



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A 1
(21)	457.928	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	18-4-1977	

- 5 OCT. 1978
PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
678.003	19-4-76	E.U.A.
678.004	19-4-76	"

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL H01M	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(34) TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO PARA LA PREPARACION DE UN ELECTROCATALIZADOR"

(71) SOLICITANTE (S)
UOP INC. (Case 1745)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América

(72) INVENTOR (ES)
Lawrence Brian Welsh y George Ladislav Hervert

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P-65.714)

1

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un electrodo para una pila electroquímica, como se describe en la Patente de los EE.UU. nº 3.651.386.

5

Una pila electroquímica se compone básicamente de un ánodo y un cátodo, situados en un electrolito y conectados por un circuito exterior, aunque son posibles muchas variaciones de la disposición física de los tres

10

componentes. Una pila electroquímica es un dispositivo que permite efectuar reacciones de oxidación o reducción electroquímicamente, es decir, por medio de una reacción de transferencia de electrones en una superficie de separación entre un electrodo y un electrolito. Las reacciones de oxidación tienen lugar en el ánodo, mientras que las reacciones de reducción tienen lugar en el cátodo.

15

Las pilas electroquímicas pueden clasificarse según su uso. Algunas producen energía y se llaman pilas eléctricas. Otras se usan para producir sustancias químicas utilizando energía, y se llaman cubas de electrolisis.

20

Hay un gran número de pilas electroquímicas que producen energía, tales como baterías de pilas, o primarias, acumuladores, pilas de combustible, y baterías que son combinaciones en las que un electrodo puede ser un electrodo de una pila de combustible, y el otro un electrodo de pila convencional, tal como en el caso de la pila de zinc-aire.

25

Si la pila es una pila de combustible, se suministra combustible desde una fuente exterior a un ánodo, donde se oxida, liberando así electrones que circulan en

30

1 el circuito exterior. La oxidación del combustible da co-
mo resultado además la producción de iones hidrógeno en el
ánodo. Estos iones hidrógeno atraviesan el electrolito
5 hasta el cátodo, donde se combinan con oxígeno y electro-
nes formando agua. Los electrodos de una pila de combus-
tible pueden ser del tipo de difusión, y usualmente son
porosos y tienen al menos una superficie impregnada con
un catalizador, tal como la sustancia catalizadora de la
10 presente invención. La acción química y catalítica tiene
lugar solamente en la superficie de separación entre el
electrolito, el gas reaccionante, y un electrodo.

Como es deseable diseñar una pila electro-
química de modo que se aumente la superficie de separación
citada, los electrodos se construyen frecuentemente con
15 al menos una superficie de material poroso, y posiblemente
con su interior hueco. El gas combustible reaccionante
y el oxígeno son forzados a entrar en el interior de los
poros de los respectivos electrodos, donde los gases en-
cuentran al electrolito. Las reacciones electroquímicas
20 tienen lugar en un área límite en tres fases. Es en este
área límite del ánodo o el cátodo donde tienen lugar la
oxidación del combustible y la reducción del oxígeno, pro-
duciendo así electricidad en el circuito exterior, y es
este área límite la que tiene que tener actividad catalí-
25 tica.

Las pilas de combustible se clasifican fre-
cuentemente con base en su modo de funcionamiento. En las
células de alta temperatura típicas, que trabajan a 800°
a 1200°C, se usan electrolitos sólidos y combustibles ga-
30 seosos. Se usan electrolitos de sales fundidas en pilas

1 de combustible que trabajan a temperaturas de desde 400°
a 800°C. También se usan combustibles gaseosos. Las pilas
de combustible de baja temperatura trabajan a temperatu-
ras de desde la ambiente hasta 200 ó 300°C, usando com-
5 bustibles líquidos, disueltos o gaseosos. El agente oxi-
dante es, en la mayoría de las pilas de combustible, el
aire, aunque también pueden usarse otros, tales como clo-
ro gaseoso. La gama de combustibles disponibles es mucho
mayor. Son ejemplos el hidrógeno, los alcoholes, la hidra-
10 zina, los hidrocarburos, y muchos más. La energía que pue-
de obtenerse de una batería está dada por la corriente
que puede obtenerse a un voltaje dado. Es característico
de todos los dispositivos de conversión de energía quími-
ca el que la diferencia de voltaje entre el ánodo y el cá-
15 todo disminuye a medida que la corriente aumenta. Este
descenso de voltaje se llama polarización. Como siempre
se pretende obtener la mayor producción posible de ener-
gía, siempre se está tratando de reducir la polarización
de los electrodos de la pila de combustible. Esto se con-
20 sigue aumentando la temperatura de trabajo, o usando un
electrocatalizador, tal como se reivindica en esta inven-
ción.

Los electrodos se componen frecuentemen-
te de una sección de base estructural y un material cata-
25 lizador montado sobre la base. La sección de base estruc-
tural tiene usualmente la forma de telas o gasas metáli-
cas conductoras. El electrodo se mantiene fijo por medio
de un soporte eléctricamente conductor que tiene una aber-
tura. El electrodo se monta sobre esta abertura. El sopor-
30 te está hecho de material conductor eléctrico, tal como

1 cobre, plata, carbono y similares. El soporte está conec-
tado directamente con el terminal eléctrico del circuito
exterior, y es hueco, con una abertura de entrada a tra-
vés de la cual puede suministrarse combustible u oxígeno
5 (aire) a uno de los lados del electrodo. El conjunto del
electrodo está situado debajo de la superficie del elec-
trolito, de modo que la otra superficie del electrodo es-
tá en contacto con este electrolito.

Un electrodo típico de difusión gaseosa
10 usado del modo descrito anteriormente permite que el com-
bustible gaseoso o el oxígeno o el aire se difundan hacia
el interior de los poros del electrodo desde uno de los
lados, mientras que el electrolito entra en los poros des-
de el lado del electrolito. De este modo se consigue una
15 gran área o superficie de contacto para las tres fases.

Esto se efectúa frecuentemente incorporando
una cierta hidrofobicidad en el electrolito, apelmazando
el material catalítico con un material plástico en polvo
hidrófobo, o por técnicas tales como la pulverización de
20 una superficie con una disolución de Teflon, aceite, u
otros materiales polímeros, o por cualquier otro medio
adecuado. Los polímeros plásticos adecuados comprenden el
politetrafluoroetileno poroso, polietileno poroso, espu-
mas de poliuretano porosas, poliestireno, celofán, poli(clo-
25 ruro de vinilideno), poli(cloruro de vinilo), poli(éter
vinil-etílico), poli(alcohol vinílico), poli(acetato de
vinilo), polipropileno, celulosa, poli(metacrilato de me-
tilo), copolímeros de butadieno-estireno, resinas alquídi-
cas estirenadas, algunas resinas de poliepóxido, y el cau-
30 cho clorado.

