



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 257 190**

⑫ Número de solicitud: 200402567

⑬ Int. Cl.:

**B01J 21/18** (2006.01)

**B01J 23/38** (2006.01)

**B01J 37/00** (2006.01)

**H01M 4/90** (2006.01)

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **26.10.2004**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **16.07.2006**

Fecha de la concesión: **14.06.2007**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **01.07.2007**

⑱ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**01.07.2007**

⑲ Titular/es:  
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
c/ Serrano, 117  
28006 Madrid, ES**

⑳ Inventor/es: **Martínez Huerta, María Victoria;  
Gómez de la Fuente, José Luis;  
Rojas Muñoz, Sergio;  
Terreros Ceballos, Felisa María Pilar;  
Peña Jiménez, Miguel Antonio y  
García Fierro, José Luis**

㉑ Agente: **No consta**

㉒ Título: **Electrocatalizador anódico para pilas de combustible de membrana de intercambio de protones alimentadas con metanol.**

㉓ Resumen:

Electrocatalizador anódico para pilas de combustible de membrana de intercambio de protones alimentadas con metanol.

Electrocatalizador para su uso en el ánodo de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones alimentada directamente por metanol (DMFC), y procedimiento para la obtención de dicho electrocatalizador. El electrocatalizador está compuesto por una fase metálica Pt-Ru soportada sobre un negro de humo cuya superficie se ha modificado previamente. La modificación del negro de humo se lleva a cabo tratándolo con distintos agentes oxidantes produciendo un aumento del número de grupos funcionales superficiales. Posteriormente se incorpora la fase activa (platino-rutenio) a la superficie del soporte que se ha modificado mediante cualquiera de los diferentes métodos conocidos en el estado de la técnica. El electrocatalizador resultante mejora el comportamiento electrocatalítico para la oxidación de metanol con respecto a otros electrocatalizadores conocidos en el estado de la técnica y cuyo soporte carbonoso no se ha tratado para obtener grupos funcionales superficiales.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

## DESCRIPCIÓN

Electrocatalizador anódico para pilas de combustible de membrana de intercambio de protones alimentadas con metanol.

### Campo de la invención

Esta invención se refiere a la mejora del material electrocatalítico utilizado actualmente en el ánodo de pilas de combustible de membrana de intercambio de protones alimentadas con metanol. En concreto, se refiere a la modificación de uno de los componentes del electrocatalizador. Más específicamente, el componente modificado es el soporte negro de humo mediante la formación de grupos funcionales superficiales. La modificación mejora las prestaciones del electrocatalizador anódico en la oxidación del metanol.

### Antecedentes de la invención

Las pilas de combustible son sistemas capaces de producir electricidad a partir de un combustible de manera continua, y con una eficiencia muy superior a los sistemas de combustión actualmente utilizados. Se espera que las pilas de combustible representen, tanto a corto como a largo plazo, un papel muy importante en el suministro sostenible de energía, ya que permiten un importante ahorro energético así como una diversificación de las fuentes de energía.

Existen diferentes tipos de pilas de combustible, y entre ellas las pilas de combustible de intercambio de protones (PEMFCs) han recibido una considerable atención como fuente de obtención de energía a baja temperatura (< 100°C). Más en concreto, las pilas de combustible de membrana de intercambio de protones alimentadas con metanol (DMFC) son especialmente interesantes para su utilización en automoción o aplicaciones portátiles, debido principalmente a que el metanol es un combustible líquido fácil de almacenar en comparación con el hidrógeno. 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 (metanol en el caso de las DMFC) y el comburente (habitualmente oxígeno presente en el aire) respectivamente.

Para la activación tanto del metanol como del oxígeno es necesaria la presencia de un electrocatalizador en el correspondiente electrodo. El platino y el rutenio son, con la actual tecnología, los componentes catalíticos esenciales para el electrocatalizador anódico. En la preparación de los electrocatalizadores, se deben obtener nanopartículas Pt-Ru, con el fin de que los electrocatalizadores presenten un valor lo más alto posible del área metálica por peso de metal incorporado. Los métodos coloidales permiten obtener este tipo de nanopartículas (M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, **229** (1987) 395-406; T.J. Schmidt, M. Noeske, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, W. Brijoux, H.J. Bönnemann, *Langmuir* **13** (1997) 2591-2595). Esta fase metálica activa se debe depositar en un soporte que tenga una alta superficie específica y alta conductividad electrónica. Por ello, los soportes más ampliamente usados actualmente son los negros de humo. 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 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 metanol.

