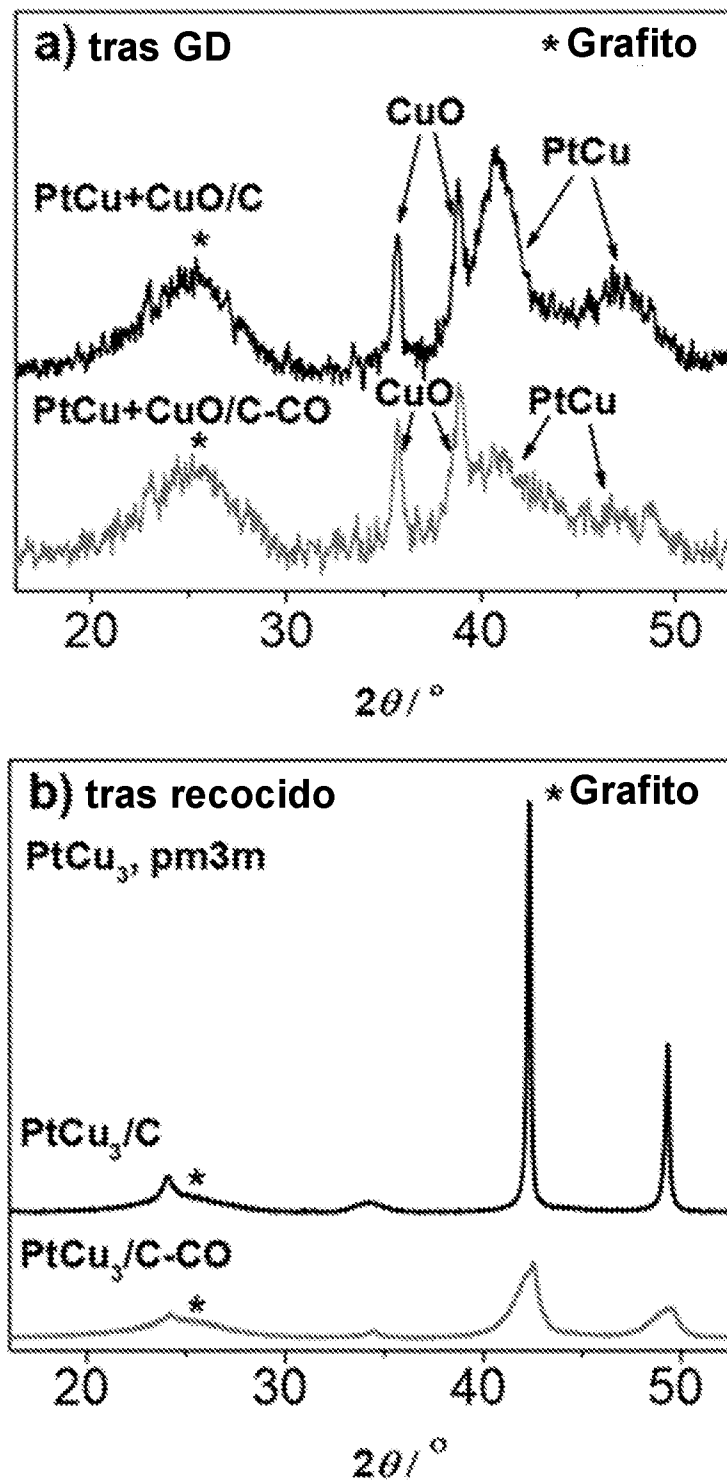


FIG. 10 a)-b)