1 El éxito de una pila electroquímica en
que se usa un catalizador se mide fundamentalmente por el
coste de producción de electricidad en la pila. Los fac-
tores que son determinantes del coste citado incluyen la
5 temperatura a la que, por ejemplo, una pila de combusti-
ble ha de mantenerse durante su funcionamiento, la efica-
cia culómbica a la que se oxida el combustible, el coste
del combustible empleado, el coste del catalizador usado,
y la vida o estabilidad del catalizador, y finalmente la
10 eficacia termodinámica.

Un objetivo importante del desarrollo de
una pila de combustible es obtener un alto voltaje de des-
carga a corrientes que producen una buena proporción wa-
tios/kilogramo. Esto puede conseguirse si la característi-
15 ca de intensidad-voltaje de electrodo está cerca de la
pendiente teórica de Tafle y muestra un mínimo de sobre-
tensión.

En la técnica anterior se han descrito va-
rios catalizadores de electrodos de pilas de combustible
20 que pueden usarse en una pila electroquímica. Por ejem-
plo, en la Patente de los EE.UU. nº 3.857.737 se describe
un catalizador de electrodo de pila de combustible que
comprende un catalizador de metal noble, tal como platino,
depositado sobre partículas de un soporte inerte tal como
25 carbono, preparándose el catalizador por mezcla del carbo-
no en polvo con una sal de platino, para formar una sus-
pensión, seguida de concentración y secado. Igualmente,
en la patente de los EE.UU. nº 3.364.074 se describe un
electrodo que contiene carbono que se pone en contacto
30 con una disolución orgánica que contiene un agente imper-

1 meable para el electrodo y un compuesto organometálico,
calentándose después el electrodo a una temperatura sufi-
ciente para descomponer la parte orgánica del compuesto
organometálico y formar el electrodo deseado. Otra Paten-
5 te de los EE.UU. que describe una pila electroquímica es
la Patente de los EE.UU. nº 3.881.957, en la que un sopor
te, tal como un óxido refractario inorgánico, puede pre-
impregnarse con un metal, y después el óxido inorgánico
refractario que contiene un recubrimiento del metal cata-
10 lítico se calienta en una atmósfera que contiene un mate-
rial orgánico pirolizable, con lo que se deposita un pi-
ropolímero sobre la superficie del soporte. Sin embargo,
el electrocatalizador así preparado tiene el inconvenien-
te, o defecto, de que la temperatura que se requiere para
15 pirolizar la sustancia orgánica pirolizable es del orden
de magnitud de alrededor de 400º a alrededor de 900ºC,
siendo el intervalo preferido de alrededor de 850º a alre-
dedor de 900ºC. El uso de una temperatura de tal magnitud
causa la aglomeración de las cristalitas del metal y au-
20 menta el tamaño del cristal. Este tamaño aumentado del
cristal puede ser perjudicial para la función del electro-
catalizador, por el hecho de que la superficie del metal
catalítico se minimiza, y por lo tanto disminuye la acti-
vidad del electrocatalizador. Como se mostrará con más de
25 talle más adelante, y contrariamente a este método de pre-
paración de un electrocatalizador, el procedimiento de la
presente invención permite la preparación de un electroca-
talizador en el que el metal catalítico se impregna sobre
la superficie del piropolímero carbonoso a temperaturas
30 que no perturban el tamaño de las cristalitas del metal,

1 y por lo tanto el tamaño de las cristalitas permanecen en el intervalo deseado.

MEMORIA DESCRIPTIVA

5 Esta invención se refiere a electrocatalizadores que pueden emplearse en electrodos que forman un elemento de una pila electroquímica. Más específicamente, la invención se refiere a un electrocatalizador y a un método para su preparación.

10 Como se ha explicado anteriormente, las pilas electroquímicas están hechas básicamente de un ánodo y un cátodo situados en un electrolito y conectados en un circuito exterior, siendo uno de los tipos de las pilas electroquímicas la pila de combustible. Los electrodos que formen parte de dichas pilas electroquímicas contienen, como uno de sus componentes, un electrocatalizador.

15 Por lo tanto, un objeto de esta invención es proporcionar un método para la preparación de electrocatalizadores para uso en una pila electroquímica, con lo que los electrodos de los que el electrocatalizador es uno de los elementos, actuarán de modo eficaz durante un período de tiempo relativamente largo de un modo estable.

20 Otro objeto de esta invención es proporcionar un material electrocatalítico para uso en una pila electroquímica, que catalizará de modo eficaz reacciones catódicas o anódicas.

25 En uno de sus aspectos, una realización de esta invención reside en un electrocatalizador que comprende un óxido refractario inorgánico que tiene un área superficial de desde alrededor de 1 a alrededor de 500 metros

30

1 cuadrados por gramo, y un piropolímero carbonoso que forma al menos una monocapa sobre dicho óxido refractario, teniendo la superficie de dicho piropolímero al menos un metal catalíticamente activo impregnado sobre ella.

5 Otra realización de esta invención se basa en un método de preparación de un electrocatalizador, que comprende tratar un óxido inorgánico refractario con un compuesto orgánico pirolizable en condiciones de pirólisis, para formar al menos una monocapa de un piropolímero carbonoso sobre la superficie de dicho óxido refractario inorgánico, impregnar después la composición resultante con una disolución que contiene al menos un metal catalíticamente activo, calentar el material compuesto hasta una temperatura suficiente para eliminar el disolvente, reducir dicho material compuesto en una atmósfera reductora en condiciones de reducción, y recuperar el electrocatalizador resultante.

15 Otra realización comprende impregnar el material compuesto que contiene polímero con un complejo de una sal soluble de al menos un metal catalíticamente activo y un ácido carboxílico que contiene azufre, calentar el material compuesto impregnado hasta una temperatura suficiente para eliminar el disolvente, reducir el material compuesto seco, y recuperar el electrocatalizador resultante.

20 Otra realización más de esta invención se encuentra en un electrodo para una pila electroquímica, y un electrocatalizador que comprende un óxido inorgánico refractario que tiene un área superficial de desde alrededor de 1 a alrededor de 500 metros cuadrados por gramo, y

1 un piropolímero carbonoso que forma al menos una monoca-
pa sobre dicho óxido refractario, teniendo la superficie
de dicho piropolímero al menos un metal catalíticamente
activo impregnado sobre ella.

5 Una realización específica de esta inven-
ción es un electrocatalizador que comprende alúmina gamma
y un piropolímero carbonoso que forma al menos una monoca
pa sobre dicho óxido refractario, conteniendo la superfi-
cie de dicho piropolímero desde alrededor de 0,5 a alrede
10 dor de 20% en peso de platino impregnado sobre sí.

Otra realización específica de esta inven-
ción consiste en un método de preparación de un electroca
talizador que comprende tratar alúmina gamma con benceno
en una atmósfera reductora, a una temperatura en el inter
15 valo de desde alrededor de 400°C a alrededor de 1200°C,
para formar al menos una monocapa de un piropolímero car-
bonoso sobre la superficie de dicha alúmina gamma, impreg
nar después la composición resultante con una disolución
que contiene platino, calentar el material compuesto re-
20 sultante a una temperatura en el intervalo de desde alre-
dedor de 100°C a alrededor de 400°C para eliminar el di-
solvente, reducir el material compuesto en presencia de
hidrógeno a una temperatura en el intervalo de desde alre-
dedor de 200 a alrededor de 600°C, y recuperar el electro-
25 catalizador resultante.