Actualmente, el electrocatalizador anódico comercial más extensamente utilizado en las pilas DMFC 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, y que usan negro de humo como soporte.

La incorporación del electrocatalizador a la MEA se puede realizar directamente, usando diferentes métodos físicos que dispersen las partículas de electrocatalizador sobre la superficie de la membrana de intercambio de protones, formando así los electrodos (ánodo a un lado y cátodo al otro). Alternativamente, debido a las dificultades tecnológicas que puede presentar este método, se puede incorporar previamente el electrocatalizador, también por métodos físicos, a un sustrato carbonoso conductor electrónico, como una tela, papel o fibra de carbón, formando de esta manera un electrodo separado. Este electrodo se acopla posteriormente a la membrana de intercambio de protones para formar la MEA.

Respecto a la síntesis del electrocatalizador, aunque existe un amplio conocimiento sobre los métodos de obtención de nanopartículas en presencia de un soporte carbonoso, se conoce sin embargo muy poco sobre el efecto que el soporte ejerce en la obtención de nanopartículas metálicas eficaces, la naturaleza de la interacción con los metales, y su influencia en el comportamiento catalítico. El método de intercambio iónico con sales de platino puede mejorarse cuando el negro de humo se ha tratado previamente a la incorporación de la fase activa metálica con disoluciones oxidantes concentradas (K. Amine, K. Yasuda, H. Takenaka, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **23** (1998) 331-335). Tratamientos de oxidación en el negro de humo pueden producir grupos ácidos fuertes en la superficie, tales como ácidos carboxílicos y sus derivados como anhídridos y lactonas, mientras que grupos ácidos débiles superficiales vendrían dados por fenoles, grupos carbonilos, lactonas o quinonas. La concentración y fuerza de los grupos ácidos superficiales dependerá del agente oxidante, de la concentración y de la temperatura del tratamiento.

La patente US 6,548,202 describe un tratamiento de los electrocatalizadores catódicos, basados únicamente en platino, con un ácido adecuado, antes de su incorporación a la MEA como electrodo. Este tratamiento crea grupos oxidados en la superficie del electrocatalizador, que permiten aumentar la conductividad protónica del electrodo en sí. Por lo tanto, el método descrito en la patente US 6,548,202 no hace referencia a la modificación del soporte negro de humo, debido a que usa como material de partida el electrocatalizador ya preparado y con la fase metálica ya incorporada. Por otra parte, no es adecuado para catalizadores anódicos que contienen rutenio, ya que se perdería esta fase metálica en el tratamiento. La patente US 6,153,323 describe la obtención de electrodos anódicos con buenas prestaciones cuando el medio sobre el que se va a depositar el electrocatalizador para formar el ánodo (tela, papel o fibra de carbón) es tratado con un agente oxidante previamente a la incorporación del electrocatalizador. El objetivo es aumentar la conductividad protónica del ánodo en sí, pero no se produce una modificación del comportamiento catalítico intrínseco del electrocatalizador. Por lo tanto, el método descrito en la patente US 6,153,323 no hace referencia a la modificación del soporte negro de humo del electrocatalizador, debido a que usa como material de partida el electrocatalizador ya preparado y con la fase metálica ya incorporada.

## 15 Compendio de la invención

La presente invención proporciona un método para la obtención de electrocatalizadores anódicos para pilas de combustible de membrana de intercambio de protones alimentadas directamente por metanol (DMFC) cuya actividad electrocatalítica intrínseca se ha mejorado mediante tratamientos adecuados del soporte carbonoso. El método hace referencia a la preparación del electrocatalizador, realizando una modificación apropiada de los materiales de partida, y obteniéndose un electrocatalizador mejorado. La invención no hace referencia a la manipulación posterior del electrocatalizador preparado, ni a las formas de incorporación del electrocatalizador al electrodo correspondiente (ánodo), ni a las formas de modificación de dicho electrodo, ni a formas de incorporación del electrodo a la MEA.

El electrocatalizador objeto de la presente invención esta formado por una fase metálica, que contiene platino y rutenio, y un soporte consistente en negro de humo. La mejora del electrocatalizador que se produce por modificación adecuada de los materiales de partida hace referencia a la modificación del soporte negro de humo.

El método para la preparación del electrocatalizador incluye dos pasos sucesivos. En un primer paso en que el negro de humo se modifica adecuadamente. Y un segundo paso en que la fase metálica que contiene platino y rutenio se incorpora al negro de humo. La incorporación de la fase metálica al negro de humo se puede realizar por cualquiera de los métodos conocidos del estado de la técnica para la formación de nanopartículas en presencia del soporte negro de humo.

