

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 961 540**

51 Int. Cl.:

B01J 23/42 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2017 E 17197763 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2023 EP 3473337**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de partículas de platino soportadas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.03.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

NESELBERGER, MARKUS;
HASCHÉ, FRÉDÉRIC;
SCHÖFFLER, RIANNE;
EWEINER, FLORIAN y
NEUSCHÜTZ, MARK

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 961 540 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

Procedimiento para la preparación de partículas de platino soportadas

5 La presente invención se refiere a la preparación de partículas de platino soportadas, que pueden usarse como catalizador en pilas electroquímicas o celdas de electrólisis.

Se sabe que las partículas de platino, que se han aplicado sobre un material de soporte, tal como por ejemplo carbono, se usan como catalizadores para pilas electroquímicas (por ejemplo, pilas electroquímicas de membrana de intercambio de protones (PEM)) o celdas de electrólisis (por ejemplo, para la electrólisis del agua). Estas composiciones de catalizador soportadas contienen como componentes el material catalíticamente activo (partículas de platino) y el material de soporte que habitualmente se encuentra igualmente en forma de partículas (por ejemplo, partículas de carbono). Las reacciones que se catalizan con este sistema de catalizador son reacciones de superficie. Por tanto, la superficie de platino disponible es de importancia decisiva y debía ser tan grande como fuera posible (maximización de la superficie de platino accesible). Esto implica hacer las partículas de platino lo más pequeñas posible para conseguir una relación de superficie con respecto a volumen lo más grande posible. Sin embargo, un tamaño de partícula decreciente de estas partículas de platino conduce a una estabilidad más baja en el campo circundante electroquímico usado. Por tanto es necesario, por un lado, configurar las partículas de platino tan grandes como sea necesario para conseguir una estabilidad suficiente, sin embargo, por otro lado, mantenerlas lo más pequeñas posible para conseguir una actividad de masa suficientemente alta (es decir, una corriente normalizada sobre la masa de platino con tensión dada).

Para maximizar la superficie de platino electroquímicamente activa (suma de la superficie de todas las partículas de platino, que es accesible electroquímicamente), es necesario distribuir las partículas de platino de la manera más uniforme posible y con alto grado de dispersión sobre el soporte. Además, las condiciones de síntesis debían seleccionarse de modo que se formen las partículas de platino muy predominantemente sobre el soporte, mientras se evita en lo posible la formación de aglomerados de partículas de platino no soportados.

J.C. Meier y col., Beilstein J. Nanotechnol., 2014, 5, pág. 44-67, describen composiciones de catalizador para pilas electroquímicas, que contienen carbono como material de soporte y partículas de platino. Las propiedades de las partículas de platino soportadas en carbono están resumidas en la tabla 1. Los tamaños de partícula de las partículas de platino se determinaron por medio de registros TEM. Dado que con este método se considera solo un número muy limitado de partículas de platino y no se detectan de manera fiable las partículas de platino que se encuentran, por ejemplo, en los poros del material de soporte, TEM no permite ninguna determinación fiable de la distribución del tamaño de partícula de las partículas de platino. Según la tabla 1 de la publicación se determinaron, con un tamaño de las partículas de platino promedio determinado a través de TEM de 3-4 nm en HClO₄, actividades de masa de 0,32 A/mg de Pt y 0,35 A/mg de Pt. En caso de una reducción adicional del tamaño de partícula promedio de las partículas de platino hasta 1-2 nm pudieron conseguirse actividades de masa de más de 0,40 A/mg de Pt. Debido al tamaño de partícula muy bajo disminuye claramente, sin embargo, la estabilidad de las partículas de platino.

Para la preparación de partículas de platino soportadas en carbono se conocen una serie de procedimientos, véase, por ejemplo, el artículo de resumen de K.B. Kokoh y col., Catalysts, 2015, 5, pág. 310-348. La formación de partículas de platino sobre un soporte de carbono puede realizarse, por ejemplo, a través del método de microemulsión, el método de poliol o un procedimiento en el que se impregna en primer lugar el soporte con un compuesto de platino y a continuación este compuesto de platino se reduce para dar platino metálico.

En el método de microemulsión se usan habitualmente tensioactivos, que pueden adsorberse en la superficie de las partículas de platino que se forman y deben eliminarse antes de la aplicación de las partículas de platino soportadas como catalizador.

En el método de poliol actúa el alcohol polihidroxilado (por ejemplo, etilenglicol) tanto como disolvente como también como agente reductor. Durante la oxidación del poliol se producen compuestos que interactúan con la superficie de las partículas de platino que se forman y por tanto estabilizan las partículas. Antes de la aplicación de las partículas de platino soportadas como catalizador, deben separarse estos compuestos adsorbidos mediante un tratamiento adecuado (por ejemplo, tratamiento térmico o lavado con un ácido).

Tal como se ha mencionado ya anteriormente, se conoce también impregnar en primer lugar un material de soporte a base de carbono, que se ha dispersado en un medio acuoso, con un compuesto de platino que actúa como precursor (etapa de impregnación) y a continuación reducir el compuesto de platino que se encuentra sobre el material de soporte para dar platino metálico (etapa de reducción).

Para la etapa de reducción puede retirarse el material de soporte impregnado con el compuesto de platino del medio acuoso y secarse para tratarse a continuación a temperatura más alta con un gas reductor, tal como hidrógeno. Esto puede conducir, sin embargo, a una aglomeración de partículas de platino adyacentes y por consiguiente a un aumento indeseado y también difícilmente controlable del tamaño de partícula.

65

Como alternativa, puede realizarse la reducción del compuesto de platino que se encuentra sobre el material de soporte ya en el medio acuoso. Como agente reductor pueden usarse, por ejemplo, NaBH_4 , ácido fórmico, hidrógeno (H_2), tiosulfato de sodio, formaldehído o hidrazina.

5 El documento US 2006/0099483 A1 describe un procedimiento para la preparación de un material de soporte, sobre el que pueden aplicarse partículas de catalizador. En este procedimiento se mezcla, por ejemplo, un óxido inorgánico como SiO_2 con un material a base de carbono (por ejemplo, negro de carbono o carbón activo) y se somete a un tratamiento térmico. Sobre el material de soporte obtenido a este respecto pueden aplicarse partículas metálicas a través de un procedimiento de impregnación con reducción posterior. A través de un tratamiento con
10 un ácido o base puede retirarse de nuevo parcialmente el óxido inorgánico del material de soporte.

