

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 910 458**

51 Int. Cl.:

B01J 35/10 (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)
B01J 37/34 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01)
H01M 4/92 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.08.2012** **PCT/CA2012/050590**
87 Fecha y número de publicación internacional: **28.02.2013** **WO13026171**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2012** **E 12826267 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.12.2021** **EP 2747887**

54 Título: **Producto catalítico en forma de placa y procedimiento para fabricar el mismo**

30 Prioridad:

24.08.2011 US 201161526991 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.05.2022

73 Titular/es:

BLUE-O TECHNOLOGY INC. (100.0%)
406-2389 Health Sciences Mall
Vancouver, British Columbia V6T 1Z3, CA

72 Inventor/es:

RUAN, HAI XIONG

74 Agente/Representante:

TORNER LASALLE, Elisabet

ES 2 910 458 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

Producto catalítico en forma de placa y procedimiento para fabricar el mismo

Campo

5 La presente invención versa, en general, sobre catalizadores de diversas composiciones y estructuras y, en particular, sobre un producto catalítico en forma de placa con elevada actividad catalítica a una baja carga, y un procedimiento para fabricar el mismo.

Antecedentes

10 El documento US2008241640 divulga un proceso de deposición de metales fotocatalíticos y un nanocompuesto resultante. El nanocompuesto incluye un material carbonáceo eléctricamente conductor, un óxido metálico fotoactivo y un metal. Los metales para la deposición incluyen metales nobles, aleaciones metálicas y otros metales de transición, depositándose el metal de forma precisa y de forma predeterminada sobre una o más superficies de un material compuesto. La deposición proporciona un electrocatalizador de alto rendimiento para múltiples aplicaciones adecuadas.

15 El documento WO01/70392 divulga polvos electrocatalíticos y procedimientos para producir polvos electrocatalíticos, tales como polvos electrocatalíticos de materiales compuestos de carbono. Los polvos tienen una microestructura y una morfología bien controladas. El procedimiento incluye formar las partículas a partir de un aerosol de precursores calentando el aerosol hasta una temperatura relativamente baja, de forma que no sea superior a aproximadamente 400°C.

20 El documento WO2006/076459 divulga procedimientos para preparar partículas metálicas sobre un material de soporte, incluyendo nanopartículas que contienen platino sobre un soporte de carbono. Tales materiales pueden ser usados como electrocatalizadores, por ejemplo, como electrocatalizadores mejorados en pilas de combustible de membrana de electrolito polimérico (PEM-FC, por sus siglas en inglés).

25 El documento EP2093309 divulga una composición de nanopartículas metálicas que incluye un estabilizador descomponible térmicamente o descomponible mediante radiación UV. Un procedimiento para formar elementos conductores sobre un sustrato incluye proporcionar una disolución que contiene nanopartículas metálicas con un estabilizador; y depositar de forma líquida la disolución sobre el sustrato, descomponiéndose y retirándose el estabilizador, durante la deposición o después de la deposición, mediante tratamiento térmico o mediante tratamiento con radiación UV a una temperatura inferior a aproximadamente 180°C para formar elementos conductores en el sustrato.

30 El documento US2010/209628 divulga la deposición química de vapor fotoinducida para desarrollar revestimientos sobre nanopartículas. Las nanopartículas pulverizadas fueron mezcladas con un reactivo de revestimiento en fase de vapor e introducidos en un reactor de revestimiento, en el que se expuso la mezcla a radiación ultravioleta. Se usó el análisis de movilidad diferencial en tandem para determinar los grosores de revestimiento en función del tamaño inicial de la partícula.

35 “UV laser photolytic solution deposition of a Fe/polyoxocarbosilane/carbon nanocomposite and evolution to α -Fe₂O₃/polyoxocarbosilane/carbon nanocomposite” de Pola y otros (Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, vol. 199, nº 2-3, páginas 156-164) divulga que la fotólisis inducida por láser KrF de acetilacetato de Fe(II) en 2-propanol da lugar a (i) la formación de hierro nanométrico y (ii) el ataque químico del reactor de sílice por productos fotolíticos carbonáceos, produciendo polioxocarbosilano amorfo. Estas reacciones permiten la deposición
40 química de la disolución de un material nanocompuesto de Fe/polioxocarbosilano/carbono procesando la fase de Fe amorfo raro. El material en el aire ambiental está sometido a una pasivación oxidativa lenta del constituyente de Fe, formando una envoltura discontinua de α -Fe₂O₃ y cuando se calienta se transforma en un material nanocompuesto cristalino nanométrico de α -Fe₂O₃/polioxocarbosilano/carbono. Su momento magnético es una superposición de contribución ferromagnética de partículas grandes y una contribución superantiferromagnética de la envoltura delgada de pasivación.
45

“Preparation of Ultrafine Fe-Pt Alloy and Au Nanoparticle Colloids by KrF Excimer Laser Solution Photolysis” de Watanabe y otros (Nanoscale Research Letters, vol. 4, nº 6, páginas 565-573) divulga la preparación de coloides ultrafinos de nanopartículas de aleación de Fe-Pt mediante la fotólisis de disoluciones con láser UV (láser excímero de KrF de 248 nm de longitud de onda) usando precursores de disoluciones de metanol en los que se disolvieron
50 complejos de hierro y platino junto con dispersante PVP para evitar agregados. A partir de observaciones de TEM, se descubrió que las nanopartículas de Fe-Pt estaban compuestas de FCC desordenada en fase A1 con diámetros medios de 0,5-3 nm con independencia de las condiciones de preparación. Las composiciones de nanopartículas más ricas en hierro requieren irradiaciones de impulsos de energía láser más potentes, normalmente más de 350 mJ, lo cual se considera que se debe a la dificultad en la disociación del acetilacetato de Fe(III) en comparación con acetilacetato Pt(II). También se probó la preparación de coloides de Au con el mismo procedimiento, resultando
55 en coloides de nanopartículas de Au con diámetros 10 veces más grandes que los de las nanopartículas de Fe-Pt y picos de absorción de radiación UV-visible en torno a 530 nm que se originan desde la resonancia de plasmón de superficie.

“Laser-induced chemical liquid deposition of discontinuous and continuous copper films” de Ouchi y otros (Surface & Coatings Technology, vol. 201, nº 8, páginas 4728-4733) divulga la fotólisis láser de ArF y KrF de acetilacetato de Cu(II) en 2-propanol resultando en la deposición líquida de productos químicos de aglomerados de Cu en cuarzo y vidrio. Se logra el proceso mediante la interacción de coloides de Cu con estas superficies. Las películas se
 5 caracterizaron por espectroscopía UV-Visible, microscopía electrónica y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Las propiedades de los aglomerados de cobre depositados difieren dependiendo de las condiciones de irradiación: los producidos con radiación láser de KrF forman películas continuas, mientras que los obtenidos con radiación láser de ArF son nanoislas que contienen más óxidos de Cu en las capas más superiores.

“Platinum nanocrystals supported by silica, alumina and ceria: metal-support interaction due to high-temperature reduction in hydrogen” de Penner y otros (Surface Science, vol. 532-535, páginas 276-280) divulga nanopartículas regulares de Pt, obtenidas mediante la deposición epitaxial sobre superficies NaCl, soportadas por películas delgadas de sílice, alúmina y ceria y sometidas a una reducción por hidrógeno a temperaturas de hasta 1073K. Los cambios en morfología y composición fueron seguidos por (HR)TEM, difracción de electrones y EELS, y los resultados estaban soportados por cálculos teóricos. Los cambios estructurales de las partículas de Pt, tras la reducción a 773K y por
 15 encima, son sorprendentemente similares con independencia de las diferentes propiedades químicas de los tres soportes. Algunas geometrías de tipo laminilla y cuboide presentan periodicidades de doble red en imágenes de alta resolución y patrones de difracción de electrones. Aumentando la reducción se forman agregados mayores de aspecto y estructura más complejos. Se considera que la reconstrucción de superficies bajo formación de hidrógeno y de aleaciones es responsable de este efecto. Lo más probable es que la primera etapa sea idéntica en los tres sistemas y consista en la formación topotáctica de PtsMe (Me: Si, Al, Ce) rico en Pt bajo la influencia de hidrógeno, seguido de la transformación en estructuras divergentes del menor contenido de Pt y cristalografía diferente.