La modificación del negro de humo se lleva a cabo tratándole con un agente oxidante. Para realizar esta modificación se pueden utilizar diferentes agentes oxidantes, como  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  o mezclas adecuadas de los mismos. Preferentemente se usan disoluciones acuosas en concentraciones comprendidas en el rango 0,5 a 5,0 M, dependiendo del agente oxidante a usar. Estas disoluciones se ponen en contacto con el negro de humo durante tiempos superiores a las 24 horas, y a temperaturas dentro del rango 25 a 100°C. Estos tratamientos permiten la formación de grupos funcionales superficiales en el negro de humo, tales como ácidos carboxílicos, anhídridos, lactonas, fenoles, grupos carbonilos y quinonas. La caracterización de los grupos funcionales superficiales formados en el negro de humo modificado se puede realizar fácilmente mediante la realización de una Desorción a Temperatura Programada en flujo de un gas inerte (helio, por ejemplo), analizando por espectrometría de masas los gases que se desorben.

La incorporación de la fase metálica se realiza preferentemente usando métodos coloidales para la formación de nanopartículas platino-rutenio en presencia del negro de humo modificado, de manera que se depositen en su superficie. Para esta incorporación se pueden seleccionar diversos métodos conocidos en el estado de la técnica. Las partículas de platino-rutenio depositadas en la superficie del negro de humo modificado tienen un tamaño en el rango de 2 a 5 nm.

El electrocatalizador resultante mejora el comportamiento electrocatalítico intrínseco para la oxidación de metanol, por lo que es un material adecuado para su uso en ánodos de pilas de combustible de intercambio de protones alimentadas directamente por metanol (DMFC). El método más adecuado para medir la actividad intrínseca de este tipo de electrocatalizadores es la realización de voltametrías cíclicas y cronoamperometrías del electrocatalizador en presencia de metanol en una disolución ácida. Esto permite realizar un ensayo eliminando el resto de parámetros que afectan a la medida en el caso de que el electrocatalizador se evaluara en una pila de combustible, después de incorporarlo a un electrodo, formar la MEA e incorporar la MEA a una monocelda.

## 60 Descripción detallada de la invención

El método de la invención proporciona un electrocatalizador compuesto por una fase metálica platino-rutenio soportada sobre un negro de humo cuya superficie se ha modificado previamente. El método de preparación del catalizador consta de dos partes. En una primera parte se modifica el negro de humo y en la segunda se incorpora la fase metálica. La mejora del método de la invención reside en la modificación del negro de humo con agentes oxidantes, de manera que se forman grupos funcionales superficiales. La incorporación de la fase metálica platino-rutenio se realiza por métodos convencionales de formación de nanopartículas metálicas en presencia del negro de humo.

## ES 2 257 190 B1

El negro de humo se elige entre los diferentes negros de humo disponibles en el mercado, que tengan una alta conductividad electrónica y alta área superficial. Preferentemente se elige un negro de humo con una conductividad electrónica superior a 2,0 S/cm, un área superficial en el intervalo 200-300 m<sup>2</sup>/g, y un tamaño de partícula de 20-40 nm. Típicos ejemplos comerciales son el negro de humo VULCAN XC-72R (Cabot Co.) o el CONDUCTEX 975 Ultra (Columbian Chemical Co.). Antes de proceder a la modificación del negro de humo se pueden realizar tratamientos previos que permitan eliminar aire y/o agua de su estructura porosa, como la realización de vacío a temperatura ambiente o el secado en aire a temperaturas inferiores a 120°C, o se puede realizar la modificación sin recurrir a estos tratamientos previos.

Para la modificación del negro de humo se prepara una disolución acuosa del agente o agentes oxidantes elegidos. Preferentemente, estos agentes oxidantes se eligen de entre HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> o mezclas de los mismos. Más específicamente, de manera preferente los agentes oxidantes elegidos son HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La concentración de la disolución preparada se encuentra preferentemente dentro del rango 0,5 a 5,0 M. Más específicamente, de manera preferente la concentración de la disolución del agente oxidante se encuentra dentro del rango 1,5 a 3,0 M.