El documento US 2006/0159980 A1 describe un procedimiento para la preparación de partículas de platino soportadas, en donde se pone en contacto un compuesto de platino en presencia de un polímero intercambiador de cationes en un medio líquido con un agente reductor y se reduce para dar partículas de platino metálicas y se añaden al medio líquido a continuación un material de soporte (por ejemplo, un material de carbono) y un agente de precipitación (por ejemplo, un ácido).
15

El documento US 2008/0020924 A1 describe un procedimiento para la preparación de partículas de platino soportadas como catalizador para pilas electroquímicas. El procedimiento se realiza en una solución de etilenglicol, cuyo contenido en agua es de como máximo el 10 % en volumen.
20

El documento WO 2017/059192 A1 describe un procedimiento para la preparación de 2,5-dicloroanilina en presencia de partículas de platino soportadas, que actúan como catalizador de hidrogenación. La preparación de las partículas de platino soportadas puede realizarse en un medio acuoso.
25

Un objetivo de la presente invención es la preparación de partículas de platino soportadas (es decir, que se encuentran sobre un material de soporte) a través de un procedimiento que pueda realizarse de manera sencilla y eficaz y las partículas se distribuyan a ser posible de manera uniforme y con alto grado de dispersión sobre el soporte, evitándose en lo posible al mismo tiempo la formación de partículas de platino aglomeradas, no soportadas.
30 Otro objetivo de la presente invención es la facilitación de una composición de catalizador a base de partículas de platino soportadas, que presente buenas propiedades catalíticas, en particular una alta actividad de masa.

La invención se soluciona mediante un procedimiento para la preparación de una composición de catalizador, en donde

35 (i) en un medio acuoso, cuyo contenido en agua es de más del 50 % en volumen, se impregna un material de soporte en forma de partículas de carbono con un compuesto de platino, de modo que el compuesto de platino se adsorbe en la superficie de las partículas de carbono,

40 (ii) el material de soporte impregnado en el medio acuoso se pone en contacto con un agente reductor con agitación con un valor de pH en el intervalo de 3,5-6,0 y un número de Reynolds del agitador de al menos 50.000, de modo que se forman partículas de platino metálicas sobre la superficie de las partículas de carbono.

En el contexto de la presente invención se reconoció que puede realizarse un alto grado de dispersión de partículas de platino metálicas sobre el material de soporte con al mismo tiempo proporción muy baja de partículas de platino no soportadas, cuando para la etapa de reducción (ii) se cumplen ambas de las condiciones mencionadas anteriormente, o sea un valor de pH en el intervalo de 3,5-6,0 y además un número de Reynolds del agitador suficientemente alto de al menos 50.000 (es decir, un mezclado suficientemente turbulento del medio acuoso). Cuando uno de estos parámetros de procedimiento no se cumple, esto puede conducir, tal como muestran los siguientes ejemplos, a una distribución irregular de las partículas de platino metálicas sobre el material de soporte y/o a la formación de aglomerados de partículas de platino no soportados.
45
50

Tal como conoce el experto, el número de Reynolds en el sector de la técnica de agitación (en este contexto también conocido como número de Reynolds del agitador) representa una medida de cómo de intenso se agita un medio líquido. Para valores del número de Reynolds del agitador de más de 10.000 se considera un medio líquido como mezclado de manera turbulenta.
55

En el contexto de la presente invención debe superarse, sin embargo, aún claramente este límite inferior para un mezclado turbulento. En combinación con el intervalo de valor de pH según la invención, esto conduce a un grado de dispersión muy alto de las partículas soportadas, mientras que se suprime de manera muy eficaz la formación de partículas de platino no soportadas.
60

El experto conoce generalmente materiales de soporte adecuados en forma de partículas de carbono que pueden actuar como soporte para partículas de platino.

65 A modo de ejemplo pueden mencionarse negro de carbono ("*carbon black*", por ejemplo, negro de carbono de acetileno ("*acetylene black*"), negro de carbono de canal ("*channel black*"), negro de carbono de horno ("*furnace*

black”), negro de carbono de lámpara (“*lamp black*”) o negro de carbono termal (“*thermal black*”), carbón activo (“*activated carbon*”), carbono pirolítico, grafito, un carbono derivado de carburo (“*carbide-derived carbon*”), nanotubos de carbono, grafeno, carbonos mesoporosos, carbonos dopados con nitrógeno o con boro o una mezcla de al menos dos de estos materiales de carbono.

5 Preferiblemente, el material de soporte a base de carbono presenta una superficie BET alta para fomentar la formación de partículas de platino finamente dispersadas. El material de soporte presenta, por ejemplo, una superficie BET de al menos 10 m²/g, más preferiblemente al menos 50 m²/g o al menos 150 m²/g, por ejemplo 10-2000 m²/g o 50-1500 m²/g o 150-1300 m²/g.

10 Opcionalmente, el material de soporte a base de carbono puede ser poroso. Por ejemplo, el material de soporte presenta un volumen de poros de al menos 0,1 ml/g, más preferiblemente al menos 0,2 ml/g o al menos 0,3 ml/g, por ejemplo 0,1-4,0 ml/g o 0,2-3,5 ml/g o 0,3-3,0 ml/g.

15 Estos materiales de soporte están disponibles comercialmente o pueden prepararse a través de procedimientos que son conocidos por el experto.

Los compuestos de platino, que pueden usarse para la impregnación de un material de soporte y una reducción que se realiza después para dar platino metálico, son conocidos por el experto.

20 Por ejemplo, el compuesto de platino es un compuesto de Pt(II) o un compuesto de platino(IV), por ejemplo una sal de Pt(II) o Pt(IV) o un compuesto de complejo de Pt(II) o Pt(IV) o un compuesto organometálico de Pt. Como compuestos de platino a modo de ejemplo pueden mencionarse ácido hexacloroplatínico o una sal de este ácido, un nitrato de platino, un haluro de platino, acetilacetato de platino u oxalato de platino o una mezcla de al menos dos de estos compuestos.

25 Siempre que las partículas de platino metálicas que van a generarse con el procedimiento según la invención deban contener aún un elemento de aleación, pueden añadirse al medio acuoso adicionalmente al compuesto de platino uno o varios compuestos metálicos. En este caso, las partículas de carbono que actúan como material de soporte se impregnan no solo con el compuesto de platino, sino también con el compuesto metálico adicional. En el caso de este compuesto metálico adicional puede tratarse por ejemplo de un compuesto de uno de los siguientes metales: Ru, Pd, Ir, Cr, Co, Ni, Cu, Fe, Mn, W, V. Este compuesto adicional puede ser, por ejemplo, una sal, un complejo o un compuesto organometálico.

El medio acuoso presenta preferiblemente un contenido en agua de más del 70 % en volumen.

35 Para la etapa de impregnación pueden introducirse en el medio acuoso el material de soporte a base de carbono y el compuesto de platino que va a depositarse sobre el material de soporte simultáneamente o también sucesivamente. Por ejemplo, en primer lugar se dispersa el material de soporte en el medio acuoso y a continuación se dosifica el compuesto de platino (por ejemplo, en forma de una solución acuosa).