Todavía otra realización específica de esta
invención se encuentra en un método de preparación de un
electrocatalizador, que comprende impregnar el material
compuesto que contiene piropolímero con un complejo de una
30 sal soluble de platino y ácido tiomálico, calentar el ma-

1 terial compuesto impregnado a una temperatura en el inter
valo de desde alrededor de 100 a alrededor de 250°C, redu
cir el material compuesto seco en presencia de hidrógeno
a una temperatura en el intervalo de desde alrededor de
5 200 a alrededor de 600°C, y recuperar el electrocataliza
dor resultante.

Se encontrarán otros objetos y realiza
ciones en la siguiente descripción detallada de la presen
te invención.

10 Como se ha descrito anteriormente, la
presente invención se refiere a un método de preparación
de electrocatalizadores que pueden usarse en electrodos.
El rendimiento de los electrocatalizadores de pilas de
combustible del tipo que más adelante se describe con más
15 detalle aumenta sustancialmente cuando tanto el tamaño de
partícula del material de catalizador en partículas como
el tamaño de los cristalitas del metal o combinación de
metales activadores tienen un valor mínimo. Para producir
electrocatalizadores de pila de combustible con un rendi
20 miento de alto nivel, que contienen el metal catalítico
en cristalitas de pequeño tamaño, con un mínimo de aglome
ración de los cristalitas de metal, el electrocatalizador
tiene que prepararse de tal modo que la deposición del me
tal catalíticamente activo sobre la superficie del óxido
25 inorgánico refractario recubierto con piropolímero carbo
noso se efectúe de tal modo que se evite que los cristali
tos metálicos se aglomeren. Para conseguir este tipo parti
cular de deposición, el metal catalíticamente activo se
incorpora en un complejo con un compuesto que está presen
30 te preferiblemente en un exceso molar con relación al me

1 tal, con lo que el tamaño de cristalito del metal y la
aglomeración son mínimos. El electrocatalizador que se
prepara según el procedimiento de esta invención compren-
de un óxido inorgánico refractario que tiene un área su-
5 perfi- cial de desde 1 a alrededor de 500 metros cuadrados
por gramo, y un piropolímero carbonoso que forma al menos
una monocapa sobre dicho óxido refractario, teniendo la
superficie de dicho piropolímero carbonoso al menos un me-
tal catalíticamente activo impregnado sobre ella. El elec-
10 trocatalizador así descrito tiene una conductividad a tem-
peratura ambiente de desde alrededor de 10^{-8} a alrededor
de 10^{+2} ohmios inversos (mho)-centímetro. Este electroca-
talizador, que forma un elemento de un electrodo de pilas
electroquímicas, tales como pilas de combustible de elec-
15 trolito de ácido fosfórico, se usa en lugar de los elec-
trocatalizadores de carbono impregnado de metal noble que
se han empleado en la técnica anterior.

El electrocatalizador de la presente inven-
ción puede prepararse tratando un óxido inorgánico refrac-
20 tario del tipo antes descrito, es decir un óxido inorgáni-
co refractario que tiene un área superficial de desde 1
a alrededor de 500 metros cuadrados por gramo, con un com-
puesto orgánico pirolizable, en condiciones de temperatu-
ra suficientes para pirolizar el compuesto orgánico para
25 que forme un piropolímero carbonoso que contiene átomos de
carbono e hidrógeno en unidades que se repiten. Los ejem-
plos de óxidos inorgánicos refractarios que pueden tratar-
se con el compuesto orgánico pirolizable incluyen las alú-
minas, tales como la alúmina gamma, alúmina eta, alúmina
30 theta, sílice, alúmina-sílice, etc. En uno de los métodos

1 de preparar el material compuesto, el óxido inorgánico refractario se calienta a una temperatura de desde alrededor de 400° a alrededor de 1200°C, en una atmósfera reductora que contiene un compuesto orgánico pirolizable.

5 Los precursores del piropolímero orgánico usados más corrientemente y más preferibles para los fines de esta invención son miembros del grupo que consta de hidrocarburos alifáticos, derivados halogenados alifáticos, derivados oxigenados alifáticos, derivados sulfurados alifáticos, derivados nitrogenados alifáticos, compuestos organometálicos, compuestos alicíclicos, compuestos aromáticos, y compuestos heterocíclicos. De los hidrocarburos alifáticos, las clases más comunes que pueden emplearse para efectuar esta invención son alcanos, alquenos, alquinos, y alcadienos. El etano, propano, butano y pentano se encuentran entre los alcanos que pueden emplearse con éxito en la realización de esta invención. De igual modo, los alquenos adecuados incluyen el eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, 1-penteno. Los alquinos que pueden usarse con éxito incluyen el etino, propino, 1-butino, 2-butino, 1-pentino y 1-hexino. El 1,3-butadieno y el isopreno están incluidos entre los alcadienos que pueden emplearse. Entre los derivados halogenados alifáticos que valen para los fines de esta invención están los monohaloalcanos, polihaloalcanos, y los compuestos halogenados insaturados. En el subgrupo de los monohaloalcanos, pueden usarse el clorometano, bromoetano, 1-yodopropano y 1-clorobutano. También pueden emplearse polihaloalcanos tales como el tetracloruro de carbono, cloroformo, 1,2-dicloroetano, y 1,2-diclorobutano.

25

30 Un compuesto halogenado no saturado que puede emplearse es

1 el cloropreno.

Los derivados oxigenados alifáticos adecuados para uso en esta invención incluyen las clases de alcoholes, éteres, halohidrinas y óxidos de alqueno, los aldehidos y cetonas saturados, los aldehidos y cetonas no saturados, los cetenos, ácidos, ésteres sales orgánicas e hidratos de carbono. Los varios alcoholes que pueden emplearse incluyen el etanol, 2-butanol, 1-propanol, glicoles (por ej. 1,3-propanodiol), y la glicerina. Los éteres incluyen el éter etílico y el éter isopropílico. Las halohidrinas y los óxidos de alqueno apropiados incluyen la etilenclorhidrina, propilenclorhidrina, el óxido de etileno y el óxido de propileno. Los aldehidos y cetonas saturados adecuados incluyen el formaldehido, acetaldehido, la acetona y la etil-metil-cetona. Los aldehidos y las cetonas insaturados que pueden usarse incluyen el propenal, trans-2-butenal, y la butenona. El ceteno se ha usado también con éxito como sustancia orgánica pirolizable. Igualmente, pueden emplearse el ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácido acrílico, ácido cloroetanoico, anhídrido fórmico, y cloruro de formilo. También pueden usarse ésteres tales como el formiato de metilo, formiato de etilo, y acetato de etilo. Pueden emplearse sales tales como el formiato de sodio, acetato de potasio, y propionato de calcio, así como una variedad de hidratos de carbono. La amplia clase de derivados sulfurados alifáticos puede descomponerse en las subclases de alcanotioles alcohil-tioalcanos, ácidos sulfónicos y sulfatos de alcoholo y alcohol-sulfatos-metálicos. Entre los alcanotioles son adecuados el etil-mercaptano y el n-propil-mercaptano. Entre

5
10
15
20
25
30

1 los alcohilalcanos adecuados están los tioéteres, sul-
furos de alcohol, sulfuro de metilo, sulfuro de etilo y
el sulfuro de metil-propilo. El ácido etilsulfónico y el
ácido n-propilsulfónico son ácidos sulfónicos que pueden
5 usarse también con éxito. El etilsulfato y el laurilsulfa-
to de sodio son también adecuados.