“Palladium Catalysts Synthesized by Atomic Layer Deposition for Methanol Decomposition” de Hao Feng y otros (Chemistry of Materials, vol. 22, nº 10, páginas 3133-3142) divulga la deposición de capas atómicas de películas de paladio a 200°C en diversas superficies de óxido metálico de deposición de capas atómicas usando exposiciones
 25 secuenciales a hexafluoroacetilacetato de Pd(II) ($\text{Pd}(\text{hfac})_2$) y formol. Las mediciones de microequilibrio del cristal de cuarzo realizadas *in situ*, así como mediciones *ex situ* sobre sustratos planarios revelaron que el desarrollo de Pd comienza con un proceso de nucleación relativamente lento y se acelera una vez se ha depositado una cantidad adecuada de Pd sobre la superficie. Además, la nucleación de Pd es más rápida en superficies ZnO ALD en comparación con superficies de deposición de capas atómicas de Al_2O_3 . Se utilizó ALD para sintetizar nanopartículas uniformes de Pd muy dispersas (de 1 a 2 nm de diámetro) en la deposición de capas atómicas de ZnO y Al_2O_3 revestidas de gel de sílice mesoporosa, y los rendimientos catalíticos de estas muestras fueron comparadas en la reacción de descomposición de metanol. La deposición de capas atómicas de Pd- Al_2O_3 mostró una gran actividad y selectividad del hidrógeno a temperaturas relativamente bajas, mientras que la deposición de capas atómicas de Pd-ZnO mostró una actividad muy baja, así como una desactivación rápida. La medición *in situ* de la estructura extendida
 35 fina de absorción de rayos X (EXAFS) reveló que el Pd soportado en ZnO se “disuelve” en el sustrato durante la reacción de descomposición de metanol, lo cual justifica la desaparición gradual de su actividad catalítica. Aplicando un ciclo de deposición de capas atómicas de Al_2O_3 encima del catalizador de Pd-ZnO, se mejoró la actividad y se mitigó la desactivación del catalizador. Este procedimiento de sobre-revestimiento de Al_2O_3 estabiliza el Pd-ZnO y evita eficazmente la disolución de Pd en el sustrato de ZnO.

“Ultralow Loading Pt Nanocatalysts Prepared by Atomic Layer Deposition on Carbon Aerogels” de King y otros (Nano Letters, vol. 8, nº 8, páginas 2405-2409) divulga el uso de la deposición de capas atómicas para mostrar que las nanopartículas de Pt pueden ser depositadas en las superficies internas de aerogeles de carbono. Los materiales resultantes cargados de Pt exhiben una elevada actividad catalítica para la oxidación de CO incluso con niveles de carga de solo aproximadamente 0,05 mg de Pt/cm². Se observó una eficacia de conversión de casi el 100% en el
 45 intervalo de temperatura 150-250°C, y la tasa de conversión total parece estar limitada solamente por la estabilidad térmica del soporte de aerogel de carbono en oxígeno ambiental.

“Supported Ru-Pt Bimetallic Nanoparticle Catalysts Prepared by Atomic Layer Deposition” de Christensen y otros (Nano Letters, vol. 10, nº 8, páginas 3047-3051) divulga un proceso de deposición de capas atómicas para depositar catalizadores nanoestructurados de rutenio-platino usando 2,4-(dimetilpentadienil)(etilciclopentadienil) rutenio,
 50 trimetil(metilciclopentadienil) platino, y oxígeno como precursores. La microscopía electrónica de transmisión mostró nanopartículas diferenciadas de 1,2 nm que decoraban la superficie del soporte esférico de alúmina. Las partículas de Ru-Pt son cristalinas y tienen una estructura cristalina similar a la del platino puro. Las mediciones de fluorescencia de rayos X muestran que la composición de nanopartículas está controlada por la relación de ciclos de deposición de capas atómicas del precursor metálico. La espectroscopía de absorción de rayos X en el borde K de Ru indica una interacción de Ru-Pt colindante más cercana coherente con una composición bimetalica. Las reacciones de descomposición de metanol confirman, además, una interacción de Pt-Ru y muestran una conversión mejorada de metanol para las nanopartículas bimetalicas cuando se compara con catalizadores constituidos por una mezcla de nanopartículas de Pt y Ru puros de carga similar. Estos resultados demuestran que la deposición de capas atómicas es una técnica viable para sintetizar nanoestructuras de metales mixtos adecuadas para la catálisis y otras
 60 aplicaciones.

Los sistemas de pilas de combustible de membrana de electrolito polimérico (PEM-FC) hacen reaccionar un combustible de hidrógeno de forma electroquímica con un oxidante para producir electricidad, siendo el subproducto solamente calor y agua cuando se usa hidrógeno puro como combustible.

5 Se conoce el uso de partículas metálicas o de óxido metálico como catalizadores en aplicaciones de pilas de combustible. En una PEM-FC es común el uso de catalizadores a base de platino incluyendo platino soportado por carbono, y aleaciones de platino soportado por carbono con paladio y otros metales. Los catalizadores de platino proporcionan una excelente actividad electroquímica de hidrógeno y buena durabilidad en un medio ácido fuerte, tal como partículas de resina de politetrafluoroetileno (PTFE), de las cuales suele estar fabricada la membrana.

10 El elevado coste y la volatilidad del precio del platino hace deseable minimizar su uso en pilas de combustible. Se han realizado pruebas para formar películas más delgadas de platino en soporte de carbono en los electrodos. Mediante este procedimiento, ha sido posible reducir el uso de partículas a base de platino desde aproximadamente 8 mg/cm² en 2005 hasta aproximadamente 0,3 mg/cm² en 2010. En entornos de investigación, se han logrado cargas de platino de solo 0,15 mg/cm² en el lado del ánodo. Sin embargo, la carga de platino en el lado del cátodo sigue siendo elevada, lo cual aumenta el coste de los sistemas de PEM-FC.

15 Es deseable que un catalizador para su uso en un sistema de pila de combustible demuestre una actividad catalítica y una durabilidad buenas. Propiedades electroquímicas significativas de un catalizador incluyen el área de superficie específica (área de superficie activa), la estructura, la composición, y la actividad catalítica. Reducir el tamaño de las partículas de platino por debajo de 4 nanómetros mostró una reducción en la actividad electroquímica total, aunque el tamaño menor puede aumentar el área total de superficie. Por lo tanto, las nanopartículas de platino en torno a 4 nm o superior son consideradas deseables para su uso en sistemas de PEM-FC.

20 Normalmente, las nanopartículas de platino usadas en sistemas de PEM-FC tienen una forma esférica o esférica distorsionada. Una porción de la partícula no está disponible para la catálisis dado que está fijada al sustrato. Además, ciertas superficies expuestas de las nanopartículas no serán usadas correctamente dado que las moléculas grandes, tales como el oxígeno tienen una menor probabilidad de acceso a los sitios activos en la superficie de las nanopartículas esféricas cuando se compara con moléculas menores como el hidrógeno.

Además, para las partículas esféricas, dado que la mayoría de reacciones catalíticas son reacciones en superficie, no se utiliza en absoluto la parte interna de las partículas esféricas, la cual tiene el mayor peso. Por lo tanto, no son ideales las partículas de forma esférica para la reacción catalítica.

30 Una reacción catalítica depende de las áreas grandes del catalizador, la actividad catalítica del catalizador, y las condiciones de reacción. Los sitios activos de los catalizadores son particularmente importantes y están directamente asociados con la actividad catalítica. Está bien documentado que una mayor fragilidad intergranular, más defectos cristalinos incluyendo gemelos, dislocaciones, incongruencias y uniones entre elementos diferentes o estados químicos diferentes de los mismos elementos promueven la actividad catalítica de la reacción.

35 La manipulación de otros parámetros en un sistema de pila de combustible, tales como la presión de aire, puede mejorar el rendimiento catalítico, pero, en general, no superará completamente las desventajas intrínsecas de las nanopartículas esféricas, dado que la parte interna (porción no superficial) de las nanopartículas permanece no utilizada con independencia de la manipulación de la presión del aire. Además, puede ser difícil mejorar el sitio activo de una nanopartícula esférica de tamaño definido, especialmente si están optimizadas para las condiciones de procesamiento, tales como la preparación de nanopartículas de platino mediante medios de reducción por impregnación o térmicos.

40 Se conocen diversos procedimientos para la producción de películas de nanopartículas. Por ejemplo, el documento US6.458.431 divulga un procedimiento para depositar nanopartículas como una película delgada amorfa a través de una película de estado sólido de precursores a partir de una disolución que está depositada sobre un sustrato y convertida en una película metálica o de óxido metálico. Este procedimiento puede producir películas delgadas amorfas y algunas metálicas a partir de una película en estado sólido de complejos orgánicos metálicos en condiciones aerobias o bajo otro gas. La forma de las nanopartículas es fundamentalmente irregular, siendo algunas de ellas son esféricas.

