



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 304 224**

② Número de solicitud: 200700685

⑤ Int. Cl.:
H01M 4/92 (2006.01)
B01J 23/56 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **15.03.2007**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **16.09.2008**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.09.2008

⑦ Solicitante/s:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Universidad de la Laguna**

⑦ Inventor/es: **Tsiouvaras, Nikolaos;
García Fierro, José Luis;
Peña Jiménez, Miguel Antonio;
Martínez Huerta, María Victoria y
Pastor Tejera, Elena**

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Catalizador ternario de Pt-Ru-MeO_x (Me= MO, W, V) sobre carbón con alta tolerancia al CO en ánodos de pilas de combustible y su método de preparación.**

⑦ Resumen:

Catalizador ternario de Pt-Ru-MeO_x (Me = MO, W, V) sobre carbón con alta tolerancia al CO en ánodos de pilas de combustible y su método de preparación.

La presente invención se enfrenta al problema de la desactivación de los catalizadores anódicos de las pilas de combustible. Esta invención describe un catalizador ternario de Pt-Ru-MeO_x (siendo Me = Mo, W o V) sobre un soporte de carbón, capaz de oxidar el CO a CO₂ a potenciales a partir de 0,1 V referido al potencial normal de hidrógeno (NHE). En la invención se describe el método de preparación de estos catalizadores, así como su utilización como ánodos en pilas de combustible de membrana intercambiadora de protones o de electrolito polimérico, tanto alimentadas con hidrógeno procedente del reformado (PEMFC) como de metanol directo (DMFC).

ES 2 304 224 A1

DESCRIPCIÓN

Catalizador ternario de Pt-Ru-MeO_x (Me = MO, W, V) sobre carbón con alta tolerancia al CO en ánodos de pilas de combustible y su método de preparación.

5

Sector de la técnica

La presente invención se refiere a la preparación de nuevos catalizadores para su utilización como ánodos en pilas de combustible. Por tanto, esta invención esta relacionada con la fabricación de nuevos materiales y su aplicación se enmarca dentro de la utilización de energías limpias.

10

Estado de la técnica

La actual situación energética hace necesaria una apuesta clara por la implantación de las Pilas de Combustible como uno de los medios más seguros, limpios y eficaces de convertir la energía contenida en diversos combustibles en electricidad (M.S. Dreseslhaus and I.L. Thomas, *Alternative energy technologies*. Nature, 414, 332-337, 2001). Entre los diferentes tipos de pilas de combustible destacan las pilas de combustible de membrana intercambiadora de protones o de electrolito polimérico (PEMFC, del inglés "Proton Exchange Membrana Fuel Cells") las cuales muestran una alta eficiencia cuando el combustible es hidrógeno puro. Sin embargo, la producción, almacenaje y transporte del hidrógeno puro plantea graves problemas técnicos y serios inconvenientes económicos. Este hecho hace que el hidrógeno obtenido a partir del reformado de hidrocarburos o de la oxidación parcial de alcoholes se presente como una alternativa interesante para las PEMFC (M.Z. Jacobson, W.G. Colella and D.M. Golden, *Cleaning the air and improving health with hydrogen fuel-cell vehicles*. Science 308, 1901-1905, 2005) Otra posibilidad es la utilización de metanol como combustible en las pilas de combustible de metanol directo (DMFC, del inglés "Direct Methanol Fuel Cells") en las cuales se elimina el paso inicial del reformado. Además, la utilización de metanol como combustible presenta la ventaja, frente al hidrógeno, de ser más fácil de almacenar y transportar (R. Dillon, S. Srinivasan, A.S. Arico and V. Antonucci, *International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications*. Journal of Power Sources, 127, 112-126 2004).