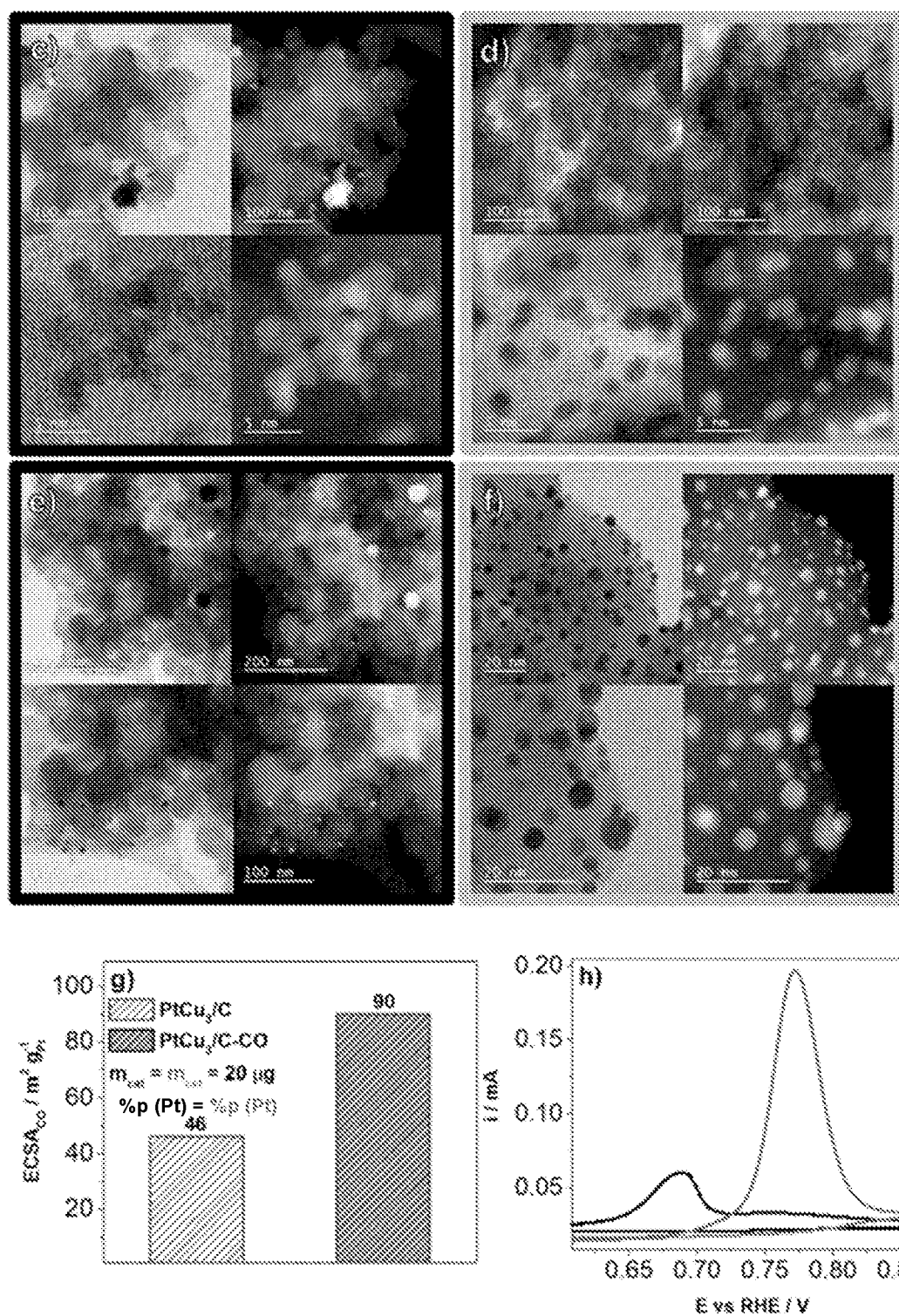


FIG. 10 c)-h)