45 El documento US 2004/191423 divulga un procedimiento libre de sustancias fotoendurecibles para depositar películas compuestas de metal y óxido metálico a partir de complejos orgánicos metálicos. Este procedimiento puede usarse para imprimir patrones de tamaño micrométrico o submicrométrico mediante la irradiación de los complejos orgánicos metálicos en una película de estado sólido. Las nanopartículas producidas de forma amorfa o algunas de forma metálica están repletas de poros. Las nanopartículas forman una película delgada con un intervalo de grosor de 20 a unos cientos de nanómetros.

50 El documento US 2008/085326 divulga materiales antimicrobianos novedosos que comprenden nanopartículas policristalinas de metal u óxido metálico, y especies activas de oxígeno en una estructura permeable, lo cual tampoco tiene una relación con catalizadores en soportes nanodimensionados.

En consecuencia, un objeto de una realización de la presente invención es proporcionar un catalizador de nanopartículas que proporciona una actividad catalítica mejorada con una carga baja.

Un objeto de una realización adicional de la invención es proporcionar un procedimiento para producir tal catalizador de nanopartículas.

5 Otros objetos de la invención serán evidentes a partir de la descripción que sigue.

Sumario

La presente divulgación describe productos catalíticos en forma de placa que tienen diversas composiciones con una estructura que proporciona una actividad catalítica excelente relativa a las partículas catalíticas convencionales esféricamente conformadas. La estructura del producto catalítico en forma de placa está constituida por partículas
10 menores en una composición homogénea o de forma compuesta diferenciada, bien en forma de sólido o bien porosa. Las partículas menores que forman el producto catalítico en forma de placa proporcionan muchos límites, bordes y/o zonas que actúan como sitios activos para una actividad catalítica significativamente mejorada. El presente producto catalítico puede formarse a partir de partículas catalíticas de platino policristalino o aleación de platino. En ciertas realizaciones, las partículas catalíticas son nanopartículas. La presente divulgación describe, además, procedimientos
15 de creación de tales nanopartículas.

Como se usa en la presente memoria, el término "nanopartícula" se refiere a una partícula que tiene un diámetro máximo de 1000 nm.

Como se usa en la presente memoria, la expresión "producto catalítico en forma de placa" se refiere a un producto catalítico que comprende una superficie superior, una superficie inferior, y un grosor; comprendiendo la superficie
20 superior sitios activos y siendo relativamente planas y siendo el grosor inferior al diámetro máximo de la superficie superior. Por ejemplo, el grosor puede ser al menos aproximadamente 25% menor, aproximadamente 30% menor, aproximadamente 40% menor, aproximadamente 50% menor que el diámetro máximo de la superficie superior. Las placas catalíticas pueden tener cualquier forma adecuada tal como, por ejemplo, circular, elíptica, cuadrada, rectangular, cuneiforme o similar.

25 Según un aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento de fabricación de nanopartículas catalíticas con forma similar a una placa fijadas a una estructura de soporte catalítico que comprende:

(a) seleccionar precursores fotosensibles preparados o adquiridos que son uno o más complejos orgánicos metálicos, cada uno de los cuales comprende un ion metálico y al menos un tipo de ligando orgánico y el ligando orgánico es volátil, con una temperatura de ebullición baja, es fácilmente soluble en disolventes orgánicos adecuados, no se
30 polimeriza cuando se expone a la irradiación, y no reacciona de forma indebida con el material de soporte,

(b) disolver los precursores seleccionados de complejos metálicos en un disolvente orgánico para formar una disolución de precursor transparente,

35 (c) dispersar un material de soporte no soluble en un disolvente orgánico seleccionado hasta que se homogenice el material de soporte en el disolvente para formar una disolución de material de soporte,

(d) mezclar la disolución de precursor y la disolución de material de soporte para formar una disolución mixta y remover durante un periodo de tiempo para permitir que las moléculas del complejo orgánico metálico se adsorban sobre la
40 superficie del material de soporte,

(e) irradiar la disolución mixta usando un medio de irradiación adecuado para descomponer el complejo orgánico metálico fotosensible durante un tiempo deseado con agitación periódica de la disolución mixta hasta que se descompongan los ligandos de los iones metálicos, convirtiendo, de ese modo, las moléculas del complejo orgánico metálico en nanopartículas metálicas o de óxido metálico, siendo al menos algunas de las cuales nanopartículas catalíticas y todos los fragmentos de los ligandos orgánicos son solubles en el disolvente, y
45

(f) separar el producto catalítico de la disolución mixta, retirando, de ese modo, el fragmento de los ligandos orgánicos y el disolvente mediante centrifugado, separación, lavado y/o evaporación.

50 Según otro aspecto de la invención, se proporciona un producto catalítico con forma similar a una placa producido por el procedimiento del aspecto mencionado anteriormente, comprendiendo el producto nanopartículas con estructura policristalina y/o amorfa, siendo adsorbidas dichas nanopartículas catalíticas sobre un material de soporte no soluble y, por lo tanto, fijadas al mismo, teniendo cada una de las nanopartículas catalíticas una superficie superior, una superficie inferior y un grosor, siendo dicho grosor inferior al diámetro máximo de dicha superficie superior.

55 El procedimiento puede ser modificado para producir un soporte cargado con un producto catalítico en forma de placa que contiene metal mezclando entre sí un complejo orgánico metálico que forma un soporte y uno o más complejos orgánicos metálicos que forman un catalizador. Se usa la irradiación para descomponer los complejos metálicos, y las partículas catalíticas formadas son cargadas en el soporte producido, por ejemplo, plata cargada de nanopartículas

de titanía. Las partículas catalíticas pueden depositarse sobre la superficie del soporte, o estar embebidas en el soporte de forma homogénea.

Por lo tanto, se proporciona un producto catalítico que comprende nanopartículas catalíticas que crean una forma de placa y una estructura cristalina y/o amorfa.

- 5 El producto catalítico de la invención posee una alta pureza y está generalmente libre de contaminantes orgánicos e inorgánicos. La mayoría de procedimientos convencionales que usan la impregnación para preparar catalizadores en soportes son llevados a cabo en disoluciones acuosas con diferentes sales metálicas, ácidos, y bases, tensioactivos y otros compuestos inorgánicos. Obtener un catalizador de alta pureza en un soporte usando procedimientos convencionales es muy difícil y normalmente implica muchas etapas de lavado y de purificación posterior. El presente procedimiento según un aspecto de la invención usa complejos orgánicos metálicos de alta pureza en forma cristalina para ser disueltos en disolventes orgánicos volátiles. Los ligandos orgánicos específicos elegidos degenerarán en otros fragmentos volátiles, que pueden retirarse fácilmente mediante centrifugado, separación, enjuagado con uno o más disolventes orgánicos, y evaporación al vacío con o sin calentamiento a baja temperatura. Esto tendrá como resultado que solamente se deposite el catalizador que contiene metal sobre el soporte elegido o preparado. Es evidente que la alta pureza de los catalizadores innovadores poseerá mejor actividad catalítica que los catalizadores que tienen algún residuo de contaminantes.

Otros aspectos, características y ventajas de la invención serán evidentes para las personas con un dominio normal de la técnica tras el repaso de la siguiente descripción de realizaciones específicas de la invención.

Breve descripción de los dibujos

- 20 La Figura 1(a) es una vista esquemática en planta de un producto catalítico policristalino en forma de placa que tiene múltiples composiciones "X", "Y" y "Z" según una realización, y la Figura 1(b) es una vista esquemática en alzado lateral del producto catalítico.

- 25 La Figura 2 es una ilustración esquemática de un producto catalítico poroso que comprende un primer material catalítico rodeado por un segundo material catalítico, según otra realización.

La Figura 3 es una vista en planta de un producto catalítico en forma de placa que comprende una estructura de soporte con múltiples materiales catalíticos diferentes fijados a la misma, según otra realización.

- 30 La Figura 4 es una imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) de un producto catalítico de platino en forma de placa sobre un soporte de carbono XC-72R.

- 35 La Figura 5 es un gráfico de un patrón de XRD de partículas de productos catalíticos que comprenden plata en un soporte de carbono XC-72R.

- La Figura 6 es una imagen de transmisión de alta resolución de las nanoplacas de la presente invención sobre un soporte de carbono. El panel derecho ilustra cuándo interactúan entre sí dos luces en forma de disco para formar una intersección o intersecciones. Dado que el platino es un metal pesado, la distribución uniforme del área gris es una indicación clara del grosor uniforme de la nanopartícula.

- 40 La Figura 7 es una imagen adicional de transmisión de alta resolución de un material de soporte con el nanocatalizador en forma de placa de la presente invención que muestra la distribución uniforme de las nanopartículas.

- 45 La Figura 8 es una imagen adicional de transmisión de alta resolución que muestra la distribución de las nanopartículas en un soporte de carbono.