15

20

25

30

35

40

45

En este tipo de pilas se emplea un ensamblaje membrana-electrodo (MEA) consistente en una capa de una membrana sólida que actúa como electrolito intercambiando protones entre dos capas que se sitúan a ambos lados de dicha membrana, y que son los dos electrodos de la pila, el ánodo y el cátodo, donde se activan electroquímicamente el combustible (hidrógeno en el caso de las PEMFC, y metanol en el caso de las DMFC) y el comburente (habitualmente el oxígeno presente en el aire), respectivamente. Para la activación tanto del hidrógeno procedente del reformado como del metanol es necesaria, con la actual tecnología, la presencia de Pt en el electrodo anódico. En el caso de las DMFC la cantidad de Pt utilizado es 10 veces superior al necesario en las PEMFC (H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson, *A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell*, Journal of Power Sources, 155, 95-110, 2006). En ambos casos, el monóxido de carbono (CO) que acompaña al H₂ procedente del reformado, o se forma como intermedio en la oxidación del metanol, se absorbe fuertemente sobre los centros activos existentes en la superficie del Pt, bloqueando drásticamente la reacción de oxidación de hidrógeno o metanol. Por tanto, la presencia de CO en el combustible contamina el catalizador anódico produciendo una pérdida irreversible del potencial de la pila o sobrepotencial con respecto a su potencial ideal, lo que da lugar a un descenso de la eficiencia en la pila de combustible. Esto constituye uno de los principales problemas para la posible aplicación de esta tecnología. Es esencial, de esta forma, el desarrollo de electrocatalizadores mucho más tolerantes al CO. La forma usual de obtener electrocatalizadores más tolerantes al CO es la incorporación de rutenio al catalizador, obteniéndose de esta forma electrocatalizadores bimetalicos Pt-Ru.

50

La disminución del contenido de Pt en los catalizadores anódicos, reduciendo los costes de este tipo de sistemas, es también un punto fundamental para la posible implantación de esta tecnología.

Para la obtención de electrocatalizadores eficientes es necesario la utilización de nanopartículas de Pt-Ru, con tamaños de partícula inferiores a 8 nm, posibilitando valores más altos del área metálica por peso de metal incorporado. Los métodos coloidales permiten obtener nanopartículas con un buen control del tamaño y de la dispersión (M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo, *Preparation of highly dispersed Pt + Ru clusters and the activity for the electrooxidation of methanol*. J. Electroanal. Chem., 229, 395-406, 1987; T.J. Schmidt, M. Noeske, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, W. Brijoux, H.J. Bönnemann, *Electrocatalytic activity of PtRu alloy colloids for CO and CO/H₂ electrooxidation: stripping voltammetry and rotating disk measurements*. Langmuir, 13, 2591-2595, 1997). Esta fase metálica activa se debe depositar en un soporte que tenga una alta superficie específica y elevada conductividad electrónica. Por ello, los soportes más ampliamente usados actualmente son los negros de humo, materiales producidos por el craqueo pirrolítico a alta temperatura de combustibles ricos en hidrocarburos (H.P. Boehm, *Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons*. Carbon 32, 759-769, 1994). De hecho, el uso de negro de humo como soporte catalítico de metales preciosos se está incrementando considerablemente debido al rápido avance en el desarrollo de las pilas de combustible. Su utilización presenta un interés especial debido a que permite una fina dispersión y estabilización de pequeñas partículas metálicas, aporta una elevada área específica y una alta conductividad eléctrica necesaria para una electrooxidación eficaz del hidrógeno procedente del reformado y del metanol. En la actualidad están comenzando a emplearse también carbonos con mesoporosidad controlada (tamaño medio de poro 2-50 nm). Estos carbonos presentan numerosas ventajas, tales como una mayor área específica con respecto al negro de humo, tamaño de poro relativamente uniforme, estructura de poros ordenada, flexibilidad de las propiedades superficiales y

65

una mejor estabilidad térmica y mecánica (J. Lee, J. Kim and T. Hyeon, *Recent progress in the synthesis of porous carbon materials*. *Advanced Materials*, 18, 2073-2094, 2006).

5 Actualmente, el electrocatalizador anódico comercial más extensamente utilizado en este tipo de pilas, y que sirve como material de referencia para posibles mejoras de la actividad electrocatalítica, son los de la serie HiSPEC comercializados por Johnson Matthey, que presentan un contenido en peso de Pt-Ru en el rango 30-60% con una relación atómica de Pt:Ru de 1:1, y que usan negro de humo como soporte.

10 Una forma de mejorar estos catalizadores es la adición de un metal de transición que sea capaz de aumentar la tolerancia al CO y mejorar así la eficiencia de la pila de combustible, con la ventaja de que la sustitución de parte de los metales nobles Pt y Ru por un metal mucho más económico abarataría considerablemente los costes de esta tecnología.

15 En los últimos años, los catalizadores ternarios PtRuMe (Me: metal de transición) han mostrado ser algo más tolerantes al CO, y eficientes en la oxidación de metanol, que los catalizadores binarios PtRu, aunque no lo suficiente como para solucionar el problema de la implantación de las PEMFC.