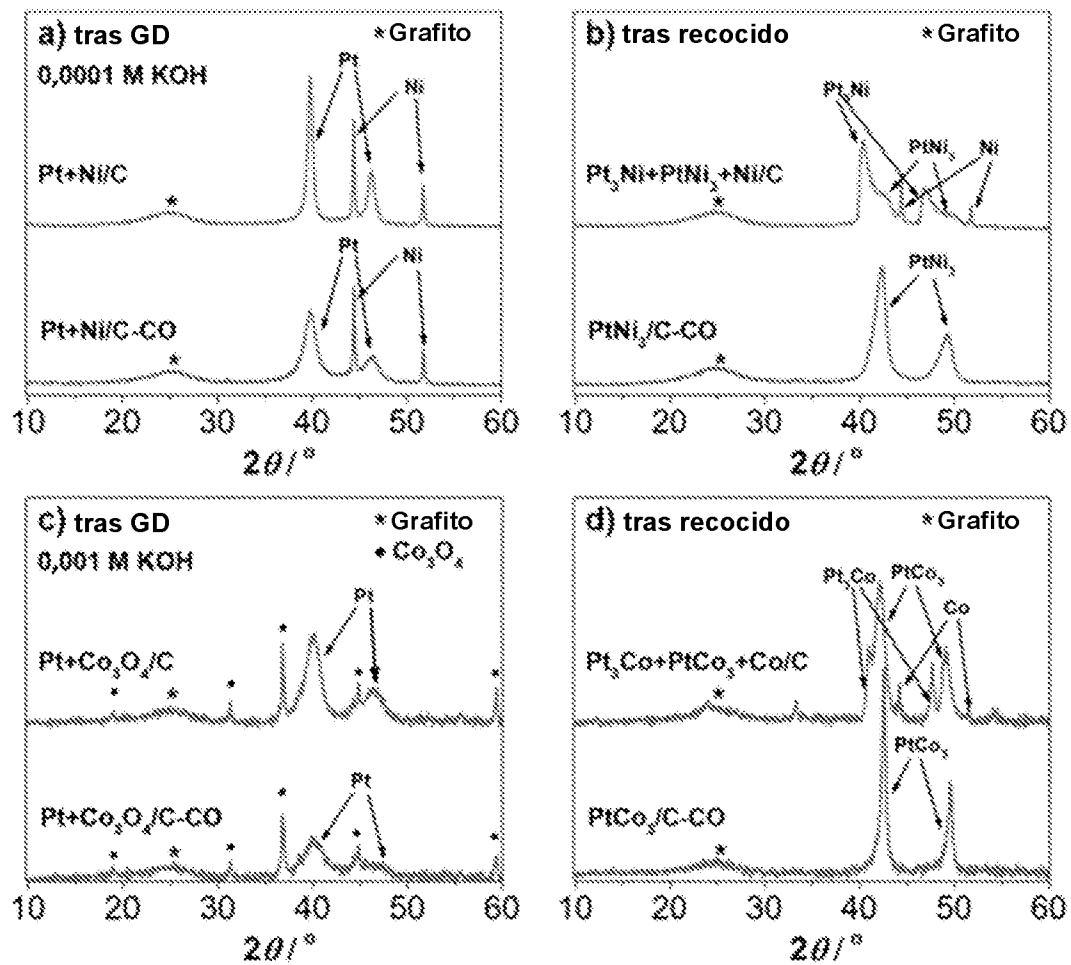


FIG. 11

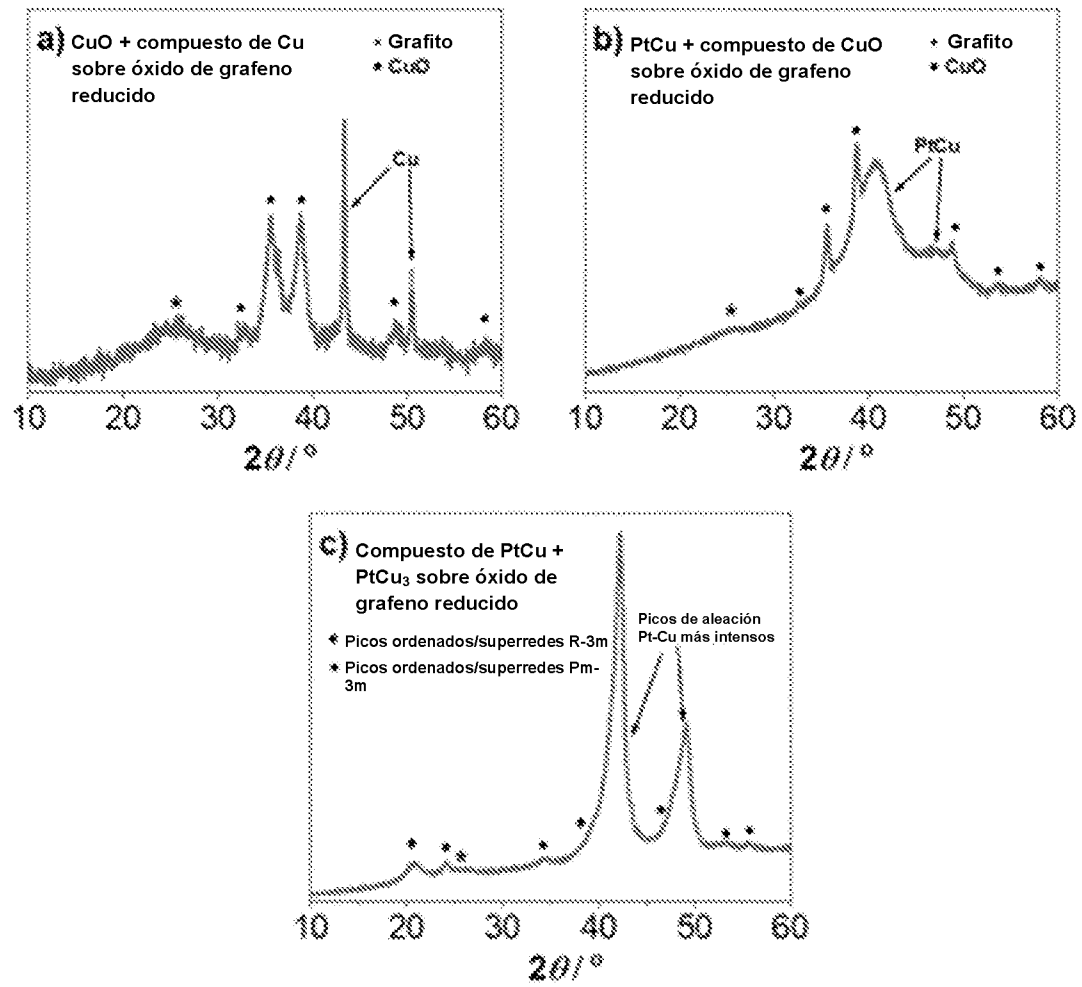


FIG. 12

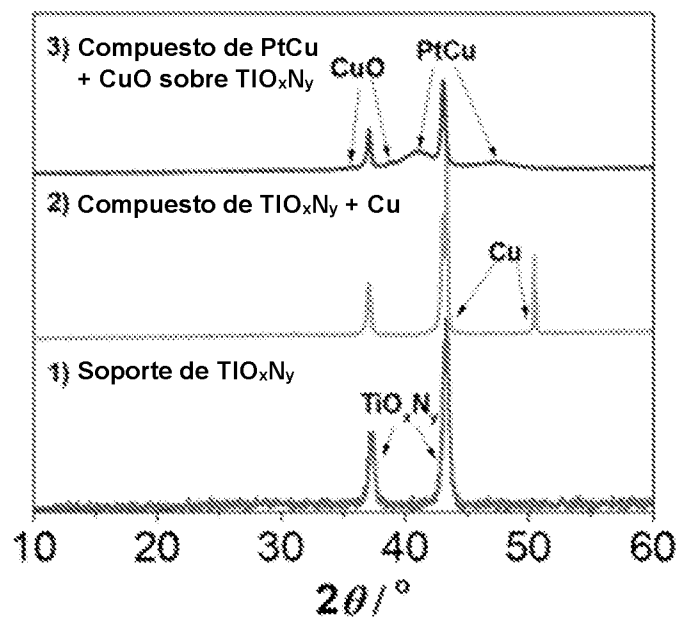