La amplia clase de derivados nitrogenados
alifáticos puede subdividirse en las subclases de nitroal-
canos, amidas, aminas, nitrilos y carbilaminas. El nitro-
10 etano y el 1-nitropropano son ejemplos de nitroalcanos
adecuados, mientras que la cetamida y la propionamida es-
tán entre las amidas apropiadas. Las aminas tales como la
dimetilamina y la etilmetilamina, los nitrilos tales como
el acetonitrilo y el propionitrilo, y las carbilaminas ta-
15 les como el isocianuro de etilo pueden usarse también co-
mo sustancia orgánica pirolizable de esta invención. Pue-
den usarse también compuestos organometálicos tales como
el titanato de tetraisopropilo, titanato de tetrabutilo,
y titanato de 2-etilhexilo.

20 Como sustancia orgánica pirolizable de es-
ta invención son particularmente apropiados y preferidos
los compuestos alicíclicos. Entre ellos, los principales
son el ciclohexano y el ciclohexeno. Pueden usarse también
compuestos aromáticos que incluyen las subclases de hidro-
25 carburos, compuestos halogenados, derivados oxigenados,
éteres, aldehidos, cetonas, quinonas, ácidos aromáticos,
derivados sulfurados aromáticos, y compuestos nitrogena-
dos aromáticos. Entre los muchos hidrocarburos adecuados
se emplearon con éxito el benceno, naftaleno, antraceno y
30 tolueno. El cloruro de bencilo y el cloruro de benzal son

1 compuestos halogenados adecuados, mientras que el fenol,
o-cresol, alcohol bencílico y la hidroquinona están entre
los derivados adecuados. También pueden usarse los éteres
tales como anisol y fenetol y los aldehidos, cetonas y
5 quinonas, tales como benzaldehido, acetofenona, benzofe-
nona, benzoquinona y antraquinona. Pueden emplearse áci-
dos aromáticos tales como ácido benzoico, ácido fenilacé-
tico y ácido hidrocínámico, y también es útil el derivado
10 sulfurado aromático ácido bencenosulfónico. Los compues-
tos nitrogenados aromáticos nitrobenceno, 1-nitronaftale-
no, aminobenceno y 2-aminotolueno pueden usarse también
con éxito como sustancia orgánica pirolizable de esta in-
vención. Entre los compuestos heterocíclicos, los compues-
tos en anillo de cinco miembros, tales como furano, la
15 prolina, cumarona, el tionafteno, indol, índigo y carba-
zol pueden emplearse con éxito. Pueden emplearse también
los compuestos de anillo de seis miembros, tales como pi-
rano, cumarina y acridina.

20 Como puede verse, hay una extremadamente
amplia libertad en la selección de la sustancia orgánica
pirolizable, ya que es suficiente virtualmente cualquier
material orgánico que pueda vaporizarse, descomponerse y
polimerizarse sobre el óxido refractario por calentamien-
to.

25 En otra realización, el material compuesto
puede prepararse impregnando el óxido inorgánico refrac-
tario con una disolución de un hidrato de carbono tal co-
mo dextrosacarosa, fructosa, almidón, etc., y por secado
posterior del soporte impregnado. Una vez seco, el sopor-
te impregnado se somete a temperaturas de pirólisis en el
30

1 intervalo antes descrito, con lo que se forma un piropolí-
mero carbonoso, de naturaleza similar a los descritos an-
teriormente, al menos en una monocapa, sobre la superficie
del soporte de óxido inorgánico refractario.

5 Se ha comprobado que la concentración de
carbono específica correspondiente a una conductividad
particular es función de la sustancia pirolizable usada
para formar el piropolímero carbonoso, así como de la tem-
peratura a la que se emplea para efectuar la pirólisis.

10 Por ejemplo, una concentración de carbono de 31,7% en el
piropolímero producido a partir de ciclohexano da como re-
sultado una conductividad de alrededor de 4×10^{-3} ohmios
inversos (mhos)-centímetro, mientras que una concentra-
ción de carbono de 21,1% en el piropolímero producido a
15 partir de benceno da como resultado una conductividad de
alrededor de 4×10^{-2} mhos-centímetros. Esto indica una di-
ferencia en la estructura del piropolímero como entre los
piropolímeros producidos a partir de diferentes sustancias
pirolizables. Esta diferencia se debe a los residuos orgá-
nicos no incluidos en la estructura extendida de doble en-
lace conjugado. Esta diferencia indica que las estructuras
20 carbonadas extrañas pueden eliminarse del piropolímero por
elección adecuada de los materiales de partida. Una elec-
ción particularmente ventajosa es una mezcla de benceno y
o-xileno. La desmetilación del xileno para producir el ra-
dical o di-radical bencilo favorece la formación de retícu-
los polinucleares aromáticos grandes sin elementos del retí-
culo extraños, no conjugados, proporcionando una gran con-
centración de radicales de nucleación. Esto da como resul-
25 tado un material orgánico semiconductor que tiene una alta
30

1 conductividad con una concentración de carbono relativa-
mente baja. Pueden conseguirse resultados similares usan-
do mezclas de o-xileno y naftaleno, o-xileno y antraceno,
y benceno halogenado o dihalogenado y benceno, naftaleno
5 o antraceno. Se ha encontrado también que cuanto más alta
es la temperatura de pirólisis empleada, mayor es la con-
ductividad del producto resultante.

En una de las realizaciones, el soporte de
óxido inorgánico refractario que se emplea como uno de
10 los componentes del electrocatalizador de la presente in-
vención puede triturarse al tamaño deseado, antes del tra-
tamiento con el compuesto orgánico pirolizable, usando me-
dios convencionales tales como molinos de bolas, o, si se
desea, el material semiconductor que comprende el óxido
15 inorgánico refractario que contiene al menos una monocapa
de un piropolímero carbonoso que consta de átomos de car-
bono e hidrógeno que se repiten sobre su superficie, pue-
de triturarse al tamaño deseado completando la operación
de pirólisis del proceso. En la realización preferida de
20 la invención, los tamaños de partícula que se emplean pa-
ra el tratamiento con el metal catalíticamente activo es-
tán comprendidos entre alrededor de 0,5 o menos a alrede-
dor de 50 micras de diámetro, siendo el tamaño preferido,
para uso en la preparación de un electrodo para pilas de
25 combustible, de alrededor de 1 micra o menos.