Se han utilizado diferentes métodos para la preparación de catalizadores ternarios PtRuMe soportados sobre carbón. Götz y colaboradores sintetizaron catalizadores de PtRuMe (relación atómica 1:1:1)/C (Me = W, Mo y Sn) utilizando un método de preparación coloidal (M. Götz and H. Wendt, *Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformate gas*. *Electrochimica Acta*, 43, 3637-3650, 1998). Estos materiales mostraron una mayor eficiencia en la oxidación de hidrógeno procedente del reformado y metanol que los preparados por el método de impregnación convencional. Más recientemente (Z. Hou, B. Yi, H. Yu, Z. Lin and H. Zhang, *CO tolerante electrocatalyst of PtRu-H_xMeO₃/C (Me = W, Mo) made by composite support method*. *Journal of Power Sources* 123, 116-125, 2003) se han preparado catalizadores PtRu-H_xMeO₃/C (Me = Mo, W) mediante dos etapas fundamentales. En un primer paso se forma un coloide del tipo H_xMeO₃ (20% en peso) soportado sobre el carbón, seguido a continuación de la adición de Pt y Ru (30% en peso, relación atómica 1:1) mediante un método de impregnación. Estos catalizadores muestran una buena tolerancia al CO en comparación con el catalizador bimetalico PtRu/C (30% en peso, relación atómica 1:1), aunque la cantidad de metales nobles PtRu utilizada tanto en los catalizadores binarios como en los ternarios es la misma.

Descripción breve

35 Un objeto de la presente invención lo constituye un catalizador ternario de Pt-Ru-MeO_x (siendo Me = Mo, W o V) sobre un soporte de carbón, en adelante catalizador ternario Pt-Ru-MeO_x/C de la invención, de forma que el Pt y el Ru se encuentran en forma de nanopartículas metálicas, y el Me se encuentra en forma de óxidos con diferentes estados de oxidación, caracterizado por:

- 40 (a) tener una relación atómica de Pt/Ru dentro del rango 0,1- 2,
- (b) tener una relación atómica de Pt/Mo dentro del rango 0,1- 10,
- (c) ser capaz de oxidar el CO a CO₂ a potenciales a partir de 0,1 V referido al potencial normal de hidrógeno (NHE).

45 Otro objeto de la invención lo constituye el procedimiento de preparación del catalizador ternario Pt-Ru-MeO_x/C de la invención, el cual se realiza incorporando el Me, en una etapa, y el Pt y el Ru, en otra etapa diferente, sobre el soporte de carbón, utilizando dos métodos diferentes:

- 50 (i) Método de impregnación utilizando un precursor de Me en presencia de una disolución acuosa de H₂O₂ para la incorporación del Me al soporte.
- (ii) Método coloidal para la incorporación de Pt y Ru sobre el soporte.

55 Otro objeto de la invención es el uso del catalizador ternario Pt-Ru-MeO_x/C de la invención como ánodo en pilas de combustibles de membrana intercambiadora de protones o de electrolito polimérico, tanto alimentadas con hidrógeno procedente del reformado como de metanol directo.

Descripción de las figuras

60 Figura 1.- Representación de la corriente faradaica ($I/\mu\text{A}$) frente al potencial (E/V) para las muestras de (A) Pt-Ru-MoO_x/C, con relación atómica Pt:Ru:Mo de 1:1:0,6 y contenido metálico del 25% en peso, sintetizado en el ejemplo 1; (B) Pt-Ru-MoO_x/C, con relación atómica Pt:Ru:Mo de 1:1:0,8 y contenido metálico del 20% en peso, sintetizado en el ejemplo 2; (C) Pt-Ru-MoO_x/C, con relación atómica Pt:Ru:Mo de 1:0,9:1,2 y contenido metálico del 20% en peso, sintetizado en el ejemplo 3; (D) catalizador comercial Johnson Matthey HiSPEC 5000 de Pt-Ru/C con relación atómica 1:1 y contenido metálico del 30% en peso.

Descripción detallada

La utilización de hidrógeno procedente del proceso de reformado como reactivo en las pilas de combustible de membrana intercambiadora de protones o de electrolito polimérico (PEMFC, del inglés "Proton Exchange Membrane Fuel Cells"), así como el uso de metanol como combustible en las pilas combustible de metanol directo (DMFC, del inglés "Direct metanol Fuel Cells") implica la inevitable presencia de CO produciendo la desactivación del catalizador anódico. Esta desactivación produce una pérdida irreversible del potencial de la pila o sobrepotencial con respecto a su potencial ideal, lo que da lugar a un descenso de la eficiencia en la pila de combustible. Esto constituye uno de los principales problemas para la posible aplicación de esta tecnología. La presente invención se enfrenta al problema de la desactivación de los catalizadores anódicos de las pilas de combustible.