40 El experto conoce las condiciones adecuadas para la impregnación del material de soporte a base de carbono con el compuesto de platino. Preferiblemente, se agita el medio acuoso durante la etapa de impregnación. La potencia del agitador puede variarse a este respecto por un amplio intervalo. Por ejemplo, puede realizarse ya la etapa de impregnación con un número de Reynolds del agitador de al menos 50.000 o al menos 75.000 o incluso al menos 90.000 (por ejemplo, 50.000-200.000 o 75.000-180.000 o 90.000-150.000). Como alternativa, es también posible realizar la etapa de impregnación con un número de Reynolds del agitador inferior a 50.000.

El valor de pH del medio acuoso durante la etapa de impregnación puede variarse por un amplio intervalo. Por ejemplo, el medio acuoso presenta durante des etapa de impregnación un valor de pH de como máximo 6,0.

50 Durante la etapa de impregnación, la temperatura del medio acuoso es, por ejemplo, de 20 °C-95 °C, más preferiblemente de 40 °C a 90 °C o de 60 °C a 80 °C. Para la determinación del número de Reynolds del agitador durante la etapa (i) se usan la densidad y viscosidad dinámica del agua a esta temperatura T.

La relación en masa del platino que se encuentra en el compuesto de platino con respecto al material de soporte es por ejemplo de 1/10 - 8/10, más preferiblemente de 2/10 -7/10.

El material de soporte se encuentra en el medio acuoso por ejemplo en una cantidad del 0,05 % en peso al 2,5 % en peso, más preferiblemente del 0,1 al 2,0 % en peso.

60 La duración de la etapa de impregnación se selecciona de modo que pueda depositarse el compuesto de platino en cantidad suficiente sobre las partículas de carbono que actúan como material de soporte. Un periodo de tiempo adecuado puede determinarse por el experto por medio de ensayos rutinarios.

65 Durante la etapa de impregnación se adsorbe el compuesto de platino en el material de soporte, es decir en la superficie de las partículas de carbono. En el caso de las partículas de carbono porosas puede tratarse a este

respecto también de una superficie interna, es decir que se encuentra dentro de los poros. Como resultado de la etapa (i) se obtiene un material de soporte impregnado.

5 Tal como se ha mencionado ya, en la etapa de reducción (ii) se lleva a contacto el material de soporte impregnado en el medio acuoso con agitación con un valor de pH en el intervalo de 3,5-6,0 y un número de Reynolds del agitador de al menos 50.000 con un agente reductor.

10 Mediante la puesta en contacto con el agente reductor se forman partículas de platino metálicas sobre el material de soporte (es decir, sobre la superficie de las partículas de carbono). La composición de catalizador preparada con el procedimiento según la invención contiene las partículas de platino metálicas, por ejemplo, en una cantidad del 5-60 % en peso, más preferiblemente del 15-50 % en peso o del 25-50 % en peso.

15 El número de Reynolds del agitador representa en el sector de la técnica de agitación una medida de cómo de intenso se agita un medio líquido. Para valores del número de Reynolds del agitador de más de 10.000 se considera un medio líquido como mezclado de manera turbulenta. La determinación del número de Reynolds del agitador a una temperatura T_R se realiza de manera conocida por medio de la siguiente fórmula:

$$R = (\rho * N * D^2) / \eta$$

20 en donde

R es el número de Reynolds del agitador,

25 ρ es la densidad del agua en kg/m^3 a la temperatura T_R ,

N el número de revoluciones del agitador en revoluciones por segundo,

D el diámetro máximo del agitador,

30 η la viscosidad dinámica del agua en $\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$ a la temperatura T_R .

La densidad y la viscosidad dinámica del agua dependiendo de la temperatura se conocen generalmente. El diámetro máximo D del agitador se determina perpendicularmente al eje de agitación.

35 Para la agitación del medio acuoso durante la etapa de reducción (ii) pueden usarse agitadores habituales. Mediante el ajuste de una velocidad del agitador suficientemente alta se garantiza que se realice la reducción con un número de Reynolds del agitador de al menos 50.000. Como agitadores adecuados pueden mencionarse a modo de ejemplo agitador de ancla, agitador de husillo, agitador de disco, agitador de paletas, agitador de hélices o agitador de palas oblicuas.

40 La etapa (ii) puede realizarse en reactores habituales, conocidos por el experto.

Preferiblemente, en la etapa (ii), la relación del diámetro de agitador máximo D con respecto al diámetro interno máximo d_{Reactor} del reactor, que se usan en la etapa (ii), es de al menos 0,4, más preferiblemente a al menos 0,5 o a al menos 0,6. En una forma de realización preferida se aplica:

45
$$0,3 \leq D / d_{\text{Reactor}} < 1,0;$$

más preferiblemente se aplica:

50
$$0,4 \leq D / d_{\text{Reactor}} \leq 0,98$$

o

55
$$0,5 \leq D / d_{\text{Reactor}} \leq 0,90.$$

Un nivel de llenado adecuado para el medio acuoso, con el que se llena el reactor en la etapa (ii), puede determinarse por el experto debido a sus conocimientos técnicos. Por ejemplo, el nivel de llenado H y el diámetro interno máximo d_{Reactor} del reactor cumplen la siguiente condición:

60
$$0,5 \leq H / d_{\text{Reactor}} < 2,0.$$

Preferiblemente, para la realización de las etapas (i) y (ii) se usan el mismo reactor y el mismo agitador.

5 Como agente reductor puede usarse, por ejemplo, ácido fórmico, un borohidruro metálico (por ejemplo, un borohidruro de metal alcalino como NaBH_4 y LiBH_4), un hidruro de metal alcalino (por ejemplo, hidruro de sodio), hidrógeno (H_2), un tiosulfato metálico (por ejemplo, un tiosulfato de metal alcalino como $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), un aldehído (por ejemplo, formaldehído), un alcohol (por ejemplo, un monohidroxialcohol como isopropanol), hidrazina, hidrato de hidrazina, clorhidrato de hidrazina o ácido ascórbico o una mezcla de al menos dos de estos agentes reductores.

10 Una temperatura adecuada T_R para la etapa de reducción (es decir, una temperatura adecuada del medio acuoso durante la etapa de reducción (ii)) puede determinarse por el experto dependiendo del medio reductor usado debido a sus conocimientos técnicos. La temperatura T_R del medio acuoso en la etapa (ii) se encuentra, por ejemplo, en el intervalo de $20\text{ }^\circ\text{C}$ a $95\text{ }^\circ\text{C}$, más preferiblemente de $30\text{ }^\circ\text{C}$ a $90\text{ }^\circ\text{C}$ o de $50\text{ }^\circ\text{C}$ a $80\text{ }^\circ\text{C}$. Para la determinación del número de Reynolds del agitador se usan la densidad y la viscosidad dinámica de agua a esta temperatura T_R .