- La Figura 9 es un diagrama de voltametría cíclica que compara los resultados obtenidos usando una realización de la presente invención frente a un catalizador comercial sometido a ensayo bajo condiciones idénticas. El catalizador de la presente invención mostró una actividad electrocatalítica excelente similar al producto comercial, pero con una reducción aproximadamente del 60% de carga del platino.

- 50 La Figura 10 muestra un par de imágenes de transmisión de alta resolución de un catalizador de la presente invención antes (izquierda) y después (derecha) de un protocolo de ensayo de degeneración acelerada después de 12 horas de barrido continuo a una tasa de 50 mV/seg. Es evidente después de un ensayo tan exigente, que dicho catalizador seguía teniendo una condición excelente en la superficie del soporte. La distribución uniforme y el tamaño de las nanopartículas mostraron una agregación o redistribución insignificante, las cuales son factores significativos que afectan a la durabilidad del rendimiento y de la vida útil de la pila.

Descripción detallada

- 60 Las realizaciones descritas en la presente memoria están relacionadas con un producto catalítico que tiene diversas composiciones y estructuras en una forma policristalina o amorfa o ambas con una forma similar a una placa, y un

procedimiento de fabricación de tal producto catalítico. Ciertas realizaciones están relacionadas con un producto catalítico que tiene nanopartículas catalíticas que son particularmente útiles en aplicaciones de pilas de combustible y de baterías.

Sin entrar en consideraciones teóricas, se cree que, cuando se compara con un producto catalítico esféricamente conformado que comprende nanopartículas catalíticas, un producto catalítico que tiene forma y morfología de placa posee una ventaja significativa en términos del área de superficie y disponibilidad de sitios activos para la catálisis. Por ejemplo, asumir que un tercio de un producto catalítico esférico hace contacto con un soporte catalítico, el área utilizable de un producto esférico es la mitad o menos que la del producto circular en forma de placa que tiene una masa equivalente. Las realizaciones del presente producto catalítico en forma de placa tienen una envergadura media desde aproximadamente unos nanómetros hasta aproximadamente 15 nanómetros que, dependiendo del grosor, se corresponde con áreas accesibles de 123% a 1100 % mayores que las de un producto catalítico esférico con la misma masa, queriendo decir "envergadura media" la dimensión media a lo largo de la superficie principal de la partícula catalítica; para una partícula circular en forma de placa la envergadura media es el diámetro. Es evidente que la estructura del presente producto catalítico proporciona mayor accesibilidad de moléculas a los sitios activos. Esto puede dar lugar a una actividad electroquímica significativamente mejorada a un nivel inferior de carga de catalizadores a base de platino.

Ahora, con referencia a las Figuras 1(a) y (b), y según una primera realización, un producto catalítico 10 que comprende nanopartículas catalíticas ("producto de nanopartículas catalíticas") puede fabricarse teniendo una estructura policristalina y/o amorfa, con forma similar a una placa y teniendo una composición de uno o más metales y sus aleaciones. Las nanocristalinas producidas están representadas esquemáticamente en la Figura 1(a) formando regiones del producto marcado como "X", "Y" y "Z", aunque en realidad la microestructura física puede ser bastante distinta en aspecto. Estas regiones pueden ser del mismo material para formar una única nanopartícula cristalina, o del mismo metal orientado en direcciones diferentes para formar una nanopartícula policristalina; o el mismo metal con diferentes estados de oxidación para formar un nanograno; o diferentes metales y/u óxidos metálicos para formar una nanopartícula policristalina. La mayoría de partículas individuales similares a una placa están fabricadas de muchas partículas menores que forman límites, bordes y/o zonas, que no se muestran en la Figura 1. La composición del producto 10 también puede ser homogénea o comprender múltiples metales.

El producto catalítico 10 puede comprender nanopartículas catalíticas policristalinas tales como platino o aleaciones de platino u otra u otras composiciones metálicas, y está fijado a una estructura de soporte catalítico. Se describe un procedimiento de fabricación de tal partícula catalítica generalmente como sigue:

(a) obtener los precursores seleccionados, bien preparándolos o bien adquiriendo productos comercialmente disponibles, siendo los precursores preparados de uno o más complejos orgánicos metálicos que comprenden un centro metálico y al menos un tipo de ligando orgánico, en el que al menos uno de los metales en la forma del producto es catalítico para la aplicación prevista y en el que los complejos orgánicos metálicos tienen el o los ligandos orgánicos iguales o similares; alternativamente, una combinación de diferentes ligandos en el mismo centro metálico también puede usarse con este fin;

(b) disolver los precursores seleccionados de complejo metálico en un disolvente orgánico para formar una disolución transparente de precursor;

(c) mezclar un material de soporte no soluble en un disolvente orgánico seleccionado hasta que se homogenice el material de soporte en el disolvente para formar una disolución de material de soporte; por ejemplo, por medio de ultrasonificación o similares. Preferiblemente, el disolvente orgánico seleccionado es idéntico o similar al usado en la etapa a;

(d) mezclar la disolución de precursor y la disolución de material de soporte para formar una disolución mixta y remover durante un periodo de tiempo para permitir que las moléculas del complejo orgánico metálico se absorban en la superficie del material de soporte;

(e) irradiar la disolución mixta, preferiblemente en un recipiente sellado, durante un tiempo deseado con agitación periódica de la disolución mixta. Repetir este proceso de irradiación (y agitación) de las moléculas del o de los complejos orgánicos metálicos hasta que se descompongan los ligandos de los centros de los iones metálicos, convirtiendo las moléculas del complejo orgánico metálico, de ese modo, en nanopartículas metálicas o de óxido metálico, al menos algunas de las cuales son el producto de nanopartículas catalíticas electroquímicamente activas; y todos los fragmentos de los ligandos orgánicos son solubles en el disolvente; y

(f) separar el producto catalítico preparado de la disolución mixta, retirando, de ese modo, el fragmento de ligandos orgánicos y el disolvente mediante centrifugado, separación, lavado y/o evaporación. Preferiblemente esto implica lavar el sólido con disolvente puro o una mezcla de disolventes puros al menos cinco veces.

Preferiblemente, el procedimiento incluye un tratamiento térmico posterior al vacío durante un periodo de tiempo seleccionado para retirar residuos orgánicos volátiles del producto 10 de nanopartículas catalíticas. Alternativamente,

el tratamiento térmico posterior puede ser procesado bajo condiciones atmosféricas diferentes de un vacío, incluyendo bajo nitrógeno o un gas reductor como el hidrógeno para evitar la oxidación adicional, o una combinación de ellos.

Iones metálicos adecuados para el precursor de complejo orgánico metálico incluyen, sin limitación: titanio, cromo, manganeso, hierro, cobre, níquel, cobalto, itrio, circonio, niobio, molibdeno, tecnecio, rutenio, rodio, paladio, plata, indio, estaño, bario, hafnio, tántalo, tungsteno, renio, osmio, iridio, platino, oro, talio, plomo, bismuto, lantano, samario, incluyendo combinaciones o aleaciones de los mismos. En la presente memoria puede usarse cualquier óxido metálico adecuado, incluyendo sin limitación, los óxidos metálicos enumerados en sus diversos estados de oxidación. La selección de las aleaciones metálicas incluye, sin limitación, compuestos binarios, ternarios o cuaternarios. Dependiendo de la selección del o de los metales, la estructura del o de los óxidos relacionados puede ser cristalina o amorfa.

Al menos uno de los metales seleccionados debería ser un material catalítico para la aplicación prevista; por ejemplo, puede seleccionarse platino como un material catalítico para una aplicación de PEM-FC.

El ligando orgánico seleccionado es volátil, fácilmente soluble en disolvente orgánico, no forma polímeros cuando es irradiado, tiene una temperatura de ebullición baja para una evaporación fácil, y sus fragmentos no reaccionan o se absorben fácilmente con el soporte o el metal. Ligandos orgánicos adecuados incluyen, sin limitación: carboxilato, AcAC, AcAC fluorado, alcoxi, azida, carbonilo, nitrato, amina, haluro, nitró y combinaciones de los mismos.

Se usan complejos metálicos fotosensibles para formar los presentes catalizadores. En todas las realizaciones, se usan ligandos orgánicos fotosensibles que pueden ser, además, volátiles y/o térmicamente sensibles para quelar los iones metálicos y producirán partículas catalíticas de pureza elevada. Estos ligandos están sometidos a fragmentación bajo irradiación condicional.

En la presente memoria puede usarse cualquier material de soporte adecuado como sabrá un experto en la técnica, bien disponible comercialmente o preparado *in situ*. Ejemplos incluyen negro de humo, grafito, dióxido de titanio, nanotubos de carbono, nanohilos, nanofibras, u otros materiales inertes adecuados, que no se descompongan o reaccionen con los complejos orgánicos metálicos para formar otros productos antes de formar la nanopartícula catalítica prevista bajo irradiación. Puede usarse una combinación de materiales. La forma del soporte puede ser, por ejemplo, esférica, esférica irregular, de placas delgadas, de estructura sólida o porosa. Preferiblemente, los sustratos no reaccionan con los precursores que producen los presentes catalizadores para formar precipitados. Además, un soporte con una cantidad limitada de poros de tamaño subnanométrico en la superficie puede ser adecuado para la producción de los catalizadores previstos.