La electrooxidación de CO a CO₂ previamente absorbido sobre el electrocatalizador es una técnica que proporciona información acerca de la facilidad que tiene el material hacia la oxidación del CO en la pila de combustible y, por tanto, de su tolerancia al CO. Cuanto más bajo sea el potencial sobre el cual comienza a oxidarse el CO a CO₂, más tolerante al CO será el electrocatalizador.

En la presente invención se han obtenido, por primera vez, catalizadores anódicos para pilas de combustible con una alta tolerancia hacia el CO, capaces de oxidar el CO a CO₂ a potenciales a partir de 0,1 V referido al potencial normal de hidrógeno (NHE). Estos resultados son muy significativos teniendo en cuenta los potenciales de entre 0,2 - 0,4 V conseguidos hasta el momento. De acuerdo con estos resultados el material preparado en la presente invención posibilita un descenso considerable en el sobrepotencial de la pila de combustible, mejorando su eficiencia.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención lo constituye un catalizador ternario de Pt-Ru-MeO_x (siendo Me = Mo, W o V) sobre un soporte de carbón, en adelante catalizador ternario Pt-Ru-MeO_x/C de la invención, de forma que el Pt y el Ru se encuentran en forma de nanopartículas metálicas, y el Me se encuentra en forma de óxidos con diferentes estados de oxidación, caracterizado por:

- (a) tener una relación atómica de Pt/Ru dentro del rango 0,1- 2,
- (b) tener una relación atómica de Pt/Mo dentro del rango 0,1- 10,
- (c) ser capaz de oxidar el CO a CO₂ a potenciales a partir de 0,1 V referido al potencial normal de hidrógeno (NHE).

Un objeto particular de la invención lo constituye el catalizador ternario Pt-Ru-MeO_x/C de la invención en el que la relación atómica de Pt/Ru está comprendida dentro del rango 0,5 - 1,5, y preferentemente entorno a uno.

Un objeto particular de la invención lo constituye el catalizador ternario Pt-Ru-MeO_x/C de la invención en el que el metal de transición (Me) es Molibdeno.

La ventaja que presenta la utilización de un catalizador ternario tipo Pt-Ru-MeO_x frente a otro binario de Pt-Ru consiste en que la incorporación de un metal de transición como el molibdeno permite disminuir el contenido en peso de Pt y Ru en el catalizador, reduciendo el coste del sistema. En el catalizador ternario Pt-Ru-MeO_x/C de la invención, este descenso en el coste del catalizador viene acompañado de un aumento de la tolerancia hacia el CO del catalizador, constituyendo un sistema altamente novedoso.

Otro objeto particular de la invención es el catalizador ternario Pt-Ru-MeO_x/C de la invención en el que el soporte de carbón es negro de humo.

Otro objeto particular de la invención es el catalizador ternario Pt-Ru-MeO_x/C de la invención en el que el soporte es un carbón con mesoporosidad controlada.

Otro objeto de la invención lo constituye el procedimiento de preparación del catalizador ternario Pt-Ru-MeO_x/C de la invención, el cual se realiza incorporando el Me, en una etapa, y el Pt y el Ru, en otra etapa diferente, sobre el soporte de carbón, utilizando dos métodos diferentes:

- (i) Método de impregnación utilizando un precursor de Me en presencia de una disolución acuosa de H₂O₂ para la incorporación del Me al soporte.
- (ii) Método coloidal para la incorporación de Pt y Ru sobre el soporte.

El método de impregnación y el método coloidal no son novedosos, y han sido ampliamente utilizados para la preparación de catalizadores. Sin embargo, su combinación para preparar, en dos etapas diferentes, un catalizador ternario de Pt-Ru-MeO_x (siendo Me = Mo, W o V) es totalmente novedosa, y posibilita que el catalizador obtenido tenga unas propiedades especiales de alta tolerancia al CO, nunca antes conseguidas.

El procedimiento de preparación del catalizador ternario Pt-Ru-MeO_x/C de la invención se puede realizar incorporando primero el Me, para posteriormente incorporar el Pt y el Ru, o viceversa.

ES 2 304 224 A1

Por tanto, otro objeto particular de la invención es el procedimiento de preparación del catalizador ternario Pt-Ru-MeO_x/C de la invención en el que en una primera etapa se incorpora el Me (método (i)), para posteriormente incorporar el Pt y Ru (método (ii)), (ejemplos 1 y 2).