Después de la preparación del material com-
puesto de piropolímero, se impregna con una disolución de
al menos un metal catalíticamente activo, para formar el
material de electrocatalizador deseado. La impregnación
30 se efectúa tratando el material compuesto con una disolu-

1 ción acuosa u orgánica del metal o combinación de metales
deseados, en una cantidad suficiente para depositar al me
nos un metal catalíticamente activo sobre la superficie
del piropolímero carbonoso, en una cantidad comprendida
5 entre alrededor de 0,5 y alrededor de 20% en peso. Los
ejemplos de metales y mezclas de metales catalíticamente
activos incluyen el platino, platino y renio, platino y
rodio, platino y wolframio, platino y níquel, platino y
rutenio, platino y plomo, platino y germanio, paladio,
10 paladio y renio, paladio y rodio, paladio y wolframio, pa
ladio y níquel, paladio y rutenio, paladio y plomo, pala
dio y germanio, etc. Ha de entenderse que la lista antes
citada de metales catalíticamente activos es sólo repre
sentativa del tipo de metales que pueden impregnarse so
15 bre la superficie del piropolímero carbonoso, y que la
presente invención no se limita necesariamente a dicha lis
ta.

Preferiblemente, y para proporcionar un
electrocatalizador en el que el metal o combinación de
20 metales catalíticamente activos que están impregnados so
bre la superficie del piropolímero carbonoso estén en el
intervalo de tamaño necesario, y estén presentes con un
mínimo de aglomeración de cristalitas de los metales, la
impregnación se efectúa formando un complejo de una sal
25 soluble del metal catalíticamente activo, o una combinación
de sales solubles de metales catalíticamente activos con
un ácido carboxílico que contiene azufre. El complejo se
forma mezclando una sal soluble del metal catalíticamente
activo, usualmente en forma acuosa, con el ácido carboxíli
30 co que contiene azufre, estando este último presente en

1 una relación de desde alrededor de 1 a alrededor de 3 mo-
les de ácido carboxílico que contiene azufre por átomo-
gramo de metal catalíticamente activo. Los ejemplos de sa-
les solubles en agua de metales catalíticamente activos que
5 pueden emplearse incluyen el ácido cloroplatínico, ácido
clorplatinoso, cloruro platinoso, cloruro platínico, áci-
do cloropaládico, ácido cloropaladioso, cloruro paládico,
cloruro paladioso, cloruro rénico, cloruro renioso, ácido
clororrénico, ácido clororrenioso, ácido clororruténico,
10 ácido clororrutenoso, cloruro de rutenio, cloruro de es-
taño, cloruro de germanio, cloruro de rodio, así como los
correspondientes nitratos, sulfatos, cloratos, carbonatos,
etc. Las sales solubles en agua antes citadas de los me-
tales catalíticamente activos se mezclan con ácidos car-
15 boxílicos que contienen azufre, y preferiblemente un áci-
do tio-o mercaptocarboxílico, siendo ejemplos específicos
de estos compuestos el ácido tiomálico, ácido tioglicóli-
co, ácido tiocarbónico, ácido tioláctico, ácido glioxíli-
co, ácido tioglicérico, ácido tiotartrónico, ácido tiotar-
20 tárico, etc, ácido mercaptoacético, ácido mercaptopropió-
nico, ácido mercaptobutírico, ácido mercaptovalérico, etc.
Ha de entenderse que las sales solubles antes citadas de
los metales catalíticamente activos y los ácidos carboxí-
licos que contienen azufre antedichos son sólo representa-
25 tivos del tipo de compuestos, y que la presente invención
no se limita necesariamente a ellos.

En un método preferido, empleando un mate-
rial compuesto de la sal del metal catalíticamente activo
y el compuesto que contiene azufre, es posible impregnar
30 la superficie del piropolímero carbonoso de tal modo que

1 el tamaño de cristalita del metal catalíticamente activo
se mantenga tan pequeño como sea posible, estando el diá-
metro medio de los cristales en un intervalo de desde al-
rededor de 10 a alrededor de 50 angstroms. Además, emplean-
5 do los ácidos carboxílicos que contienen azufre, es posi-
ble minimizar la aglomeración de cristalitas del metal ca-
talíticamente activo, logrando así un área superficial ma-
yor del metal, lo que permitirá que el electrocatalizador
trabaje de modo más eficaz y durante un período de tiem-
10 po más largo, cuando se emplea como componente de un elec-
trodo.

En este método preferido, la impregnación
del material compuesto del piropolímero carbonoso se efec-
túa mezclando el complejo con el material compuesto de
15 cualquier manera adecuada, para que el material compuesto
se impregne a fondo con la disolución. En una realización
de la invención, la impregnación del material compuesto
se efectúa en una serie de operaciones, cuyo número está
comprendido entre 2 y alrededor de 4 o más. Cuando se em-
20 plea este tipo de operación, la disolución del complejo se
divide en porciones iguales, usándose la primera porción
para impregnar el material compuesto, que después se seca
y se reduce en presencia de hidrógeno a temperaturas ele-
vadas comprendidas entre alrededor de 100° y alrededor de
25 600°C., durante un período de tiempo comprendido entre al-
rededor de 0,5 y alrededor de 4 horas o más. La operación
de impregnación se repite después, seguida de un secado
adicional y posterior reducción, hasta que se impregna la
proporción previamente determinada de metal catalíticamen-
30 te activo sobre la superficie del piropolímero carbonoso.

1 Tras la impregnación del material compues
to, el disolvente se separa por calentamiento a una tem-
peratura en el intervalo de desde alrededor de 100 a alre
5 dedor de 400°C, siendo la temperatura la suficiente para
evaporar dicho disolvente y dejar el metal o mezcla de me
tales impregnando la superficie del piropolímero carbonoso.
Después, el electrocatalizador puede secarse a tempera-
raturas elevadas comprendidas entre alrededor de 100 y al-
rededor de 200°C, durante un período de tiempo comprendi-
10 do entre alrededor de 2 y alrededor de 6 horas o más. La
operación final en la preparación del electrocatalizador
de la presente invención se efectúa sometiendo el material
compuesto de piropolímero carbonoso impregnado de metal-
óxido inorgánico refractario a una operación de reducción,
15 en presencia de una atmósfera o un medio reductor, tal co-
mo hidrógeno, a temperaturas elevadas de desde alrededor
de 200 a alrededor de 600°C, durante un período de tiem-
po comprendido entre alrededor de 0,5 y alrededor de 4 ho-
ras o más, con lo que el compuesto metálico se reduce al
20 metal en forma de partículas. El material compuesto resul-
tante de piropolímero carbonoso impregnado de metal cata-
líticamente activo-óxido inorgánico refractario contiene
el metal o mezcla de metales catalíticos con unas cargas
de metales en el intervalo de desde alrededor de 0,025 a
25 alrededor de 1,00 mg/cm², estando el tamaño medio de par-
tícula del metal en el intervalo de desde alrededor de 10
a alrededor de 25 angstroms o más.