15 Preferiblemente, el número de Reynolds del agitador en la etapa (ii) es de al menos 75.000, aún más preferiblemente a al menos 90.000. En una forma de realización preferida, el número de Reynolds del agitador es de 50.000-200.000, más preferiblemente a 75.000-180.000, aún más preferiblemente a 90.000-150.000.

Preferiblemente, el valor de pH del medio acuoso en la etapa (ii) se encuentra en el intervalo de 4,5-5,6, más preferiblemente 4,9-5,3.

20 Mediante la reducción se reduce el compuesto de platino que se encuentra sobre las partículas de carbono que actúan como material de soporte para dar platino metálico y se forman nanopartículas metálicas sobre el material de soporte (es decir, sobre las partículas de carbono). Siempre que se haya impregnado el material de soporte con otros compuestos metálicos, puede obtenerse mediante la reducción una aleación de platino, por ejemplo una aleación de platino que contiene uno o varios de los siguientes metales: Ru, Pd, Ir, Cr, Co, Ni, Cu, Fe, Mn, W, V.

25 Tras realizar la reducción del compuesto de platino para dar partículas de platino metálicas (en donde puede tratarse de platino elemental o una aleación de platino), puede aislarse la composición de catalizador del medio acuoso a través de métodos convencionales y puede someterse a un secado.

30 A través del procedimiento descrito anteriormente puede obtenerse una composición de catalizador que presenta propiedades catalíticas muy buenas, en particular una actividad de masa muy alta.

Con el procedimiento descrito anteriormente puede obtenerse una composición de catalizador, que comprende

- 35 - un material de soporte en forma de partículas de carbono,
 - partículas de platino metálicas, que se encuentran sobre el material de soporte y una distribución del tamaño de partícula ponderada en volumen, determinada a través de la dispersión en ángulo pequeño de rayos X, con un valor $d_{10} \geq 2,0\text{ nm}$ y valor $d_{90} \leq 7,0\text{ nm}$.

40 En una forma de realización preferida, la distribución del tamaño de partícula ponderada en volumen de las partículas de platino presenta un valor de mediana d_{50} que se encuentra en el intervalo de 3,0-5,0 nm, más preferiblemente 3,5-4,5 nm.

45 Preferiblemente es $d_{10} \geq 2,0\text{ nm}$ y $d_{90} \leq 6,5\text{ nm}$, aún más preferiblemente $d_{10} \geq 2,3\text{ nm}$ y $d_{90} \leq 6,0\text{ nm}$.

Preferiblemente, los valores d_{10} , d_{90} y d_{50} de la distribución del tamaño de partícula de las partículas de platino cumplen la siguiente condición:

$$(d_{90} - d_{10}) / d_{50} \leq 1,0$$

50 Aún más preferiblemente se aplican las siguientes condiciones:

$$0,5 \leq (d_{90} - d_{10}) / d_{50} \leq 1,2$$

55 o

$$0,6 \leq (d_{90} - d_{10}) / d_{50} \leq 0,9$$

60 La composición de catalizador contiene las partículas de platino metálicas, por ejemplo, en una cantidad del 5-60 % en peso, más preferiblemente del 15-50 % en peso o del 25-50 % en peso.

Preferiblemente, las partículas de platino no contienen ningún elemento metálico adicional, aparte de impurezas inevitables (es decir, el platino se encuentra en forma elemental). Como alternativa es posible también que el platino

se encuentre en forma de una aleación de platino. La aleación de platino puede contener, por ejemplo, uno o varios de los siguientes metales: Ru, Pd, Ir, Cr, Co, Ni, Cu, Fe, Mn, W, V.

5 Con respecto a las propiedades preferidas del material de soporte a base de carbono puede remitirse a las realizaciones anteriores.

10 Como material de soporte pueden mencionarse, por ejemplo, negro de carbono ("*carbon black*", por ejemplo, negro de carbono de acetileno ("*acetylene black*"), negro de carbono de canal ("*channel black*"), negro de carbono de horno ("*furnace black*"), negro de carbono de lámpara ("*lamp black*") o negro de carbono termal ("*thermal black*"), carbón activo ("*activated carbon*"), carbono pirolítico, grafito, un carbono derivado de carburo ("*carbide-derived carbon*"), nanotubos de carbono, grafeno, carbonos mesoporosos, carbonos dopados con nitrógeno o con boro o una mezcla de al menos dos de estos materiales de carbono.

15 El material de soporte presenta, por ejemplo, una superficie BET de al menos 10 m²/g, más preferiblemente al menos 50 m²/g o al menos 150 m²/g, por ejemplo 10-2000 m²/g o 50-1500 m²/g o 150-1300 m²/g. Opcionalmente, el material de soporte puede ser poroso. Por ejemplo, el material de soporte presenta un volumen de poros de al menos 0,1 ml/g, más preferiblemente al menos 0,2 ml/g o al menos 0,3 ml/g, por ejemplo 0,1-4,0 ml/g o 0,2-3,5 ml/g o 0,3-3,0 ml/g.

20 Preferiblemente, la composición de catalizador está constituida en al menos el 90 % en peso, más preferiblemente al menos el 95 % en peso o incluso al menos el 98 % en peso por el material de soporte a base de carbono y las partículas de platino.

Preferiblemente, la superficie de las partículas de platino está libre de sustancias de superficie activa.

25 La composición de catalizador descrita anteriormente puede encontrarse en una celda electroquímica, en particular una pila electroquímica o celda de electrólisis.

30 La pila electroquímica puede ser, por ejemplo, una pila electroquímica de membrana de intercambio de protones (PEM), por ejemplo, una pila electroquímica de PEM de hidrógeno o pila electroquímica de PEM de metanol. En el caso de la celda de electrólisis se trata preferiblemente de una celda de electrólisis para la electrólisis del agua, en particular una celda de electrólisis de agua de PEM.

La composición descrita anteriormente puede usarse como catalizador para una reacción electroquímica.

35 En el caso de esta reacción electroquímica se trata, por ejemplo, de la reducción electroquímica de oxígeno ("*oxygen reduction reaction*", ORR), la oxidación electroquímica de hidrógeno ("*hydrogen oxidation reaction*", HOR), la formación electroquímica de oxígeno a partir de agua ("*oxygen evolution reaction*", OER) o la formación electroquímica de hidrógeno a partir de agua ("*hydrogen evolution reaction*", HER).

40 A continuación se han indicado los métodos de medición usados en la presente invención.

Número de Reynolds:

La determinación del número de Reynolds del agitador a una temperatura T_R se realiza por medio de la siguiente fórmula:

45
$$R = (\rho * N * D^2) / \eta$$

en donde

50 R es el número de Reynolds del agitador,

ρ es la densidad del agua en kg/m³ a la temperatura T_R,

N el número de revoluciones del agitador en revoluciones por segundo,

55 D el diámetro máximo del agitador,

η la viscosidad dinámica del agua en kg/(m*s) a la temperatura T_R.