- 5 Otro objeto particular de la invención es el procedimiento de preparación del catalizador ternario Pt-Ru-MeO_x/C de la invención en el que en una primera etapa se incorpora el Pt y Ru (método (ii)), para posteriormente incorporar el Me (método (i)), (ejemplo 3).

10 La disolución acuosa de H₂O₂ utilizada en el método (i) del procedimiento de preparación del catalizador ternario Pt-Ru-MeO_x/C de la invención se encuentra preferentemente dentro del rango 1 a 15 M, y más preferentemente dentro del rango 7 a 12 M.

15 Otro objeto particular de la invención es el procedimiento de preparación del catalizador ternario Pt-Ru-MeO_x/C de la invención en el que la incorporación del metal de transición se realiza mediante el método de impregnación en ausencia de H₂O₂.

Otro objeto de la invención es el uso del catalizador ternario Pt-Ru-MeO_x/C de la invención como ánodo en pilas de combustibles.

20 Otro objeto particular de la invención es el uso del catalizador ternario Pt-Ru-MeO_x/C de la invención como ánodo en pilas de combustible de membrana intercambiadora de protones o de electrolito polimérico alimentadas con hidrógeno procedente del reformado.

25 Otro objeto particular de la invención es el uso del catalizador ternario Pt-Ru-MeO_x/C de la invención como ánodo en pilas de combustible de metanol directo.

Ejemplos de realización de la invención

30 Ejemplo 1

Preparación del catalizador ternario de Pt-Ru-MoO_x/C con relación atómica Pt:Ru:Mo de 1:1:0,6 y contenido metálico del 25% en peso

35 Este catalizador se obtuvo mediante las siguientes etapas:

1) Incorporación de Mo sobre negro de humo

40 A una suspensión de 2 g de negro de humo Vulcan XC-72R (Cabot Co.) en 21 ml de una disolución acuosa de H₂O₂ [9 M] se le añaden 0,92 g de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O. La mezcla se deja agitando durante 48 horas a 25°C. Después de este tiempo la muestra obtenida se seca a 120°C en aire durante 24 horas. A continuación el catalizador se trata en N₂ a 130°C durante una hora y a 400°C durante 2 horas. Muestra etiquetada como 1Mo/C.

2) Incorporación del Pt y Ru sobre 1Mo/C

45 Se mezclan 84 ml de una disolución acuosa 0,007 M de H₂PtCl₆ con una disolución de 253 mg de Na₂S₂O₅ en 3 ml de H₂O a 25°C y bajo agitación constante. A la mezcla se le añade la cantidad adecuada de una disolución acuosa 0,6 M de Na₂CO₃ hasta obtener un pH de 5, y 30 ml de H₂O₂ al 33% en peso. El pH de la disolución se ajusta a un valor de 5 añadiendo la cantidad adecuada de una disolución 1,0 M de NaOH. A continuación, se añaden 30,5 ml de una disolución acuosa 0,02 M de RuCl₃ para formar el coloide platino-rutenio. A la disolución resultante se le añaden 750 mg de la muestra 1Mo/C, y se deja agitando durante 10 min. Se borbotea hidrógeno en la dispersión obtenida durante 2 horas. Después de filtrar y lavar el filtrado con agua destilada, el sólido resultante se seca en la estufa a 110°C durante 12 horas. El electrocatalizador obtenido contiene 25% en peso de platino-rutenio-molibdeno sobre negro de uno en una relación atómica de 1:1:0,6.

55 Para la caracterización de los catalizadores se usa una celda electroquímica convencional de tres electrodos. El electrodo de trabajo se prepara depositando el electrocatalizador sobre una superficie pulida de carbón vítreo. Como contraelectrodo se usa platino y como electrodo de referencia Hg/Hg₂SO₄. El electrolito utilizado es una disolución acuosa 0,5 M de H₂SO₄. La medida se efectúa a 25°C. El electrocatalizador se caracteriza mediante voltamperometría cíclica una vez adsorbido previamente el CO. Esta caracterización se realiza borboteando CO sobre el electrolito durante 12 min a un potencial de 0,07 V frente al potencial normal de hidrógeno (NHE). A continuación se borbotea Ar durante 20 min para asegurarse que todo el CO de la disolución se ha eliminado dejando sólo el CO absorbido sobre la superficie del catalizador. Después se realizan dos ciclos de voltamperometría cíclica a una velocidad de 5 mV/s desde 0,05 V hasta 0,8 V. Es en el primer ciclo donde tiene lugar la oxidación del CO a CO₂. En el segundo ciclo se observa el comportamiento del catalizador sin presencia de CO y se utiliza como blanco para comparar. En la figura 1 se muestra la electrooxidación de CO a CO₂ durante el barrido anódico del primer ciclo para el catalizador ternario de Pt/Ru/MoO_x con un contenido en peso del 25% y una relación atómica Pt:Ru:Mo de 1:1:0,6 de esta invención y para el catalizador comercial Johnson Matthey HiSPEC 5000, que presenta un contenido en peso de Pt-Ru del 30% con