 El electrocatalizador de la presente in-
vención puede emplearse después como componente de un elec
30 trodo para una pila electroquímica, tal como una pila de

1 combustible, mezclando el electrocatalizador con un soporte. El electrodo puede prepararse por cualquier modo conocido en la técnica. Por ejemplo, el electrocatalizador de la presente invención que se ha preparado del modo antes
5 descrito, puede mezclarse con un polvo de politetrafluoroetileno, y la mezcla resultante puede ponerse en suspensión en un disolvente adecuado, tal como agua o un alcohol, para formar una co-suspensión, que después se deposita por cualquier método sobre un substrato. El substrato puede
10 comprender cualquier compuesto deseado, tal como una malla de tántalo o un grafito poroso, efectuándose o consiguiéndose la deposición por serigrafía, pulverización, un proceso de transferencia con filtro, etc. El material compuesto que consta del substrato con la co-suspensión depositada
15 sobre él, puede calentarse después a una temperatura elevada, comprendida entre alrededor de 300 y alrededor de 400°C, durante un período de tiempo suficiente para sintetizar el politetrafluoroetileno, lo que hace que el politetrafluoroetileno se difunda y permita que el electrocatalizador se adhiera al soporte o substrato. Aunque éste es
20 un ejemplo de cómo puede prepararse un electrodo para una pila de combustible, se considera que también puede emplearse cualquier otro método conocido en la técnica para preparar el material compuesto deseado.

25 Los electrodos así preparados pueden emplearse tanto en pilas de combustible alcalinas como ácidas. Por ejemplo, el electrodo puede emplearse en una pila de combustible alcalina que comprende un alojamiento formado por un material aislante adecuado, tal como plexiglás,
30 provisto de aberturas para la inserción de cables conducto-

1 res. El alojamiento está provisto de una parte central hueca que
forma una oquedad contenedora para el material del elec-
trolito, tal como hidróxido de sodio, cloruro de amonio,
etc. Puede adherirse un ánodo de zinc a una pared inte-
5 rior de la oquedad de contención. Además, dentro de dicho
alojamiento hay formado un pozo de ventilación que tiene
comunicación con una entrada de aire formada en la parte
superior del alojamiento, y en comunicación con una sali-
da o escape de aire formada en la parte inferior del alo-
10 jamiento. Entre la oquedad del electrolito y el pozo de
aire puede estar comprimido un cátodo que comprende un
electrodo del tipo de la presente invención. Otro tipo de
pila de combustible que puede emplearse comprende la pila
de combustible de tipo ácido, en la que el electrodo del
15 tipo aquí descrito está fijado a una malla de tántalo o
un grafito poroso, que hacen de colector de corriente,
que después se coloca sobre cada lado de una matriz de ma-
terial compuesto. Además, hay comprimidas contra el colec-
tor de corriente unas placas configuradas para el paso de
20 aire, oxígeno e hidrógeno, y que contienen cables, para
formar la pila de combustible deseada. Pueden hacerse pa-
sar aire u oxígeno a través de las placas hasta los elec-
trodos que actúan como cátodos, mientras que se hace pa-
sar hidrógeno a través de las placas a los electrodos que
25 se emplean como ánodos de la pila de combustible.

Como se mostrará más adelante con más deta-
lle en los ejemplos incluidos en la Memoria, los electro-
dos que contienen los electrocatalizadores de la presente
invención pueden emplearse en pilas de combustible, mostran-
30 do el rendimiento de los electrodos, tras un período de

1 tiempo relativamente largo, una eficacia que puede disminuir ligeramente durante el período de uso de los electrodos, pero no hasta el punto en que pueda perjudicar al rendimiento de la pila.

5 Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar la preparación de los electrocatalizadores de la presente invención, y a su uso en electrodos. Sin embargo, estos ejemplos se dan simplemente con fines de ilustración, y no se pretende que limiten el objeto, amplio en general, de la presente invención, de estricto acuerdo con los mismos.

EJEMPLO I

15 Una alúmina gamma que se había triturado hasta un tamaño de partícula con un valor medio de alrededor de 2 micras se calcinó a una temperatura de alrededor de 550°C durante un período de 3 horas. Después, la alúmina en polvo se colocó en un reactor de lecho fluidizado y se trató con benceno por paso de éste sobre la alúmina a una temperatura de 900°C durante un período de 1,5 horas. El material de óxido inorgánico refractario piropolímero, semiconductor y carbonoso, se estabilizó durante un período adicional de 1,5 horas a 900°C y presión atmosférica.

25 El material de óxido inorgánico refractario piropolímero carbonoso y semiconductor que pesaba 53,9 gramos, se mezcló con 4,90 gramos de una disolución de ácido clorplatínico que contenía 24,7% de platino mezclado con 110 gramos de agua desionizada. La mezcla anterior se agitó en una bandeja de evaporación durante 0,5 horas a

1 temperatura ambiente, y después el agua se evaporó del ma-
terial de óxido inorgánico refractario piropolímero carbo-
no y semiconductor impregnado, y tras la evaporación el
material compuesto impregnado se secó en una estufa a
5 110°C durante un período de 6 horas. Después del secado,
el material se redujo por tratamiento con hidrógeno a una
temperatura de 535°C durante 1,6 horas en un reactor ver-
tical. Las características físicas del material compuesto
eran una composición de 2,24% en peso de platino, 40,35%
10 en peso de carbono, un área superficial de alrededor de
82 metros cuadrados por gramo (m^2/g), y una resistencia
a temperatura ambiente de 0,018 ohm-centímetros.

EJEMPLO II

15 Como comparación, se preparó otro electro-
catalizador en el que el metal catalítico se impregnó so-
bre un substrato, y después el substrato impregnado con
metal se sometió a la deposición de un piropolímero sobre
su superficie. En este ejemplo, una alúmina gamma en pol-
20 vo se calcinó a una temperatura de 550°C durante un perio-
do de 3 horas, y después 100 gramos de esta base de alúmi-
na se mezclaron con 15,75 gramos de 24,7% de platino mez-
clado con 110 gramos de disolución en agua desionizada,
en una bandeja de evaporación a 25°C durante un período
25 de 0,5 horas. Después, el disolvente se evaporó sobre un
baño de vapor, y después se hizo un secado en estufa a una
temperatura de 110°C durante un período de 1,5 horas. La
alúmina en polvo seca impregnada con platino se redujo des-
pués por tratamiento con hidrógeno a una temperatura de
30 543°C durante un período de 2 horas.

1 La alúmina impregnada con platino se recu-
brió con un piropolímero colocando 35 gramos de la alúmi-
na impregnada con platino en un reactor de lecho fluidiza-
do y sometiéndola a deposición de un piropolímero carbono
5 so sobre su superficie, empleado 33,6 gramos de benceno a
una temperatura de 901°C durante un período de 1,5 horas
a presión atmosférica. Después de un período de estabili-
zación durante 1,5 horas más a 901°C, se recuperó el mate-
rial compuesto. Este material compuesto tenía un conteni-
10 do de platino de 2,21% en peso, un contenido de carbono
de 40,62% en peso, un área superficial de 68 m²/g, y tenía
una resistividad a temperatura ambiente de 0,010 ohmios-
centímetros.