FIG. 13

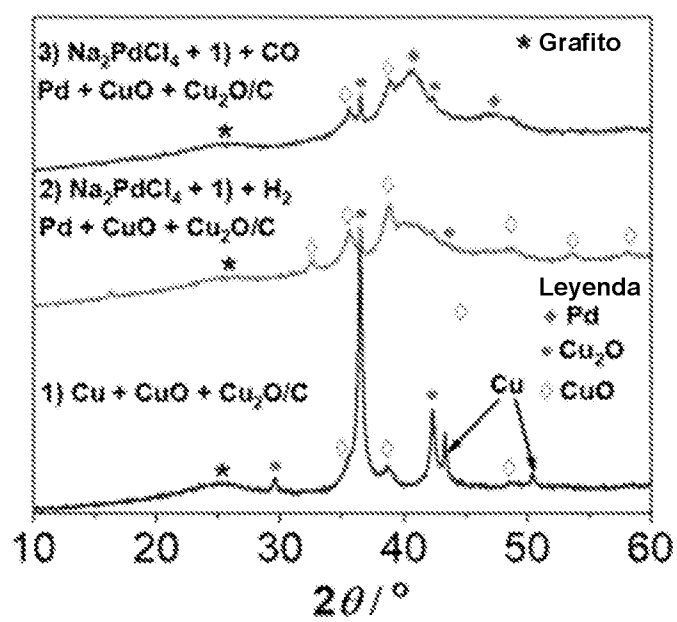


FIG. 14

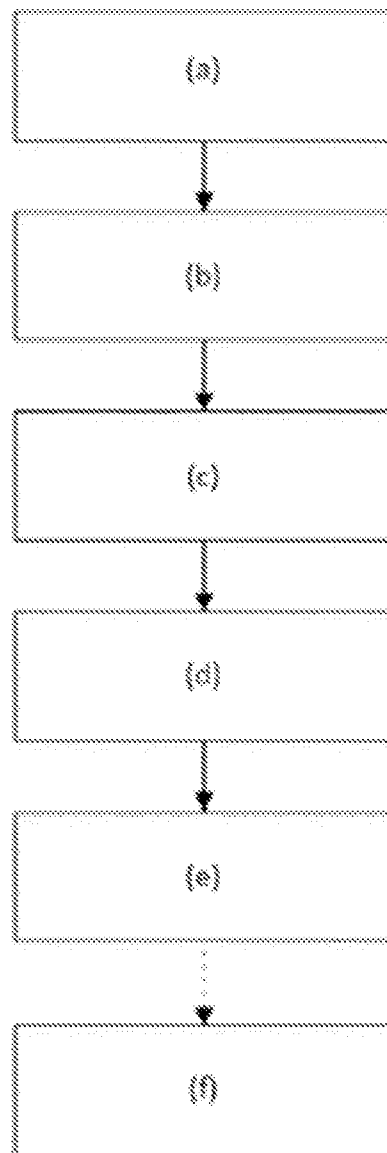


FIG. 15