ES 2 304 224 A1

una relación atómica Pt/Ru de 1, y que usa negro de humo como soporte. Se observa como el catalizador comienza a oxidar el CO a CO₂ a 0,13 V, mientras que el comercial lo hace a partir de 0,3 V.

5 Ejemplo 2

Preparación del catalizador ternario de Pt-Ru-MoO_x/C con relación atómica Pt:Ru:Mo de 1:1:0,8 y contenido metálico del 20% en peso

10 Para preparar este catalizador se llevaron a cabo las siguientes etapas:

1) *Incorporación de Mo sobre negro de humo*

15 A una suspensión de 2,5 g de negro de humo Vulcan XC-72R (Cabot Co.) en 30 ml de una disolución acuosa de H₂O₂ [10 M] se le añaden 461.4 mg de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O. La mezcla se deja agitando durante 48 horas a 25°C. Después de este tiempo el catalizador Mo/C obtenido se seca a 120°C en aire durante 24 horas. Muestra etiquetada como 2Mo/C.

2) *Incorporación del Pt y Ru sobre 2Mo/C*

20 Se mezclan 201.6 ml de una disolución acuosa 0,007 M de H₂PtCl₆ con una disolución de 576 mg de Na₂S₂O₅ en 5 ml de H₂O a 25°C y bajo agitación constante. A la mezcla se le añade la cantidad adecuada de una disolución acuosa 0,6 M de Na₂CO₃ hasta obtener un pH de 5, y 69 ml de H₂O₂ al 33% en peso. El pH de la disolución se ajusta a un valor de 5 añadiendo la cantidad adecuada de una disolución 1,0 M de NaOH. A continuación, se añaden 73 ml de
25 una disolución acuosa 0,02 M de RuCl₃ para formar el coloide platino-rutenio. A la disolución se le añaden 2 gramos de la muestra 2Mo/C, y se deja agitando durante 10 min. Se borbotea hidrógeno en la dispersión obtenida durante 2 horas. Después de filtrar y lavar el filtrado con agua destilada, el sólido resultante se seca en la estufa a 110°C durante 12 horas.

30 El electrocatalizador obtenido contiene 20% en peso de platino-rutenio-molibdeno en una relación atómica de 1:1:0,8, y su tolerancia al CO se muestra en la figura 1, junto con el catalizador del ejemplo 1 y la muestra comercial Johnson Matthey HiSPEC 5000. Se observa en la figura que este catalizador empieza a oxidar el CO a CO₂ a 0,12 V, mientras que el comercial lo hace a partir de 0,3 V.

35 Ejemplo 3

Preparación del catalizador ternario de Pt-Ru-MoO_x/C con relación atómica Pt:Ru:Mo de 1:0,9:1,2 y contenido metálico del 20% en peso, mediante el procedimiento por el que se incorpora primero el Pt/Ru sobre el negro de carbón, para posteriormente incorporar el Mo

40

Para preparar este catalizador se llevaron a cabo las siguientes etapas:

1) *Incorporación del PtRu sobre negro de humo*

45 Se mezclan 127 ml de una disolución acuosa 0,007 M de H₂PtCl₆ con una disolución de 380 mg de Na₂S₂O₅ en 4 ml de H₂O a 25°C y bajo agitación constante. A la mezcla se le añade la cantidad adecuada de una disolución acuosa 0,6 M de Na₂CO₃ hasta obtener un pH de 5, y 40 ml de H₂O₂ al 33% en peso. El pH de la disolución se ajusta a un valor de 5 añadiendo la cantidad adecuada de una disolución 1,0 M de NaOH. A continuación, se añaden 45 ml de una
50 disolución acuosa 0,02 M de RuCl₃ para formar el coloide platino-rutenio. A la disolución se le añaden 1,1 gramos de negro de humo Vulcan XC 72R y se deja agitando durante 10 min. Se borbotea hidrógeno en la dispersión obtenida durante 2 horas. Después de filtrar y lavar el filtrado con agua destilada, el sólido resultante se seca en la estufa a 110°C durante 12 horas. Muestra etiquetada como PtRu/C.