15 EJEMPLO III

Los dos electrocatalizadores que se prepa-
raron según los Ejemplos I y II anteriores se emplearon
para preparar electrodos para uso en pilas de combustible.
Los electrocatalizadores se mezclaron en húmedo con un po-
20 litetrafluoroetileno en polvo en un medio orgánico, y,
tras una filtración, se formó una capa de catalizador por
medio de una operación de calandrado. La capa se comprimió
después sobre un colector de corriente de malla de tánta-
lo, y se sinterizó en una atmósfera de nitrógeno a una
25 temperatura de alrededor de 335°C. La capa de catalizador
era de un grosor de alrededor de 0,012 centímetros, con
una carga de 5 miligramos por centímetro cúbico del mate-
rial catalizador.

30 La evaluación del electrodo se efectuó for-
mando una pila de combustible en la que las placas de la

1 pila comprendían un material compuesto moldeado con grafi
to y una resina resistente a los ácidos. La matriz de la
pila constaba de una estructura compuesta de fibras de
Kynol y un aglutinante fenólico, estando rellena dicha ma
5 triz de la pila con ácido fosfórico pretratado con peróxi
do de hidrógeno. Los electrodos se colocaron sobre cada
uno de los lados de la matriz de la pila y se ensayaron
como cátodos de una pila de combustible trabajando en aire
u oxígeno, y como ánodos de una pila de combustible tra-
10 bajando en hidrógeno puro. El electrocatalizador que se
preparó según el Ejemplo I, sometido a ensayo en una pila
de combustible en aire, mostró una densidad de corriente
de alrededor de 50 miliamperios por centímetro cuadrado
(ma/cm²) y un voltaje de 0,24 voltios (habiéndose corrigi-
15 do el voltaje para eliminar los efectos de la resistencia
interior y de los conductores). Cuando el electrodo se
usó como cátodo de oxígeno, la densidad de corriente fué
de 155 ma/cm² a un voltaje de 0,45 voltios. Contrariamen-
te, el electrocatalizador preparado según el Ejemplo II,
20 es decir cuando el metal catalíticamente activo estaba
impregnado sobre la superficie del substrato antes de la
deposición del piropolímero carbono sobre el mismo, cuando
se usó como cátodo de aire en una pila de combustible,
tenía sólo una densidad de corriente de 16 ma/cm² a un vol
25 taje de 0,21 voltios, y una densidad de corriente de 42
ma/cm² a un voltaje de 0,28 voltios cuando se usó como cá-
todo de oxígeno.

EJEMPLO IV

30

Se fabricó un electrodo a partir de un elec

1 trocatalizador que constaba de un material de óxido inor-
gánico refractario piropolímero carbonoso semiconductor,
que constaba de un substrato de alúmina gamma que tenía
5 un piropolímero carbonoso resultante de la pirólisis de
benceno a una temperatura de 900°C. El material tenía un
contenido de carbono de 34% en peso, un área superficial
de 75 m²/g, un tamaño medio de partículas de 2 micras, y
una resistividad, a 25°C, de 0,014 ohmios-centímetros. El
10 material se impregnó con una disolución acuosa de ácido
cloroplatínico, en una proporción suficiente para que el
electrocatalizador, una vez secado y reducido, tuviera una
carga de platino de 10% en peso. Después de fabricar un
electrodo con una carga de 0,5 mg/cm² usando este electro-
15 catalizador, el electrodo se usó en una pila de combusti-
ble, que se evaluó a una temperatura de 140°C. El electro-
do se sometió a ensayo como cátodo de aire, como cátodo
de oxígeno y como ánodo de hidrógeno. Cuando se usó como
cátodo de aire, el electrodo tenía un voltaje de 0,63 vol-
tios (corregido para eliminar los efectos de la resisten-
20 cia interior y de los cables) a 100 ma/cm². El cátodo de
oxígeno tenía un voltaje de 0,75 voltios a 100 ma/cm², y
el ánodo de hidrógeno tenía un voltaje de 0,62 voltios a
100 ma/cm².

25 EJEMPLO V

Para ilustrar la estabilidad de los electro-
dos formados a partir del electrocatalizador de la presen-
te invención, se emplearon electrodos formados con electro-
catalizadores que tenían propiedades de naturaleza similar
30 a las descritas en el Ejemplo IV anterior, con la excepción

1 de que la carga de platino del electrodo era de 0,25
 mg/cm², en una pila de combustible en la que se tomaron
 resultados al final de períodos de 24 horas y de 2000 ho-
 ras desde el comienzo. El ensayo se efectuó a 140°C de mo-
 5 do similar al del Ejemplo IV. Los resultados indicaron
 que el rendimiento del cátodo de aire aumentaba regularmen-
 te en todo el período, lo que indicaba que el electrocata-
 lizador compuesto tenía una buena estabilidad en el medio
 ambiente de la pila de combustible de ácido fosfórico. En
 10 la Tabla I que sigue se expone una comparación del voltaje
 después de haber sido corregido para eliminar los efectos
 de la resistencia interna y de los cables:

TABLA 1

	<u>Horas</u>	<u>Densidad de corriente</u>	<u>Voltaje</u>
Cátodo de oxígeno	24	100 ma/cm ²	0,645
Cátodo de oxígeno	2000	100 ma/cm ²	0,630
Cátodo de aire	24	100 ma/cm ²	0,500
20 Cátodo de aire	2000	100 ma/cm ²	0,515

De modo similar, cuando los electrodos se
 sometieron a ensayo como cátodos de aire empleando una
 temperatura de 180°C en lugar de 140°C, el rendimiento mos-
 tró un aumento de 15% en el voltaje, manteniendo una den-
 25 sidad de corriente de 100 ma/cm².

EJEMPLO VI

En este ejemplo, una base de alúmina gamma
 se trituró hasta un tamaño de partícula de desde 1,3 a 2,5
 30 micras. El substrato de alúmina tenía una densidad aparen-

1 te de 0,30, un área superficial de 70-75 metros cuadrados
por gramo (m^2/g) y un diámetro de poros de alrededor de
100 angstroms. La base se calcinó a una temperatura de al
rededor de 550°C durante un período de unas 3 horas, tras
5 lo cual el polvo se colocó en un reactor de lecho fluidi-
zado y se trató con benceno, haciendo pasar dicho benceno
sobre la alúmina a una temperatura de alrededor de 900°C
durante un período de 1,5 horas. Después, el material de
óxido inorgánico refractario piropolímero carbonoso semi-
10 conductor se estabilizó durante un período adicional de
1,5 horas a presión atmosférica. El material tenía un con-
tenido de carbono de 34,1% en peso y una resistividad, a
temperatura ambiente, de 0,02 ohmios-centímetros.