Para la modificación del negro de humo, se pone en contacto la disolución preparada con el negro de humo seleccionado. Para ello se dispersa una cantidad determinada de negro de humo en un volumen determinado de disolución. Las cantidades de negro de humo y volúmenes de disolución elegidos son tales que se encuentren en el intervalo de 2 a 30 mL de disolución por g de negro de humo a modificar. Una vez que se ponen en contacto, la dispersión de negro de humo en la disolución se mantiene bajo agitación vigorosa durante un tiempo no inferior a 24 horas. Preferentemente, este tiempo de tratamiento es de 48 horas. Este tratamiento se realiza a una temperatura constante elegida dentro del rango 25 a 75°C. Preferentemente la temperatura de tratamiento es 25°C.

Cuando el tratamiento con la disolución del agente oxidante ha finalizado, se elimina el agua de la dispersión calentando a una temperatura superior a 80°C e inferior a 130°C. Preferentemente esta temperatura es de 120°C. El negro de humo modificado se mantiene a la temperatura elegida durante un tiempo superior a 12 horas. Preferentemente este tiempo es de 48 horas. El negro de humo modificado presenta grupos funcionales superficiales que pueden ser detectados mediante Desorción a Temperatura Programada.

La incorporación de la fase metálica se realiza por cualquiera de los métodos conocidos del estado de la técnica para formación de nanopartículas metálicas en presencia del negro de humo. Preferentemente se seleccionan métodos que formen coloides como precursores de las nanopartículas. Para ello, se mezcla una disolución acuosa de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> de concentración no superior a 0,5 M con una disolución acuosa de NaHSO<sub>3</sub>, de forma que se consiga una relación molar Pt:S en un intervalo comprendido entre 1:2 y 1:5, a 25°C y bajo agitación constante. La mezcla se diluye con agua añadiendo al menos 10 volúmenes de agua respecto al volumen de disolución. A continuación se le añade el volumen adecuado de una disolución acuosa 0,6 M de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hasta conseguir que el pH de la disolución alcance un valor entre 4 y 5. A la disolución resultante se le añade una disolución acuosa al 33% en peso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en un exceso molar superior a 100 veces la cantidad de platino adicionada. 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 añade una disolución acuosa de RuCl<sub>3</sub> de concentración no superior a 3,0 M en la cantidad necesaria para obtener una relación molar Pt:Ru de 1:1. A toda la mezcla resultante se le añade el negro de humo modificado, en una relación de disolución a negro de humo suficiente para obtener un contenido de platino-rutenio en el intervalo 20-40% en peso soportado en el negro de humo en el electrocatalizador final. Se forma de esta manera una dispersión de negro de humo en la disolución que se deja agitando entre 1 y 2 horas. A continuación se borbotea hidrógeno durante 1 hora más. La dispersión resultante se filtra, y el sólido obtenido se lava con agua destilada a 50°C hasta que las aguas de lavado tengan un pH igual o mayor a 6. El sólido resultante se seca a una temperatura en el rango 80-120°C. Este sólido resultante es el electrocatalizador objeto de la invención, con la fase metálica platino-rutenio ya incorporada sobre el negro de humo modificado, y cuya actividad electrocatalítica intrínseca para la electrooxidación de metanol en medio ácido es mayor que si el negro de humo no se hubiera modificado, como se puede comprobar realizando una voltametría cíclica o una cronoamperometría en presencia de una disolución ácida de metanol.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención y no deben ser considerados como limitantes del alcance de la misma.

### Ejemplo 1

#### *Modificación del negro de humo*

Se forma una suspensión de 5 g de negro de humo Vulcan XC-72R (Cabot Co.) en 30 ml de una disolución acuosa de HNO<sub>3</sub> (1,5 M) y se deja agitando durante 48 horas a 25°C. Mediante calentamiento a 120°C, se elimina el agua de la disolución y el negro de humo obtenido se seca a 120°C durante 24 horas. Este negro de humo modificado presenta la Desorción Térmica Programada en helio que se muestra en la figura 1, en el que se presentan las señales de desorción del CO y el CO<sub>2</sub> y se comparan con las del negro de humo sin modificar (Vulcan XC-72R)

#### *Incorporación de la fase metálica*

Se mezclan 60 ml de una disolución acuosa 0,03 M de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> con 5 ml de una disolución acuosa 1,2 M de NaHSO<sub>3</sub> a 25°C y bajo agitación constante. La mezcla se diluye con 210 ml de agua destilada y se le añaden 10 ml

## ES 2 257 190 B1

de una disolución acuosa 0,6 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y 26 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  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 16 ml de una disolución acuosa 0,12 M de  $\text{RuCl}_3$  para formar el coloide platino-rutenio. A la disolución se le añade 1 g de negro de humo modificado, y se deja agitando durante 1,5 horas. Se borbotea hidrógeno en la dispersión obtenida durante 1 hora más. Después de filtrar y lavar el filtrado con 1 L de agua destilada a 40°C, el sólido resultante se seca en la estufa a 110°C. El electrocatalizador obtenido contiene 30% en peso de platino-rutenio en una relación molar de 1:1.