Disolventes adecuados son disolventes polares orgánicos, que incluyen, sin limitación, metanol, etanol, 2-propanol, hexano, hexanos, cloroformo, diclorometano o combinaciones de los mismos. En la presente realización, al menos uno de los disolventes comprende un alcohol.

Se logra la irradiación usando un medio de irradiación adecuado para descomponer el complejo de precursor orgánico metálico; por ejemplo, luz ultravioleta, un láser, rayos de alta energía, microondas y similares.

El presente procedimiento descrito puede crear catalizadores de pureza elevada que comprenden metales y/o aleaciones metálicas tales como platino y aleaciones de platino. La Figura 4 y el Ejemplo 1 a continuación ilustran un producto real 10 de nanopartículas catalíticas de platino fijado a una estructura 12 de soporte de carbono que fue fabricada por el presente procedimiento descrito. Como puede verse en la Figura 4, el producto 10 de nanopartículas catalíticas tiene una estructura policristalina con una forma similar a una placa circular un tanto irregular. La naturaleza policristalina del producto 10 de nanopartículas catalíticas está confirmada por los múltiples picos mostrados en el patrón de XRD del gráfico mostrado en la Figura 5.

Debido a la elevada pureza de los complejos metálicos y a la fragmentación completa del ligando orgánico del centro metálico, el metal o los óxidos metálicos producidos pueden estar sustancialmente libres de contaminación. En particular, el metal o los óxidos metálicos producidos están libres de iones residuales tales como sodio, potasio, sulfato o nitrato, u otros ligandos orgánicos no volátiles que son usados en disolución acuosa en la mayoría de procedimientos de impregnación para preparar nanocatalizadores, lo cual puede afectar al rendimiento y a la durabilidad a largo plazo del catalizador.

El producto 10 de nanopartículas catalíticas de la presente realización puede tener un diámetro de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 1000 nm, de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 500 nm, de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 100 nm. El producto 10 de nanopartículas catalíticas puede ser poroso o poseer defectos cristalográficos incluyendo fallos de apilamiento, dislocaciones, gemelos, vacantes y/o incongruencias de retícula. Se cree que la mayoría de estos defectos cristalinos son ricos en sitios activos. Además, los defectos ubicados en las superficies del producto 10 de nanopartículas catalíticas pueden proporcionar mayor accesibilidad, así como actividad de reacción en la superficie de la partícula catalítica. Las nanopartículas porosas en forma de placa ofrecen la ventaja evidente de aumentar el área de superficie, así como los sitios activos que son conocidos comúnmente para mejorar la actividad catalítica.

En comparación con nanopartículas esféricas convencionales, cabe esperar que el presente producto 10 de nanopartículas en forma de placa sea capaz de atraer o liberar moléculas más fácilmente de sus superficies. Las nanopartículas esféricas adsorbidas sobre la superficie de soporte son de difícil acceso para las moléculas de gas a ciertos ángulos, reduciendo la cantidad de sitios activos disponibles.

5 En la presente realización, el producto 10 de nanopartículas catalíticas está fijado al soporte 12 empleando un procedimiento de reacción de superficie/superficie de contacto para descomponer compuestos orgánicos metálicos y depositar las partículas catalíticas directamente sobre la superficie de soporte. Las uniones químicas potenciales formadas entre las nanopartículas y el sustrato inmovilizan las partículas sobre el soporte. Sin entrar en consideraciones teóricas, se cree que este procedimiento evita la agregación de partículas, lo cual tiende a producirse durante un proceso convencional de deposición por impregnación. Se cree que la mayoría de reacciones catalíticas se produce en la superficie de los catalizadores, por lo tanto, la escisión de esta unión entre las nanopartículas y el material de soporte mediante reacción catalítica es improbable. Además, debido a la gran área de contacto del producto 10 de nanopartículas catalíticas con el material 12 de soporte, se cree que la unión entre el producto 10 de nanopartículas y el material 12 de soporte es mucho más fuerte que la unión entre una nanopartícula esférica adsorbida que tiene un área del soporte muy reducida con la que se hace contacto.

Las presentes placas de nanopartículas que están formadas tienen generalmente forma circular; sin embargo, pueden formarse otras formas. En ciertas realizaciones, el presente producto 10 de nanopartículas catalíticas tiene una forma circular relativamente uniforme en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 nanómetros en diámetro. La distribución dominante de tamaños puede encontrarse en un intervalo entre aproximadamente 3 y aproximadamente 25 nanómetros. Preferiblemente el grosor es de aproximadamente 10 nm o menor, aproximadamente 4 nm o menor, aproximadamente 2 nm o menor.

El producto 10 de nanopartículas catalíticas de la presente realización puede tener la forma de aleación (composición policristalina individual) o de materiales nanocompuestos (múltiples composiciones policristalinas), tal como: catalizador de Pt-paladio, catalizador de Pt-PtO₂, o catalizador de Pt-Ru, o catalizador de Pt-Pd-TiO₂ en forma de material nanocompuesto. Los presentes catalizadores pueden diferir de los usados comúnmente de forma comercial en términos de sus estructuras y/o formas. Normalmente, los presentes catalizadores no forman una estructura de núcleo-envoltura ni una forma esférica. Las presentes nanopartículas policristalinas pueden depositarse conjuntamente y formar límites y superficies uniformes. La deposición puede ser de tal forma que la mayoría de partículas presenten sus sitios activos, de forma que se mejore la actividad catalítica.

Si se desea preparar catalizadores de materiales nanocompuestos con diferentes metales, generalmente se prefiere usar ligandos orgánicos iguales o similar quelados con diferentes centros metálicos. Deberían seleccionarse diferentes complejos orgánicos metálicos para evitar su reacción y la formación de un precipitado después de mezclarse en el o los disolventes orgánicos.

Según una segunda realización y con referencia a la Figura 2, se divulga un producto 14 de nanopartículas catalíticas en forma de placa que comprende dos tipos diferentes de nanopartículas que forman conjuntamente una microestructura porosa, denominada en la presente memoria primera nanopartícula 16 y segunda nanopartícula 18. La primera nanopartícula 16 está marcada B en la Figura 2 y es predepositada sobre un material de soporte (no mostrado) y crea una forma de placa; la segunda nanopartícula 18 está marcada A y es depositada subsiguientemente en torno a la primera nanopartícula 16 predepositada para crear una forma de tipo "engranaje" en torno a la primera nanopartícula 16.

Para crear esta estructura con forma de engranaje de dos nanopartículas, se seleccionan dos precursores metálicos para que tengan fotosensibilidades marcadamente diferentes, y se modifica el procedimiento para incluir dos etapas de irradiación, cada una a una longitud de onda diferente (y posiblemente también en un momento diferente). Esto permite que se forme, en primer lugar, la primera nanopartícula 16 sobre el material de soporte, mientras que la descomposición de ligandos del segundo precursor de complejo orgánico metálico sigue con una tasa de descomposición mínima o insignificante. Una vez se ha formado la primera nanopartícula 16 sobre el material de soporte (es decir, después de que la primera irradiación y la etapa de remover hayan descompuesto el ligando de este primer precursor de complejo orgánico metálico), puede aplicarse la segunda etapa de irradiación para formar la segunda nanopartícula 18 en torno a la primera nanopartícula predepositada 16.

Controlando la relación molar o los ligandos de los complejos orgánicos metálicos para controlar la cantidad de la formación subsiguiente de nanopartículas metálicas, puede crearse una estructura complementaria con una forma de tipo engranaje como se muestra en la Figura 2. También se cree que con cierta cantidad seleccionada del o de los segundos complejos orgánicos metálicos, la segunda nanopartícula 18 subsiguientemente depositada puede ser depositada encima de la primera nanopartícula 16 con cobertura parcial o completa.

Ahora con referencia a la Figura 3, el procedimiento de la segunda realización puede modificarse controlando las condiciones de procesamiento y la selección de complejos metálicos y sus contenidos relacionados en la disolución para producir un producto 20 de nanopartículas catalíticas en forma de placa que tiene una estructura de uno o más tipos de nanopartículas metálicas diferentes (mostrados como a, b y c en la Figura 3) que están embebidas en un

soporte constituido por otro tipo de nanopartículas metálicas (mostrado como d en la Figura 3). Pueden formarse diferentes metales mediante un proceso de deposición conjunta.