60 La densidad y la viscosidad dinámica del agua dependiendo de la temperatura se conocen generalmente. El diámetro máximo del agitador se determina perpendicularmente al eje de agitación.

Determinación del valor de pH:

La determinación del valor de pH se realizó con un Mettler Toledo SevenCompact, equipado con un electrodo InLab Reach Pro-425. Tipo de electrodo: electrodo de combinación de pH; tipo de diafragma: cerámico; electrolito de referencia: KCl 3 mol/l; material de varilla: vidrio; electrodo de referencia: Ag/AgCl.

5 El electrodo se calibra antes de la medición.

Distribución del tamaño de partícula, valores d_{10} , d_{50} y d_{90} :

La distribución del tamaño de partícula se determinó a través de la dispersión en ángulo pequeño de rayos X.

10 El aparato de "Bragg-Brentano" X'Pert Pro se hace funcionar en geometría de transmisión y el haz primario se dota de un espejo para generar un haz colimado. El material de catalizador (10-20 mg) se aplica entre dos láminas de Mylar en un soporte de muestras de transmisión. Un soporte de muestras con el correspondiente material de soporte se requiere para la determinación del fondo. La fuente de radiación era un tubo de rayo X de Cu con excitación estándar de 40 kV & 40 mA y con la longitud de onda de 0,1542 nm.

15 Las curvas de dispersión obtenidas después de retirar el fondo se evaluaron por medio de PANalytical EasySAXSSoftware (versión 2.0). Las curvas de distribución del tamaño de partícula se calcularon con los algoritmos implementados en este software. El principio consiste en que la curva de dispersión $I(q)$, que resulta de la medición, está en relación con la distribución del tamaño de partícula $D_V(R)$ a través de la siguiente integral:

$$I(q) = \int_{R=0}^{R=R_{Mix}} D_V(R) \cdot R^3 \cdot I_0(q, R) dR$$

Los símbolos usados se han definido de la siguiente manera:

25 q: vector de dispersión

$D_V(R)$: distribución del tamaño de partícula ponderada en volumen

30 R: radio de partícula

Dado que la transformada de Fourier indirecta de la ecuación mencionada anteriormente es muy sensible al ruido de fondo en datos de medición, se realiza la determinación de $D_V(R)$ por medio de un proceso iterativo. La curva de distribución $D_V(R)$ que resulta de esta determinación representa la distribución del tamaño de partícula ponderada en volumen (distribución según el volumen de partículas); esta se encuentra en la siguiente relación con la distribución del tamaño de partícula ponderada en número $D_N(R)$:

$$D_V(R) \sim \frac{4\pi}{3} R^3 \cdot D_N(R)$$

40 Para la determinación de la distribución del tamaño de partícula con la función $D_V(R)$ se asume que existe un conjunto de partículas homogéneas, que no interaccionan, en forma de esfera. El algoritmo usa una transformada de Fourier indirecta que se describe en la siguiente referencia: D.I. Svergun y col., Acta Cryst., A44, 1988, pág. 244-250. A este respecto no se realiza ninguna suposición sobre la forma de la curva de distribución. Se obtiene una distribución del tamaño ponderada en volumen de partículas.

45 Por medio de la distribución del tamaño de partícula de las partículas de platino pueden determinarse los valores d_{10} , d_{50} y d_{90} . El valor d_x indica qué proporción ponderada en volumen x (en %) de las partículas se encuentra por debajo de este tamaño de partícula.

50 Estructura de medición para mediciones electroquímicas:

Las mediciones de los parámetros electroquímicos, como la actividad de masa y superficie electroquímicamente activa, se realizaron por medio de electrodo de disco giratorio (rotating disk electrode, RDE).

55 Todas las mediciones se realizaron en una celda de medición con tres recipientes de teflón en solución de electrolito de HClO₄ 0,1 M a temperatura ambiente, usando un electrodo de referencia Hg/Hg₂SO₄ (Schott Instruments GmbH), una red de platino como contraelectrodo y un potenciostato.

60 Se aplicaron 20 µl de una dispersión de catalizador acuosa sobre una probeta pulida previamente hasta brillo especular con sustrato de carbono y vidrio (diámetro: 5 mm; 0,196 cm² Pine Research Instrumentation AFE5T050GC) y se secaron de manera cerrada bajo atmósfera de aire. La muestra así preparada tenía una carga de metal noble de 14 µg_{cm}⁻² y se fijó a un electrodo giratorio (Pine Research Instrumentation AFMSRCE). Además,

se han realizado todas las mediciones, determinación de la superficie electroquímicamente activa, así como la determinación de la actividad en masa, con resistencia de electrolito compensada. Para ello se determinó el valor promedio de la proporción óhmica de la resistencia de electrolito antes de la medición con 4 kHz, 5 kHz, 6 kHz y se compensó con la función “iR-compensaion” del potenciostato hasta una resistencia residual de 2 Ohm.

5 Determinación de la superficie electroquímica (EASA);

10 La superficie electroquímicamente activa se determinó a partir de la carga medida de la separación bajo potencial de hidrógeno. Para ello sirvieron las curvas de polarización en electrolitos saturados con argón con una velocidad de avance de potencial de 50 mVs^{-1} . La carga resulta después de la extracción de la capacidad de doble capa electroquímica de la integración de la corriente con respecto al tiempo. Como factor de conversión para la determinación de la superficie de platino se parte de $200 \mu\text{Ccm}^{-2}$.

15 Determinación de la actividad en masa:

La actividad en masa se determinó a partir de la curva de polarización anódica en electrolito saturado con oxígeno con una velocidad de avance de potencial de 50 mVs^{-1} y una velocidad de rotación de 1600 min^{-1} del electrodo de disco después de la extracción de la curva de polarización en argón.

20 Superficie BET:

La superficie BET se determina mediante sorción de nitrógeno a 77 K con el uso del método BET.

25 Volumen de poros:

El volumen de poros se determina mediante sorción de nitrógeno a 77 K y una presión relativa $P/P_0 = 0,99$.

La presente invención se explica con más detenimiento por medio de los siguientes ejemplos.

30 Ejemplos

Ejemplo 1

35 Etapa de impregnación (i):

Se suspendieron 6 g de negro de carbono (“Carbon Black”), disponible comercialmente como Vulcan® XC72-R con una superficie BET de aproximadamente $250 \text{ m}^2/\text{g}$, con 100 ml de agua, se añadieron a un reactor de doble envoltura y se llenó con agua hasta 2 L. El número de Reynolds del agitador se ajustó a 100.854 y se calentó la suspensión hasta $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Después de un tiempo de espera de 1 hora se dosificaron 40 g de una solución de H_2PtCl_6 en ácido nítrico (10 % en peso de Pt) y a continuación se mantuvo con mezclado constante y temperatura durante 1 hora.