El electrocatalizador se caracteriza mediante voltametría cíclica y cronoamperometría. Para ello 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  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ . El electrolito utilizado es una disolución acuosa 0,5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 2,0 M de metanol. La medida se efectúa a 25°C. Para la voltametría cíclica se usa a una velocidad de 20 mV/s desde 0 mV hasta 800 mV. Para la cronoamperometría se usa un potencial constante de 500 mV durante 20 min. Los valores obtenidos son el resultado después de 60 ciclos y se normalizan con respecto al contenido de Platino. En la figura 2 se muestra el barrido anódico de la voltametría cíclica y en la figura 3 se muestra la cronoamperometría.

### Ejemplo 2

#### *Modificación del negro de humo*

Se forma una suspensión de 5 g de negro de humo Vulcan XC-72R (Cabot Co.) en 30 ml de una disolución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3,0 M) y se deja agitando durante 48 horas a 25°C. Mediante calentamiento a 120°C, se elimina el agua de la disolución y el negro de humo obtenido se seca a 120°C durante 24 horas. Este negro de humo modificado presenta la Resorción Térmica Programada en helio que se muestra en la figura 1, en el que se presentan las señales de desorción del  $\text{CO}$  y el  $\text{CO}_2$  y se comparan con las del negro de humo sin modificar (Vulcan XC-72R).

#### *Incorporación de la fase metálica*

Se sigue el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1. En la figura 2 se muestra el barrido anódico de la voltametría cíclica y en la figura 3 se muestra la cronoamperometría.

### Ejemplo 3

#### *Modificación del negro de humo*

Se usa negro de humo Vulcan XC-72R (Cabot Co.) sin modificar.

#### *Incorporación de la fase metálica*

Se sigue el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1. En la figura 2 se muestra el barrido anódico de la voltametría cíclica y en la figura 3 se muestra la cronoamperometría.