El metal del segundo precursor de complejo orgánico metálico se absorberá preferiblemente en la primera nanopartícula metálica predepositada 16 debido a una mejor diferencia de fuerzas de atracción entre el metal y el ligando orgánico en comparación con la existente entre un material de soporte de carbono (no mostrado) y el mismo ligando orgánico.

Cabe esperar que la estructura de nanopartículas de esta realización sea particularmente ventajosa, dado que los muchos bordes, caras y límites crean sitios activos adicionales aumentando el área activa, especialmente de la segunda nanopartícula metálica 18. En otras palabras, este tipo de estructura expondrá ventajosamente la mayoría de sitios activos a los reactivos mientras que los otros metales u óxidos metálicos funcionales tienen una separación menor con una carga mínima, como Pd para mejorar la actividad electroquímica del Pt para la reducción de oxígeno. En una aplicación de PEM-FC, esta estructura porosa permite que las moléculas de reactivo accedan a sitios activos en la estructura porosa.

Ejemplos

Se ilustrará la presente invención, además, en los siguientes ejemplos. Sin embargo, se debe entender que estos ejemplos tienen fines únicamente ilustrativos, y no deberían usarse para limitar el alcance de la presente invención en modo alguno.

Ejemplo 1: Preparación de nanoplacas de Pt sobre soporte de carbono

Se disolvió un precursor de complejo de trifluoroacetilacetato de platino(II) en diclorometano. Un material de soporte de carbono Cabot XC-72R con cinco veces la masa equivalente de platino fue homogenizado en disolución de etanol antes de que se añadiese la disolución de complejo de platino. Se removió la disolución a temperatura ambiente cubierta con papel de aluminio durante una hora. Esta disolución fue vertida en un recipiente de fondo plano para formar una capa delgada. Se colocó una placa de cuarzo en la parte superior del recipiente y una lámpara UV con un filtro irradió la disolución durante un periodo de tiempo dependiendo de la concentración de fotosensibilidad del complejo metálico. Una agitación periódica de la disolución fue aplicada durante el proceso. Cuando se completó la reacción, el sólido fue centrifugado, lavado con disolvente puro múltiples veces, y secado en un horno de vacío durante una hora a 60°C para retirar compuestos orgánicos residuales incluyendo el disolvente de traza absorbido sobre la superficie del soporte de carbono.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, tales como la mostrada en la Fig. 4, mostraron que las nanopartículas preparadas de platino tenían una forma circular similar a una placa y fueron depositadas sobre el soporte de carbono de manera uniforme (como se muestra en las Figuras 6 y 7).

El porcentaje de las partículas que se encontraron en el intervalo de 3-5 nm fue superior al 90%. Las diferentes orientaciones de las periferias de la red mostraron que las nanopartículas de platino

Ejemplo 2: Preparación de nanoplacas de Ag-TiO₂ sobre soporte de carbono

Se disolvieron tanto un precursor de complejo de trifluoroacetilacetato de plata(I) como un complejo de bis(isopropanoxil)bis(acetilacetato) de titanio (IV) en etanol absoluto. Un material de soporte de carbono Cabot XC-72R con cinco veces la masa equivalente de precursor de complejo de plata fue homogenizado en disolución de etanol antes de que se añadiesen los dos precursores de complejo metálico. La disolución fue removida a temperatura ambiente cubierta con papel de aluminio durante un periodo de tiempo para garantizar la mejor adsorción de los complejos metálicos sobre el soporte. Esta disolución fue vertida en un recipiente de fondo plano para formar una capa delgada. Se colocó una placa de cuarzo en la parte superior del recipiente y una lámpara UV con un filtro irradió la disolución durante un periodo de tiempo dependiendo de la concentración de los complejos metálicos. Se aplicó una agitación periódica de la disolución durante todo el proceso. El sólido fue centrifugado, lavado con disolvente puro múltiples veces, y secado en un horno de vacío a una temperatura entre 50 - 70°C para retirar todos los compuestos orgánicos residuales incluyendo el disolvente de traza absorbido sobre la superficie del soporte de carbono.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución mostraron que las nanopartículas preparadas de platino tenían una forma circular similar a una placa y fueron depositadas sobre el soporte de carbono. Puede verse el TiO₂ como un depósito amorfo, sin periferias visibles. Las diferentes orientaciones de las periferias de la red mostraron que las nanopartículas de plata tenían una estructura policristalina. Indexando las periferias de la red, se identificaron plata y óxido mixto de plata (II).

El patrón de difracción de rayos X del catalizador preparado indicaba que la plata era plata policristalina. No se observaron picos de óxido de plata posiblemente debido a las limitaciones del procedimiento de detección.

Ejemplo 3: Preparación de un nanocatalizador bimetálico con forma similar a una placa

Se disolvió un primer precursor de complejo orgánico metálico de trifluoroacetilacetato de paladio(II) en un diclorometano para formar una disolución. Un material de soporte de negro de humo XC-72R con cinco veces la masa equivalente de paladio homogenizado en alcohol fue añadido en la disolución para formar una mezcla. La mezcla fue removida hasta que se mezcló de forma homogénea. Se añadió a la mezcla un segundo precursor de complejo orgánico metálico de trifluoroacetilacetato de Pt(II), en una cantidad que es la mitad de los moles equivalentes del precursor de paladio. La disolución fue vertida en una caja de vidrio de cuarzo y cubierta con una placa de cuarzo. Entonces, la disolución fue irradiada durante un periodo de tiempo hasta que se descompusieron todos los complejos metálicos. Se aplicó una agitación periódica durante todo el proceso. Debido a la cantidad de complejos metálicos, el tiempo de irradiación puede durar de varias horas a unos días. La disolución resultante fue centrifugada, lavada con disolvente puro múltiples veces, y secada bajo vacío. El catalizador obtenido fue secado adicionalmente durante dos horas bajo una tubería de vacío a 200 grados Celsius antes de la medición electroquímica.

Se llevó a cabo la correlación de dispersión de energía de rayos X de los nanocatalizadores bimetálicos preparados. Esta mostró que el catalizador preparado comprende nanopartículas de Pt, nanopartículas de Pd y nanopartículas de aleación de Pt-Pd individuales, encontrándose la mayoría en el intervalo de tamaño de 4-6 nm.

El diagrama de voltametría cíclica mostrado en la Figura 9 muestra que el catalizador preparado en un electrodo de carbono vítreo (bot120126) tenía una actividad electroquímica excelente para la reducción de oxígeno en una disolución de ácido perclórico 0,1 M.

Los datos de TGA indicaron que el porcentaje del contenido metálico fue de 11,5% del producto, lo cual concuerda con el resultado obtenido de la medición de dispersión de energía de rayos X, dentro del margen de error.