2) *Incorporación del Mo sobre PtRu/C*

55 A una suspensión de 600 mg de PtRu/C en 37 ml de metanol se le añade gota a gota 1 ml de una disolución acuosa 0.1 M de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O. La mezcla se deja agitando durante 1 hora a 25°C. Después de este tiempo el catalizador obtenido se filtra y se seca a 110°C en aire durante 24 horas.

60 El electrocatalizador obtenido contiene 20% en peso de platino-rutenio-molibdeno en una relación atómica de 1:0,9:1,2, y su tolerancia al CO se muestra en la figura 1 (C). Se observa como el catalizador comienza a oxidar el CO a CO₂ a 0,14 V, mientras que el comercial lo hace a partir de 0,3 V.

65

REIVINDICACIONES

5 1. Catalizador ternario de Pt-Ru-MeO_x (siendo Me = Mo, W o V) sobre un soporte de carbón, de forma que el Pt y el Ru se encuentran en forma de nanopartículas metálicas, y el Me se encuentra en forma de óxidos con diferentes estados de oxidación, **caracterizado** por:

- 10 a) tener una relación atómica de Pt/Ru dentro del rango 0,1- 2,
- b) tener una relación atómica de Pt/Mo dentro del rango 0,1- 10,
- c) ser capaz de oxidar el CO a CO₂ a potenciales a partir de 0,1 V referido al potencial normal de hidrógeno (NHE).

15 2. Catalizador ternario según reivindicación 1 **caracterizado** porque la relación atómica de Pt/Ru está comprendida dentro del rango 0,5 - 1,5, y preferentemente entorno a uno.

3. Catalizador ternario según reivindicación 1 **caracterizado** porque el metal de transición (Me) es Molibdeno.

20 4. Catalizador ternario según reivindicación 1 **caracterizado** porque el soporte de carbón es negro de humo.

5. Catalizador ternario según reivindicación 1 **caracterizado** porque el soporte es un carbón con mesoporosidad controlada.

25 6. Procedimiento de preparación del catalizador descrito en las reivindicaciones 1-5, **caracterizado** porque se incorpora el Me, en una etapa, y el Pt y el Ru, en otra etapa diferente, sobre el soporte de carbón, utilizando dos métodos diferentes:

- 30 (i) Método de impregnación utilizando un precursor de Me en presencia de una disolución acuosa de H₂O₂ para la incorporación del Me al soporte.
- (ii) Método coloidal para la incorporación de Pt y Ru sobre el soporte.

35 7. Procedimiento según reivindicación 6 **caracterizado** porque en una primera etapa se incorpora el Me (método (i)), para posteriormente incorporar el Pt y Ru (método (ii)).

8. Procedimiento según reivindicación 6 **caracterizado** porque en una primera etapa se incorpora el Pt y el Ru (método (ii)), para posteriormente incorporar el Me (método (i)).

40 9. Procedimiento según reivindicación 6 **caracterizado** porque la disolución acuosa de H₂O₂ utilizada en el método (i) se encuentra preferentemente dentro del rango 1 a 15 M, y más preferentemente dentro del rango 7 a 12 M.

10. Procedimiento según reivindicación 6 **caracterizado** porque la incorporación de Me se realiza mediante el método de impregnación (i) en ausencia de H₂O₂.

45 11. Uso del catalizador ternario según reivindicaciones 1-5 como ánodo en pilas de combustibles.

12. Uso del catalizador ternario según reivindicación 11 en pilas de combustible de membrana intercambiadora de protones o de electrolito polimérico alimentadas con hidrógeno procedente del reformado.