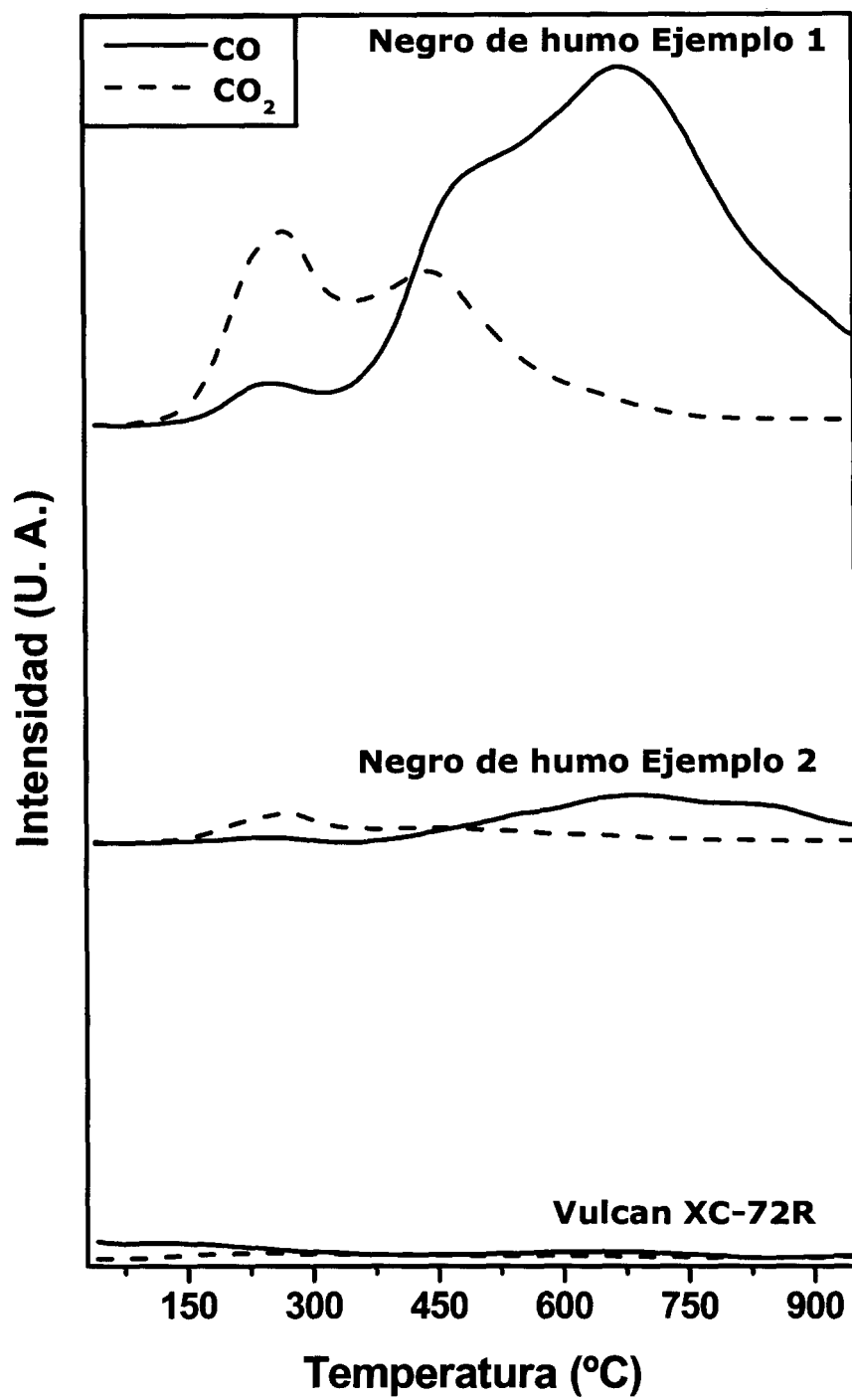
### Ejemplo 4

Electrocatalizador comercial Johnson Matthey HiSPEC 5000, que presenta un contenido en peso de Pt-Ru del 30% con una relación atómica Pt/Ru de 1, y que usa negro de humo como soporte. En la figura 2 se muestra el barrido anódico de la voltametría cíclica y en la figura 3 se muestra la cronoamperometría.