La invención incluye todas las realizaciones, modificaciones y variaciones sustancialmente descritas anteriormente en la presente memoria y con referencia a los ejemplos y figuras. Será evidente para los expertos en la técnica que pueden realizarse ciertas variaciones y modificaciones sin alejarse del alcance de la invención definida en las reivindicaciones. Ejemplos de tales modificaciones incluyen la sustitución de equivalentes conocidos para cualquier aspecto de la invención para lograr el mismo resultado sustancialmente de la misma forma.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación de nanopartículas catalíticas con forma similar a una placa fijadas a una estructura de soporte de catalizador que comprende:
 - 5 (a) seleccionar precursores fotosensibles preparados o adquiridos que son uno o más complejos orgánicos metálicos, cada uno de los cuales comprende un ion metálico y al menos un tipo de ligando orgánico y el ligando orgánico es volátil, con una temperatura de ebullición baja, es fácilmente soluble en disolventes orgánicos adecuados, no se polimeriza cuando se expone a la irradiación, y no reacciona de forma indebida con el material de soporte,
 - 10 (b) disolver los precursores seleccionados de complejos metálicos en un disolvente orgánico para formar una disolución de precursor transparente,
 - (c) dispersar un material de soporte no soluble en un disolvente orgánico seleccionado hasta que se homogenice el material de soporte en el disolvente para formar una disolución de material de soporte,
 - 15 (d) mezclar la disolución de precursor y la disolución de material de soporte para formar una disolución mixta y remover durante un periodo de tiempo para permitir que las moléculas del complejo orgánico metálico se adsorban sobre la superficie del material de soporte,
 - 20 (e) irradiar la disolución mixta usando un medio de irradiación adecuado para descomponer el complejo orgánico metálico fotosensible durante un tiempo deseado con agitación periódica de la disolución mixta hasta que se descompongan los ligandos de los iones metálicos, convirtiendo, de ese modo, las moléculas del complejo orgánico metálico en nanopartículas metálicas o de óxido metálico, siendo al menos algunas de las cuales nanopartículas catalíticas y todos los fragmentos de los ligandos orgánicos son solubles en el disolvente, y
 - 25 (f) separar el producto catalítico de la disolución mixta, retirando, de ese modo, el fragmento de los ligandos orgánicos y el disolvente mediante centrifugado, separación, lavado y/o evaporación.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha separación implica lavar con disolvente puro o una mezcla de disolventes puros al menos cinco veces.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que los disolventes orgánicos son diferentes entre sí.
- 30 4. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en el que se selecciona el metal del grupo constituido por: titanio, cromo, manganeso, hierro, cobre, níquel, cobalto, itrio, circonio, molibdeno, rutenio, rodio, paladio, plata, indio, estaño, bario, hafnio, tántalo, renio, osmio, iridio, platino, oro, talio, plomo, bismuto, lantano, samario, y combinaciones o aleaciones u óxidos metálicos de los mismos.
5. Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que el metal es plata, platino o platino/paladio.
- 35 6. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en el que se selecciona el ligando orgánico del grupo constituido por: carboxilato, AcAC, AcAC fluorado, alcoxi, azida, carbonilo, nitrato, amina, haluro, nitro y combinaciones de los mismos.
7. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en el que se selecciona el material de soporte del grupo constituido por: negro de humo, grafito, dióxido de titanio, nanotubos de carbono, nanohilos, nanofibras y combinaciones de los mismos.
- 40 8. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en el que se seleccionan los disolventes orgánicos del grupo constituido por: metanol, etanol, 2-propanol, hexano, hexanos, cloroformo, diclorometano y combinaciones de los mismos.
9. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en el que dicho medio de irradiación comprende al menos uno de luz ultravioleta, luz láser, rayos de alta energía y microondas.
- 45 10. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en el que dicha selección incluye seleccionar complejos orgánicos metálicos fotosensibles primero y segundo que tienen fotosensibilidades marcadamente diferentes, comprendiendo cada uno un centro metálico catalítico y al menos un tipo de ligando orgánico y, en el que dicha irradiación incluye una primera irradiación a una longitud de onda adecuada para descomponer el primer complejo orgánico metálico para permitir la predeposición de un primer producto nanoparticulado catalítico en forma de placa sobre el material de soporte y, subsiguientemente, una segunda irradiación a una longitud de onda diferente adecuada para descomponer el segundo complejo orgánico metálico para formar un segundo producto nanoparticulado catalítico en forma de placa en torno al primer producto nanoparticulado catalítico con forma de placa predepositado.
- 50 11. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente y, que comprende, además, un tratamiento térmico posterior, bien bajo:
- 55

un vacío durante un periodo seleccionado de tiempo para retirar residuos orgánicos volátiles del producto de nanopartículas catalíticas, o

5 bajo condiciones atmosféricas diferentes de un vacío, incluyendo bajo nitrógeno o hidrógeno o una combinación de los mismos.

10 12. Un producto catalítico con forma similar a una placa producido por el procedimiento de cualquier reivindicación precedente, comprendiendo el producto nanopartículas con estructura policristalina y/o amorfa, siendo dichas nanopartículas catalíticas adsorbidas sobre un material de soporte no soluble y, por lo tanto, fijadas al mismo, teniendo cada una de las nanopartículas catalíticas una superficie superior, una superficie inferior y un grosor, siendo dicho grosor inferior al diámetro máximo de dicha superficie superior.

13. Un producto según la reivindicación 12, en el que se selecciona el metal catalítico del grupo constituido por uno o más de: titanio, cromo, manganeso, hierro, cobre, níquel, cobalto, itrio, circonio, niobio, molibdeno, tecnecio, rutenio, rodio, paladio, plata, indio, estaño, bario, hafnio, tántalo, renio, osmio, iridio, platino, oro, talio, plomo, bismuto, lantano, samario y combinaciones y aleaciones de los mismos.

15 14. Un producto según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13, en el que dichas nanopartículas comprenden, además, defectos cristalográficos, comprendiendo dichos defectos cristalográficos al menos uno de fallos de apilamiento, dislocaciones, gemelos, vacantes e incongruencias de retícula.

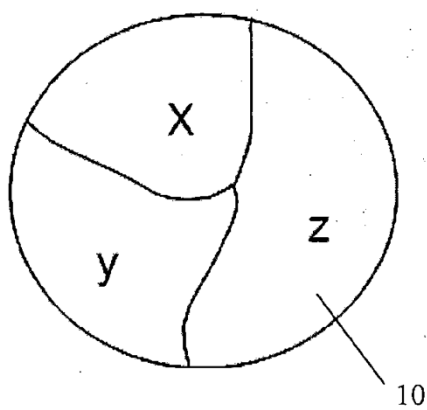


Figura 1(a)

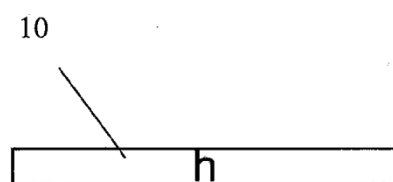


Figura 1(b)