40 Etapa de reducción (ii):

45 Mediante la adición de Na_2CO_3 se ajustó el valor de pH del medio acuoso hasta un valor de 5,1. Después se realizó la adición de ácido fórmico, que actuaba como agente reductor. El número de Reynolds del agitador era de 100.854 y la temperatura del medio acuoso era de $70 \text{ }^\circ\text{C}$. La relación del diámetro del agitador máximo D con respecto al diámetro interno máximo d_{Reactor} del reactor era de 0,69. Durante la reducción se redujo el compuesto de platino que se encuentra sobre las partículas de carbono para dar platino metálico. Se obtuvieron partículas de carbono en las que están soportadas las partículas de platino metálicas. Después de 0,5 horas se separó por filtración la composición de catalizador del medio acuoso y se secó a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmósfera de nitrógeno. El contenido en platino de la composición de catalizador era del 40 % en peso.

De la composición de catalizador se realizaron registros TEM con distintos aumentos. Estos registros TEM se muestran en las figuras 1 y 2.

55 A partir de la figura 1, que muestra solo pocas partículas de carbono en gran aumento, es evidente que las partículas de platino metálicas están distribuidas de manera muy homogénea con un alto grado de dispersión sobre las partículas de carbono que actúan como material de soporte.

60 A partir de la figura 2, que muestra en comparación con la figura 1 un número claramente mayor de partículas de carbono, es evidente que las partículas de platino están soportadas casi exclusivamente sobre las partículas de carbono. La formación de partículas de platino no soportadas y aglomeradas se suprime, por tanto, casi completamente.

Las condiciones de procedimiento de la etapa de reducción y las propiedades reconocibles a partir de los registros TEM de la composición de catalizador soportada están resumidas a continuación en la tabla 1.

65

A través de la dispersión en ángulo pequeño de rayos X se determinó la distribución del tamaño de partícula de las partículas de platino. Por medio de la distribución del tamaño de partícula se determinaron el valor d_{10} , d_{50} y d_{90} . Además, para la composición de catalizador del ejemplo 1, se determinaron la superficie electroquímicamente activa (EASA) y la actividad en masa.

5 Los resultados están resumidos a continuación en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 1

10 En el ejemplo comparativo 1 se preparó la composición de catalizador en las mismas condiciones de procedimiento que en el ejemplo 1, sin embargo con la siguiente diferencia: Durante la etapa de reducción (ii) el valor de pH del medio acuoso era de 8,0. El agitador y el reactor del ejemplo comparativo 1 correspondía al agitador y al reactor del ejemplo 1.

15 De la composición de catalizador se realizaron registros TEM con distintos aumentos. Estos registros TEM se muestran en las figuras 3 y 4.

20 De la figura 3, que muestra solo pocas partículas de carbono en gran aumento, es evidente que las partículas de platino metálicas que se encuentran sobre las partículas de carbono presentan en comparación con la muestra del ejemplo 1 un grado de dispersión claramente peor. A partir de la figura 4, que muestra en comparación con la figura 3 un número claramente mayor de partículas de carbono, es evidente que la proporción predominante de las partículas de platino están soportadas sobre las partículas de carbono.

25 Las condiciones de procedimiento de la etapa de reducción y las propiedades reconocibles a partir de los registros TEM de la composición de catalizador soportada están resumidas a continuación en la tabla 1.

30 A través de la dispersión en ángulo pequeño de rayos X se determinó la distribución del tamaño de partícula de las partículas de platino. Por medio de la distribución del tamaño de partícula se determinaron el valor d_{10} , d_{50} y d_{90} . Además, para la composición de catalizador del ejemplo comparativo 1, se determinaron la superficie electroquímicamente activa (EASA) y la actividad en masa.

Los resultados están resumidos a continuación en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 2

35 En el ejemplo comparativo 2 se preparó la composición de catalizador en las mismas condiciones de procedimiento que en el ejemplo 1, sin embargo con la siguiente diferencia: Durante la etapa de reducción (ii) el número de Reynolds del agitador era de 40.419. El agitador del ejemplo comparativo 2 correspondía al agitador del ejemplo 1, sin embargo se hizo funcionar con otro número de Reynolds del agitador. También el reactor del ejemplo comparativo 2 correspondía al reactor usado en el ejemplo 1.

40 De la composición de catalizador se realizaron registros TEM con distintos aumentos. Estos registros TEM se muestran en las figuras 5 y 6.

45 De la figura 5, que muestra solo pocas partículas de carbono en gran aumento, es evidente que las partículas de platino metálicas que se encuentran sobre las partículas de carbono presentan un grado de dispersión alto. Sin embargo es evidente a partir de la figura 6 que se han formado cantidades significativas de partículas de platino no soportadas, aglomeradas.

50 Las condiciones de procedimiento de la etapa de reducción y las propiedades reconocibles a partir de los registros TEM de la composición de catalizador soportada están resumidas a continuación en la tabla 1.

Tabla 1: Condiciones de procedimiento de la etapa de reducción y propiedades de las partículas de Pt

	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Valor de pH durante la etapa de reducción (ii)	5,1	8,0	5,1
Número de Reynolds del agitador durante la etapa de reducción (ii)	100.854	100.854	40.419
Grado de dispersión de las partículas de Pt sobre las partículas de carbono (a partir de los registros TEM)	Muy bueno	Medio	Muy bueno
Proporción de partículas de Pt no soportadas (a partir de los registros TEM)	Muy baja	Baja	Muy alta

Tal como muestra la tabla 1, se consigue un alto grado de dispersión de las partículas de platino soportadas evitándose casi por completo partículas de platino no soportadas solo cuando para la etapa de reducción se encuentran tanto el valor de pH como el número de Reynolds del agitador en los intervalos según la invención.

5 Cuando la reducción se realiza con un número de Reynolds del agitador demasiado bajo, si bien las partículas de platino que se encuentran sobre las partículas de carbono muestran un alto grado de dispersión, se encuentra una proporción significativa de partículas de platino no soportadas (es decir, que no se encuentran sobre las partículas de carbono), véase el ejemplo comparativo 2.

10 Si bien cuando se realizó la reducción con número de Reynolds muy alto (es decir, según la invención), pero con un valor de pH que no era según la invención, aunque puede mantenerse relativamente baja la proporción de aglomerados de Pt no soportados, las partículas de platino soportadas sobre las partículas de carbono no presentan alto grado de dispersión.