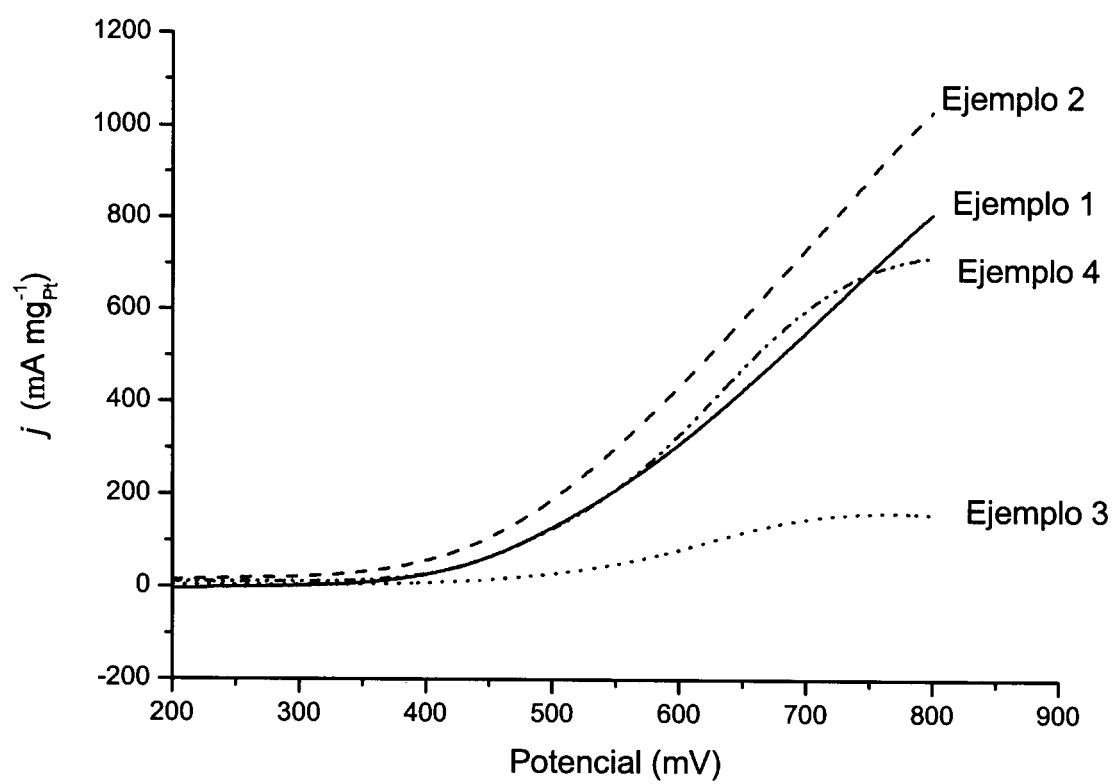
## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un electrocatalizador anódico para pilas de combustible de membrana de intercambio de protones alimentadas con metanol, **caracterizado** porque el electrocatalizador contiene una fase metálica soportada en el negro de humo modificado, siguiendo los pasos:
  - a) modificación del negro de humo con disoluciones acuosas de agentes oxidantes, e
  - b) incorporación de la fase metálica.
2. Procedimiento para la preparación de un electrocatalizador anódico para pilas de combustible de membrana de intercambio de protones alimentadas con metanol, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el agente oxidante utilizado para la modificación del negro de humo puede ser  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  o mezcla de los mismos, en disoluciones acuosas de concentraciones en el rango 0,5 a 5,0 M.
3. Procedimiento para la preparación de un electrocatalizador anódico para pilas de combustible de membrana de intercambio de protones alimentadas con metanol, según las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado** porque los agentes oxidantes son preferentemente  $\text{HNO}_3$  ó  $\text{H}_2\text{O}_2$  en disoluciones acuosas de concentraciones comprendidas entre 1,5 y 3,0 M.
4. Procedimiento para la preparación de un electrocatalizador anódico para pilas de combustible de membrana de intercambio de protones alimentadas con metanol, según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el negro de humo se dispersa en la disolución de agente oxidante, en una relación de mL de disolución a gramos de negro de humo, comprendida en el rango 2 a 30.
5. Procedimiento para la preparación de un electrocatalizador anódico para pilas de combustible de membrana de intercambio de protones alimentadas con metanol, según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la dispersión de negro de humo en la disolución de agente oxidante se mantiene en un rango de temperaturas entre 25 y 75°C y durante un tiempo superior a 24 horas.
6. Procedimiento para la preparación de un electrocatalizador anódico para pilas de combustible de membrana de intercambio de protones alimentadas con metanol, según la reivindicación 5, **caracterizado** porque la temperatura a la que se mantiene la disolución es preferentemente de 25°C.
7. Procedimiento para la preparación de un electrocatalizador anódico para pilas de combustible de membrana de intercambio de protones alimentadas con metanol, según las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque se elimina el agua de la dispersión de negro de humo en la disolución de agente oxidante por calentamiento a una temperatura comprendida entre 80 y 130°C, y se mantiene esta temperatura durante un tiempo superior a 12 horas.
8. Procedimiento para la preparación de un electrocatalizador anódico para pilas de combustible de membrana de intercambio de protones alimentadas con metanol, según la reivindicación 7, en que la eliminación de agua se realiza preferentemente a 120°C.
9. Procedimiento para la preparación de un electrocatalizador anódico para pilas de combustible de membrana de intercambio de protones alimentadas con metanol, según las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque la fase metálica incluye platino y rutenio.
10. Procedimiento para la preparación de un electrocatalizador anódico para pilas de combustible de membrana de intercambio de protones alimentadas con metanol, según las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque la fase metálica se incorpora formando disoluciones acuosas que contienen  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{NaHSO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , manteniendo el pH en valores comprendidos entre 4 y 5, mediante la adición de una cantidad suficiente de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y de  $\text{NaOH}$ , en presencia del negro de humo modificado y borboteando hidrógeno.
11. Procedimiento para la preparación de un electrocatalizador anódico para pilas de combustible de membrana de intercambio de protones alimentadas con metanol, según la reivindicación 10, **caracterizado** porque el agua de la disolución se elimina por filtrado y lavado, secándose a continuación el sólido resultante en aire a una temperatura comprendida en el rango 80 a 120°C.
12. Electrocatalizador anódico para pilas de combustible de membrana de intercambio de protones alimentadas con metanol preparado según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por una actividad electrocatalítica intrínseca para la electrooxidación de metanol en medio ácido mejorada respecto a electrocatalizadores cuyo soporte negro de humo no se ha modificado previamente.
13. Electrocatalizador anódico para pilas de combustible de membrana de intercambio de protones alimentadas con metanol preparado según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el soporte negro de humo presenta grupos funcionales superficiales, evidenciados mediante Desorción Térmica Programada.