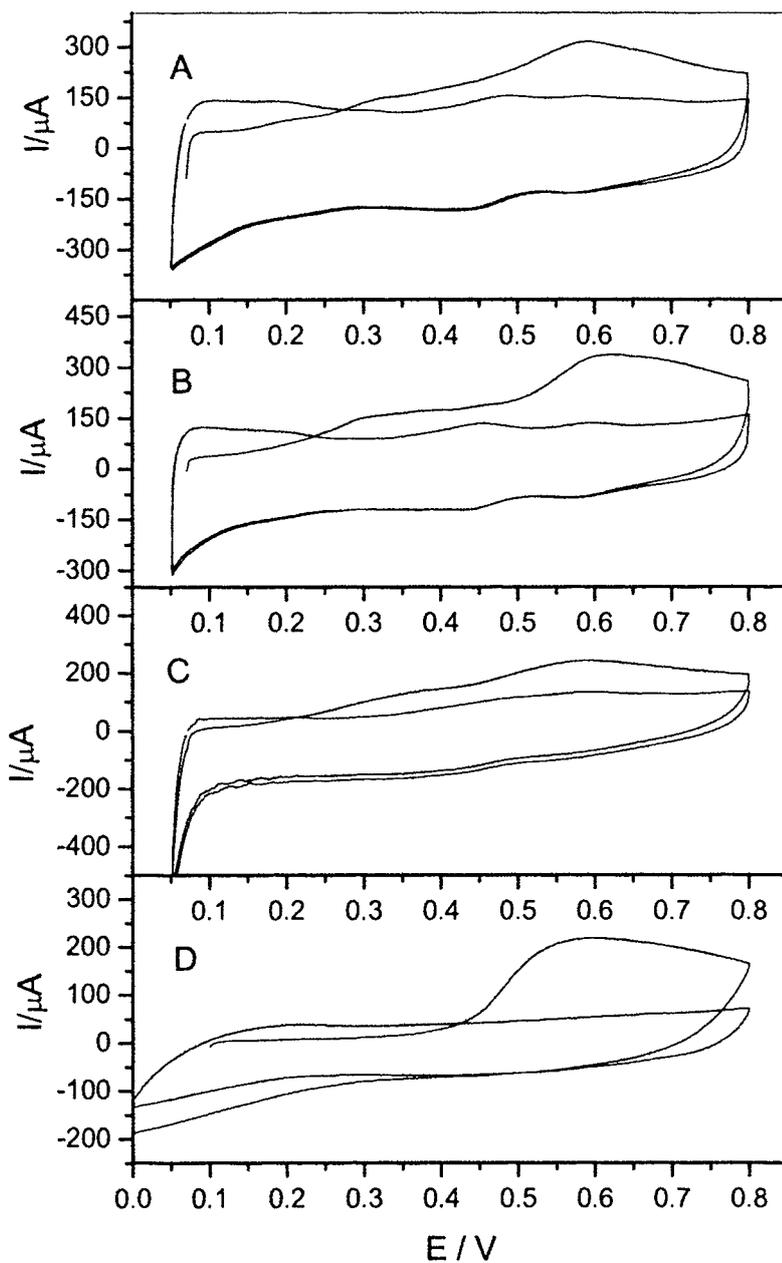
50 13. Uso del catalizador ternario según reivindicación 11 en pilas de combustible de metanol directo.

55

60

65

Figura 1





OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 304 224

② N° de solicitud: 200700685

③ Fecha de presentación de la solicitud: 15.03.2007

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **H01M 4/92** (2006.01)
B01J 23/56 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	HOU, Z. et al. "CO tolerance electrocatalyst of PtRu-HxMeO3/C (Me=W,Mo) made by composite support method" Journal of Power Sources. Septiembre 2003. Vol. 123 Páginas 116-125. Apartados 1, 2.1, 3.3.2 y 3.4.	1-5,11-13
X	BENKER, N. et al. "Synthesis and Characterisation of Ternary Pt/Ru/Mo Catalysts for the Anode of the PEM Fuel Cell" Journal of New Materials for Electrochemical Systems. Abril 2006. Vol. 9 Páginas 121-126. Apartados 1-3.	1-5,11-13
X	PAPAGEORGOPOULOS, D.C. et al. "The inclusion of Mo, Nb and Ta in Pt and PtRu carbon supported 3 electrocatalysts in the quest for improved Co tolerant PEMFC anodes" Electrochimica Acta Noviembre 2002 Vol. 48 Páginas 197-204. Apartados 1, 2.1, 3.2 y 4.	1-5,11-13
X	OLIVEIRA NETO, A. et al. "Electro-oxidation of methanol and ethanol on Pt-Ru/C and Pt-Ru-Mo/C electrocatalysts prepared by Bönemann's method" Journal of the European Ceramic Society. Julio 2002. Vol. 23 Páginas 2987-2992. Apartados 1-3.	1-5,11,12
A	GÓMEZ DE LA FUENTE, J.L. et al. "Methanol electrooxidation on PtRu nanoparticles supported on functionalised carbon black" Catalysis Today 10.07.2006 Vol. 116 Páginas 422-432. Apartados 1-2.2.	1-13

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
18.06.2008

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/1