15 Para las muestras del ejemplo 1 y del ejemplo comparativo 1 (es decir, las muestras en las que las partículas de platino se encuentran muy predominantemente soportadas) se determinaron los tamaños de partícula de las partículas de platino, la superficie electroquímicamente activa y la actividad en masa. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2: tamaños de partícula, EASA y actividad en masa de las partículas de Pt

	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1
d ₁₀ [nm]	2,6	3,0
d ₅₀ [nm]	3,8	5,3
d ₉₀ [nm]	5,2	19,0
(d ₉₀ - d ₁₀)/d ₅₀	0,7	3,0
Superficie electroquímicamente activa (EASA) [m ² /g]	65	50
Actividad en masa [A/g de Pt]	464	374

20 Con la composición de catalizador obtenida mediante el procedimiento según la invención pudo conseguirse una actividad en masa de claramente más de 400 A/g de Pt. A pesar de esta actividad en masa muy alta, la composición presenta solo una proporción extraordinariamente baja de partículas de Pt muy pequeñas con un diámetro inferior a 2 nm (véase el valor d₁₀ en el ejemplo 1), lo que repercute positivamente en la estabilidad de las partículas de Pt

25 en las condiciones muy corrosivas de una pila electroquímica o celda de electrólisis.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una composición de catalizador, en donde
- 5 (i) en un medio acuoso, cuyo contenido en agua es de más del 50 % en volumen, se impregna un material de soporte en forma de partículas de carbono con un compuesto de platino, de modo que el compuesto de platino se adsorbe en la superficie de las partículas de carbono,
- 10 (ii) el material de soporte impregnado en el medio acuoso se pone en contacto con un agente reductor con agitación con un valor de pH en el intervalo de 3,5-6,0 y un número de Reynolds del agitador de al menos 50.000, de modo que se forman partículas de platino metálicas sobre la superficie de las partículas de carbono.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el material de soporte es negro de carbono, carbón activo, carbono pirolítico, grafito, un carbono derivado de carburo, nanotubos de carbono, grafeno, un carbono mesoporoso, un carbono dopado con nitrógeno y/o con boro o una mezcla de al menos dos de estos materiales de carbono, y/o en donde el compuesto de platino es un compuesto de platino(II) o un compuesto de platino(IV).
3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde la impregnación del material de soporte se realiza con un valor de pH del medio acuoso de ≤ 6 .
- 20 4. El procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente reductor en la etapa (ii) es ácido fórmico, un borohidruro metálico, un hidruro de metal alcalino, hidrógeno, un tiosulfato metálico, un aldehído, hidrazina, hidrato de hidrazina, clorhidrato de hidrazina o ácido ascórbico o una mezcla de al menos dos de estos agentes reductores.
- 25 5. El procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el número de Reynolds del agitador en la etapa (ii) se encuentra en el intervalo de 75.000-180.000 y/o el valor de pH del medio acuoso en la etapa (ii) se encuentra en el intervalo de 4,5-5,6.
- 30 6. El procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el medio acuoso en la etapa (ii) presenta una temperatura T en el intervalo de 20 °C a 95 °C.