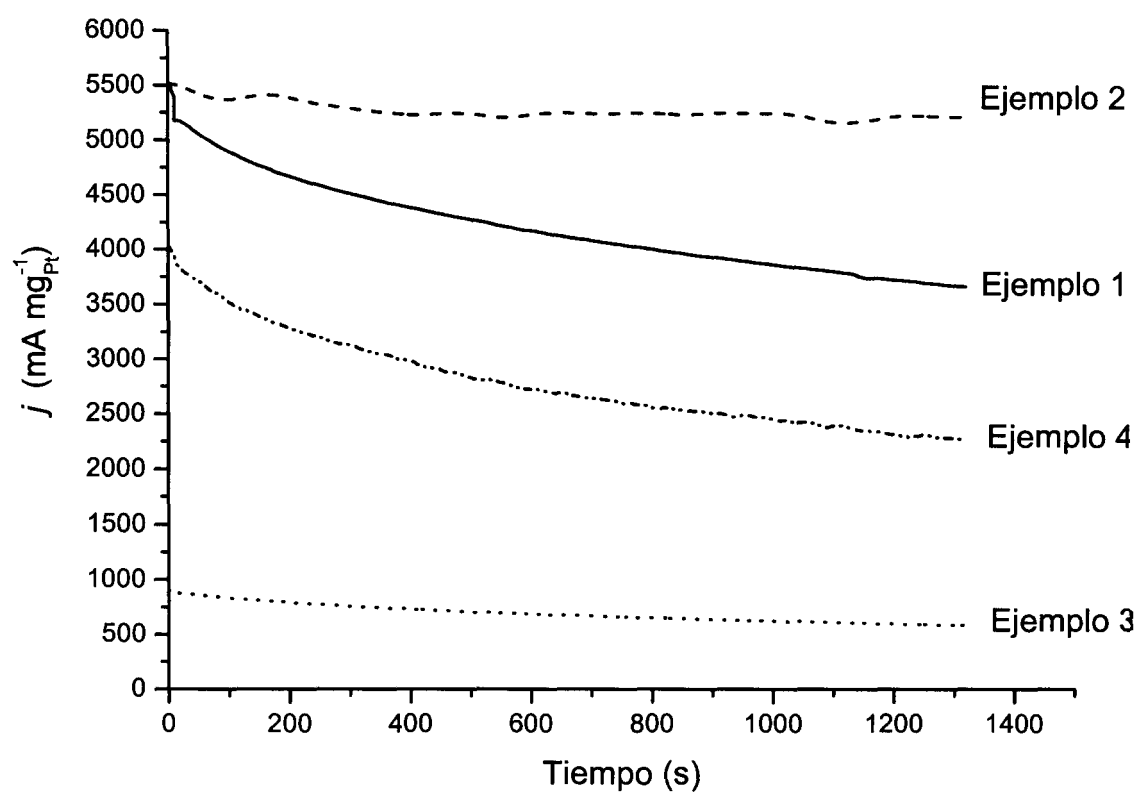
Figura 1



**Figura 2**



**Figura 3**





OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 257 190

⑫ Nº de solicitud: 200402567

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 26.10.2004

⑭ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: Ver hoja adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | Documentos citados                                                                                                                                                                                                   | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| X         | VERDE, Y. et al. "Pt/C obtained from carbon with different treatments and (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> as a Pt precursor." Applied Catalysis A: General. 20.10.2004. Vol. 277. Páginas 201-207. | 1-3,5-8,<br>12-13          |
| X         | TORRES, G.C et al. "Effect of the carbon pre-treatment on the properties and performance for nitrobenzene hydrogenation of Pt/C catalysts." Applied Catalysis A: General. Noviembre 1997. Vol. 161. Páginas 213-226. | 1,2,5-8,<br>12-13          |
| X         | US 411842 A (VAN MONTFOORT et al.) 05.09.1978, columna 3, líneas 30-45; columna 4, líneas 4-37.                                                                                                                      | 1                          |
| A         | WANG, X. et al. "Surfactant stabilized Pt and Pt alloy electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells" Electrochimica Acta. 2002. Vol. 47. Páginas 2981-2987.                                                    | 9-11                       |

#### 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

29.06.2006

Examinador

V. Balmaseda Valencia

Página

1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**B01J 21/18** (2006.01)

**B01J 23/38** (2006.01)

**B01J 37/00** (2006.01)

**H01M 4/90** (2006.01)