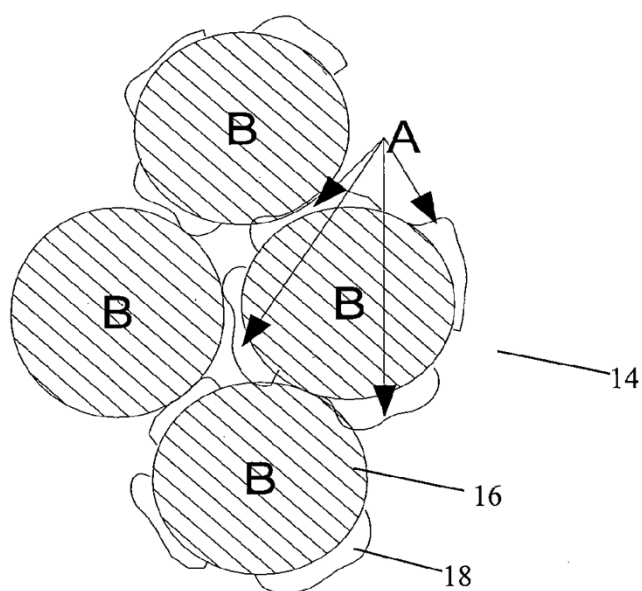


Figura 2

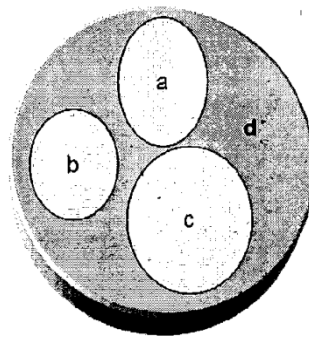


Figura 3

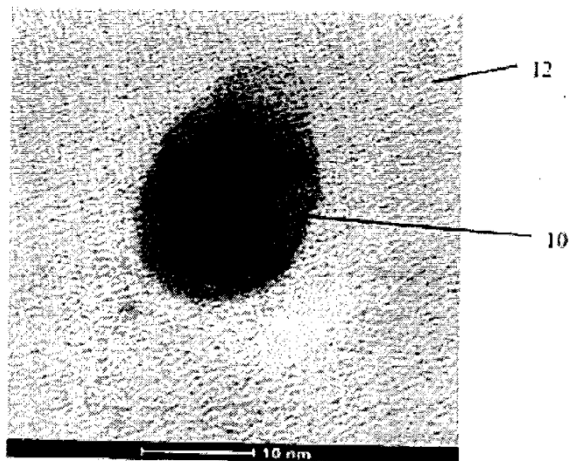


Figura 4

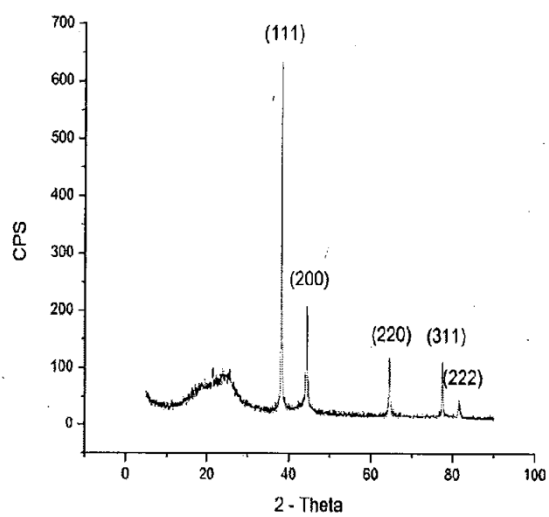


Figura 5

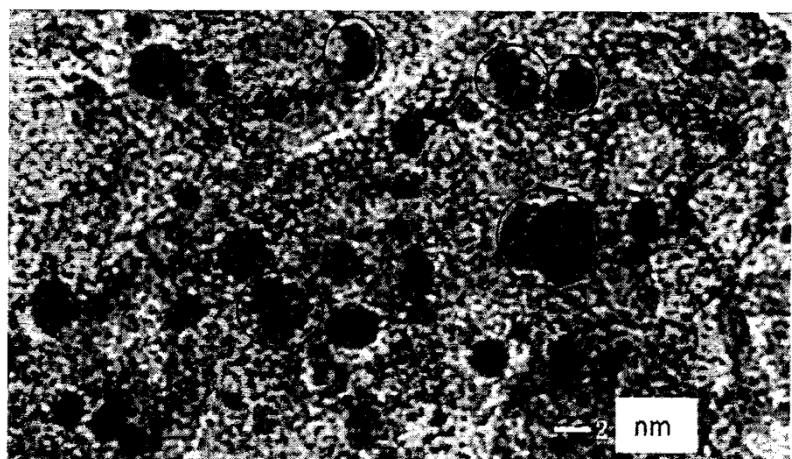


Fig. 6

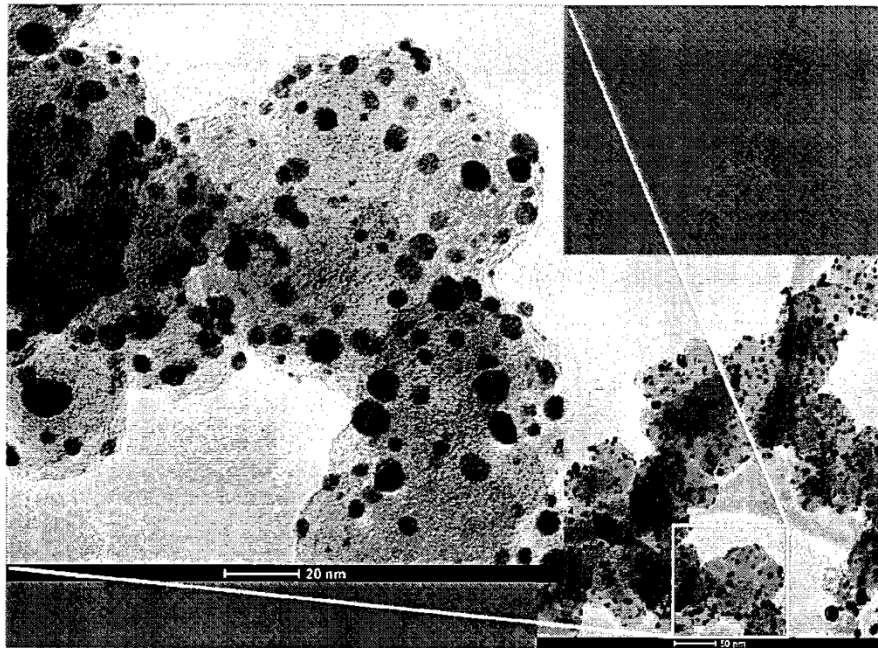


Fig. 7

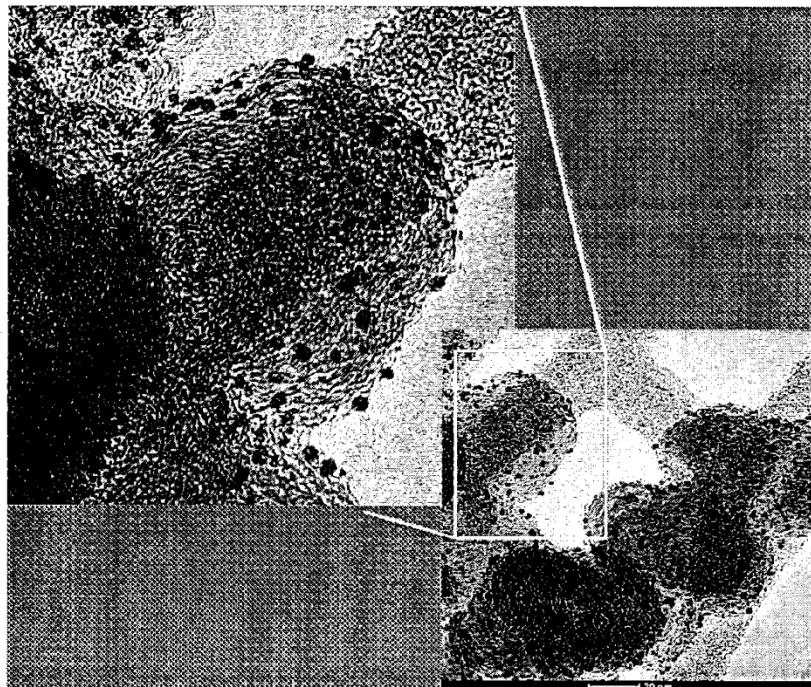


Fig. 8

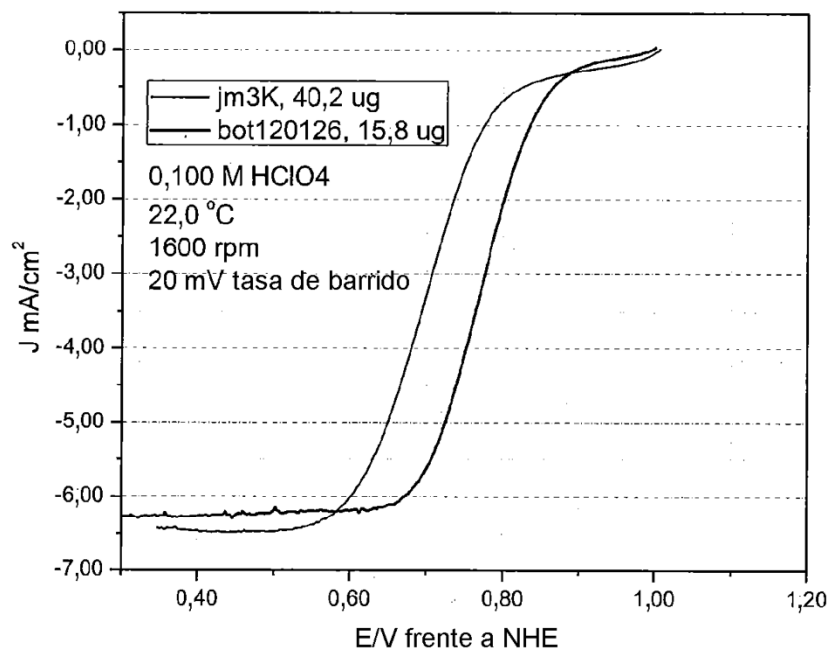


Fig. 9

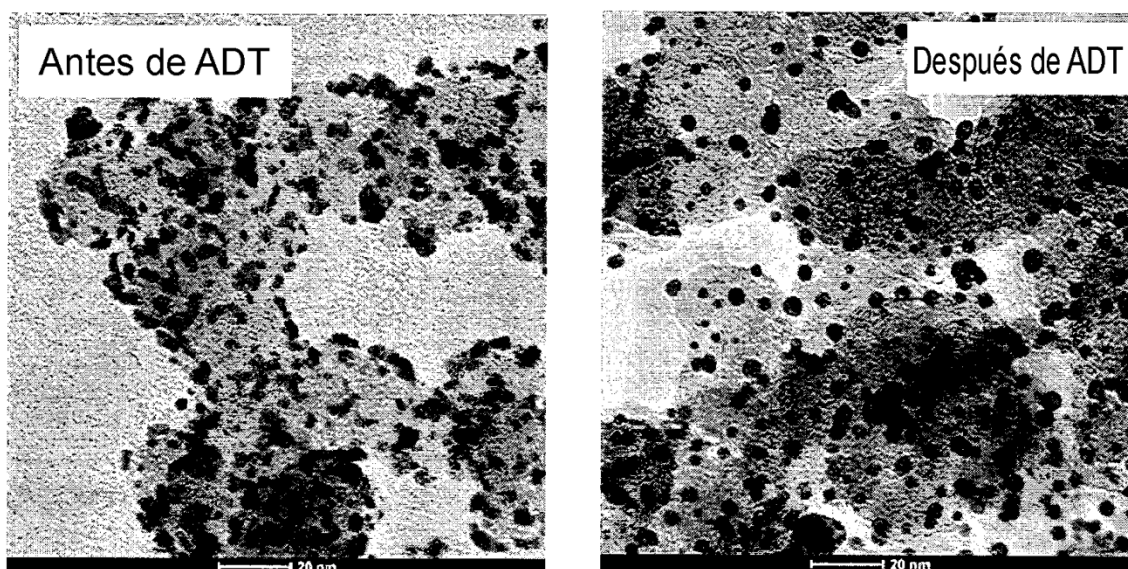


Fig. 10