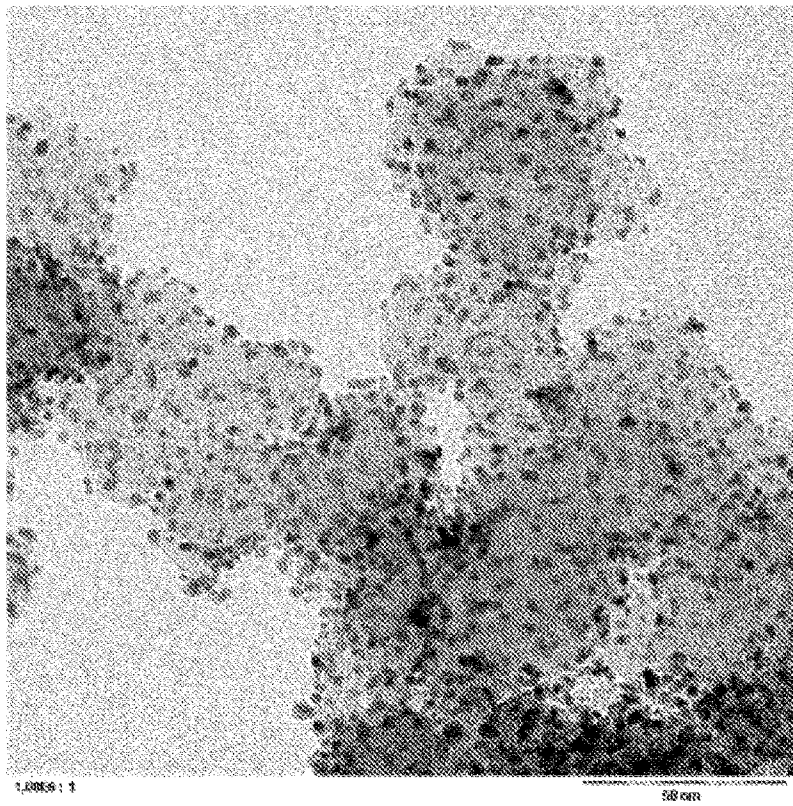


Figura 1

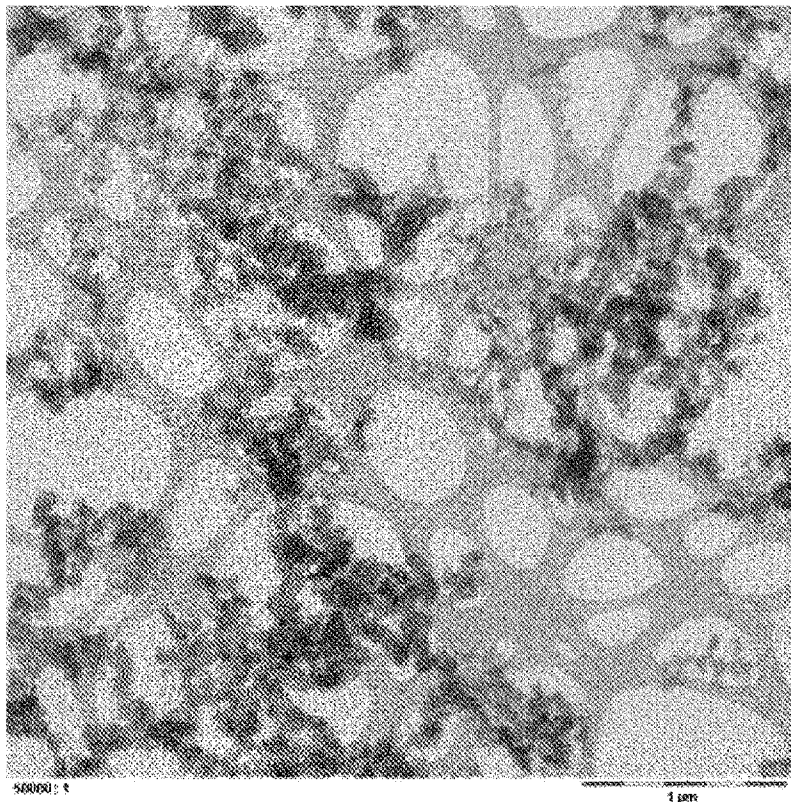


Figura 2

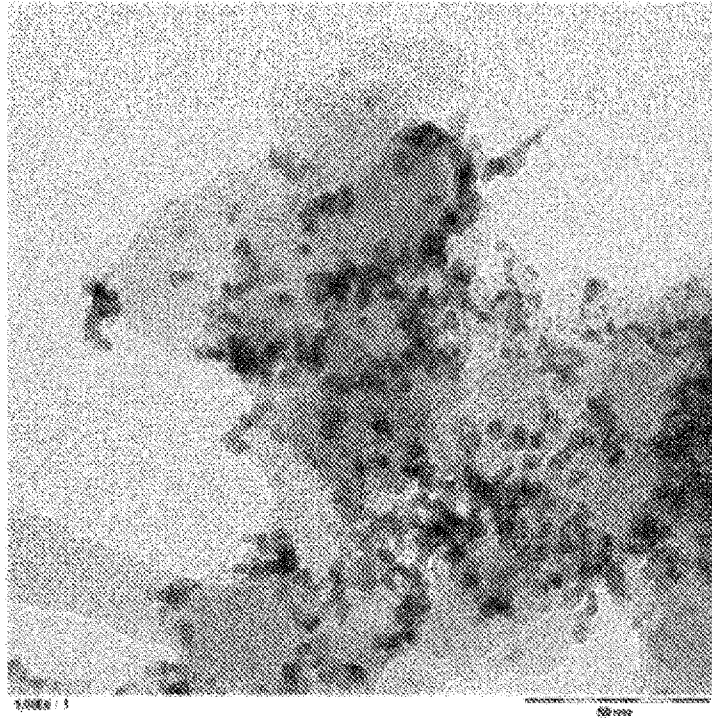


Figura 3

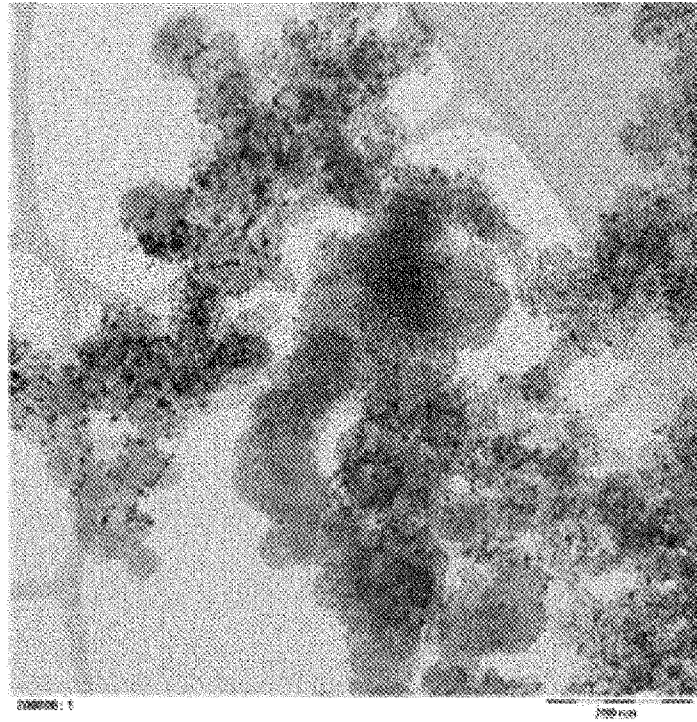


Figura 4

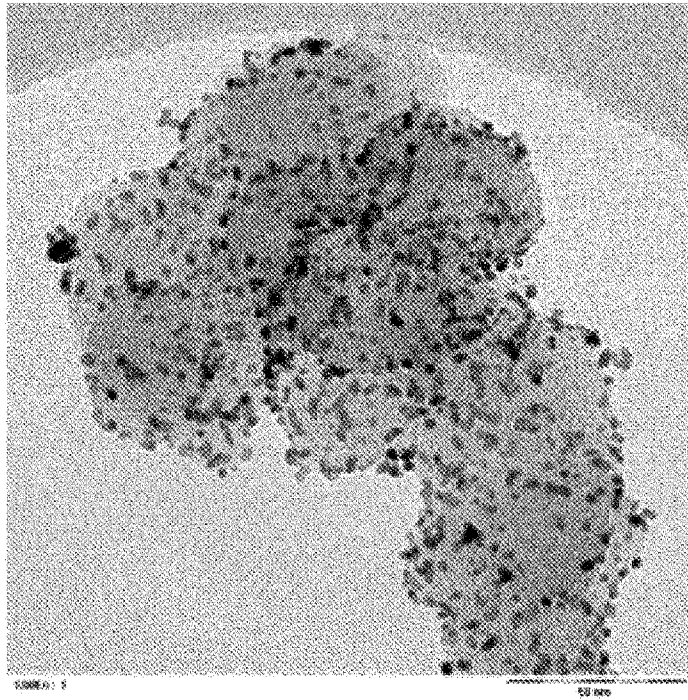


Figura 5

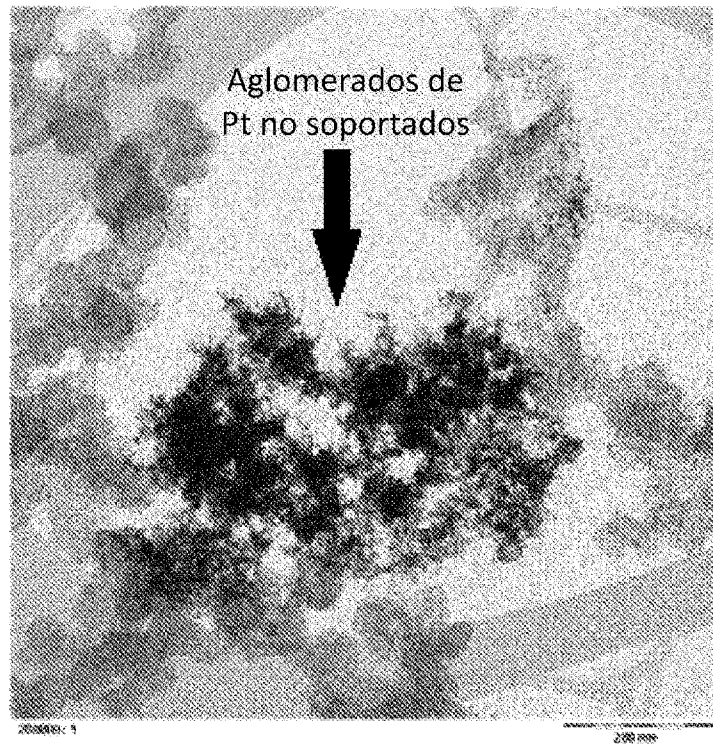


Figura 6