15 Se preparó un complejo de ácido cloropla-
tínico y ácido tiomálico mezclando 3 moles de ácido tiomá-
lico por cada átomo-gramo de platino en un sistema acuoso.
Este complejo se preparó mezclando 10,32 gramos de disolu-
ción acuosa de ácido cloroplatínico, que contenía 27,19%
de platino, con 6,47 gramos de ácido tiomálico y 60 gramos
20 de agua desionizada. Después de mezclar la disolución, se
dejó reposar durante 18 horas a temperatura ambiente, pa-
ra asegurar la formación del complejo, y después se dividió
en dos porciones iguales. Veinticinco gramos de base de
óxido inorgánico refractario piropolímero carbonoso semi-
25 conductor se trataron con la mitad del complejo, en una
operación de impregnación que consistía en mezclar los dos
componentes con agitación durante un período de 0,5 horas
a 25°C. Al final de este período, la base impregnada se se-
có en una estufa estática a una temperatura de 110°C duran-
30 te un periodo de 3,5 horas. Después, la base seca se redu-

1 jo en una corriente de hidrógeno a una temperatura de
260°C durante un período de 2 horas. El análisis de este
electrocatalizador mostró que había presente 4,9% en peso
de platino, teniendo los cristallitos de dicho platino un
5 diámetro nominal de menos de 25 angstroms, con sólo 1% de
aglomeración.

El electrocatalizador anterior se trató
después con la mitad restante del complejo de ácido cloro-
platínico-ácido tiomálico, se secó a una temperatura de
10 110°C durante un período de 3,5 horas, y se redujo durante
un período de 2 horas en una corriente de hidrógeno, a
una temperatura de 260°C. El análisis de los electrocata-
lizadores que se habían impregnado dos veces con el com-
plejo mostró que dichos electrocatalizadores contenían
15 9,84% en peso de platino, teniendo el cristallito de dicho
platino un diámetro nominal de 34 angstroms con un 3% de
aglomeración.

EJEMPLO VII

20 De modo similar al descrito en el Ejemplo
VI anterior, se preparó un material de óxido inorgánico
refractario piropolímero carbonoso semiconductor, usando
la misma técnica. Tras la preparación del material, se im-
pregnó con una disolución acuosa de ácido cloroplatínico
25 que no contenía ácido tiomálico. Después de secar y redu-
cir la base impregnada, se encontró que dicha base conte-
nía 9,73% en peso de platino, en el que el tamaño de cris-
tallito era de 76 angstroms, y la aglomeración era de 49%.

EJEMPLO VIII

1 Un electrocatalizador que se preparó de
modo similar al descrito en el Ejemplo VI anterior, se
empleó para preparar un electrodo para uso en pilas de
combustible. El electrocatalizador, que, tras la impreg-
5 nación de un substrato de alúmina gamma que contenía un
piropolímero carbonoso sobre él con un complejo de ácido
cloroplatínico y ácido tiomálico, se analizó, y se encon-
tró que contenía 9,84% en peso de platino, teniendo el
cristalito de dicho platino un diámetro nominal de 34
10 angstroms con un 3% de aglomeración. El electrocataliza-
dor se mezcló en húmedo con un politetrafluoroetileno en
polvo en un medio orgánico, y, tras filtración, se formó
una capa de catalizador por medio de una operación de ca-
landrado. La capa se comprimió después sobre un colector
15 de corriente de malla de tántalo, y se mezcló en una at-
mósfera de nitrógeno a una temperatura de alrededor de
330°C. La capa de catalizador era de un espesor de alrede-
dor de 0,005 cm, con una carga de 0,50 mg/cm² del mate-
rial del catalizador.

20 La evaluación del electrodo se efectuó for-
mando una pila de combustible en la que las placas de la
pila comprendían un material compuesto moldeado con grafi-
to y una resina resistente a los ácidos. La matriz de la
pila consistía en una estructura compuesta de fibras de
25 Kynol y un aglutinante fenólico, estando dicha matriz de
la pila rellena con ácido fosfórico que se había pretrata-
do con peróxido de hidrógeno. Los electrodos se comprimi-
ron sobre cada lado de la matriz de la pila y se sometie-
ron a ensayo como cátodos de la pila de combustible, tra-
30 bajando con aire u oxígeno. El electrocatalizador, cuando

1 se ensayó en una pila de combustible a una temperatura de
140°C, mostró una densidad de corriente de alrededor de
100 miliamperios por centímetro cuadrado (ma/cm^2) y un
5 voltaje de 0,63 voltios (voltaje que se había corregido
para eliminar los efectos de la resistencia interna y los
cables). Cuando el electrodo se usó como cátodo de oxígeno,
la densidad de corriente era de $120 \text{ ma}/\text{cm}^2$ a un voltaje
de 0,73 voltios.

Otros electrocatalizadores que pueden
10 prepararse impregnando alúmina gamma que contiene un piro
polímero carbonoso sobre la superficie de la misma, y que
se ha impregnado empleando disoluciones acuosas de ácido
cloropaládico, o mezclas de disoluciones acuosas de ácido
cloroplatínico y cloruro de renio, o ácido cloroplatíni-
15 co y cloruro de rodio, que se habían incorporado en un
complejo con 1 a 3 moles de ácido tioglicólico, ácido mer
captoacético, ácido mercaptopropiónico o ácido mercapto-
butírico, y después secados y reducidos en presencia de
hidrógeno a temperaturas elevadas, de desde alrededor de
20 100 a alrededor de 600°C, pueden mostrar curvas de polari-
zación de naturaleza similar a la del electrocatalizador
hasta aquí descrito.

25

30

1 temperatura en el intervalo de desde alrededor de 200 a alrededor de 600°C.

5 5a.- Un método según la reivindicación 1a, en el que dicho óxido inorgánico refractario es una alúmina.

6a.- Un método según la reivindicación 5a, en el que dicha alúmina es alúmina gamma.

7a.- Un método según la reivindicación 1a, en el que dicho metal catalíticamente activo es platino.

10 8a.- Un método según la reivindicación 1a, en el que dicho metal catalíticamente activo es paladio.

9a.- Un método según la reivindicación 1a, en el que dicho metal catalíticamente activo es una mezcla de platino y renio.

15 10a.- Un método según la reivindicación 1a, en el que dicho metal catalíticamente activo es una mezcla de platino y rodio.

20 11a.- Un método según la reivindicación 1a, caracterizado además porque la disolución de impregnación comprende un complejo de una sal soluble de al menos un metal catalíticamente activo y un ácido carboxílico que contiene azufre.

25 12a.- Un método según la reivindicación 11a, en el que dicho ácido carboxílico que contiene azufre es ácido tiomálico.

13a.- Un método según la reivindicación 11a, en el que dicho ácido carboxílico que contiene azufre es ácido tioglicólico.

30 14a.- Un método según la reivindicación 11a, en el que dicho ácido carboxílico que contiene azufre es

1 ácido mercaptoacético.

15a.- Un método según la reivindicación 11a, en el que dicho ácido carboxílico que contiene azufre es ácido mercaptopropiónico.

5 16a.- Un método según la reivindicación 11a, en el que dicho ácido carboxílico que contiene azufre es ácido mercaptobutírico.

17a.- "UN METODO PARA LA PREPARACION DE UN ELECTROCATALIZADOR"

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid, 25. MAY 1977

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder, 

20

25

30
JMM/ 