



ESPAÑA

ES

11

NUMERO

465.969

A1

21

FECHA DE PRESENTACION

13-1-1978

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

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 755.113	32 FECHA 28-12-1976	33 PAIS EE.UU.
---	------------------------	-------------------

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

54 TITULO DE LA INVENCION "UN METCDO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION CATALITICA"
--

71 SOLICITANTE (S) UOP INC. (Case 1777)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois, EE.UU.

72 INVENTOR (ES) Lawrence Brian Welsh y Richard Ward Leyerle

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-67.970)
--

jga

Esta invención se refiere a electrocatalizadores y a un método de preparación de los mismos, empleándose dichos electrocatalizadores en la formación de electrodos que forman un elemento en una pila electroquímica.

5 Las pilas electroquímicas están hechas básicamente de un ánodo y un cátodo que están situados en un electrolito y conectados a un circuito exterior, siendo un tipo particular de pila electroquímica la pila de combustible. Los electrodos que comprenden el ánodo y el cátodo que forman parte de dichas pilas electroquímicas contienen, como 10 uno de sus componentes, un electrocatalizador. El electrocatalizador que se emplea en el electrodo tendrá, necesariamente, ciertas características deseables, tales como estabilidad, así como capacidad para mejorar el rendimiento de la 15 pila electroquímica.

Por lo tanto, es un objeto de esta invención proporcionar un electrocatalizador que tiene las propiedades deseadas y que puede usarse en la formación de electrodos en una pila electroquímica, siendo el electrocatalizador un 20 elemento que actuará de modo eficaz, y de modo estable, durante un período de tiempo relativamente largo.

En uno de sus aspectos, una realización de esta invención reside en una composición catalítica que comprende un piropolímero carbonáceo de alta superficie específica 25 impregnado con al menos un metal catalíticamente activo.

Otra realización de esta invención se basa en el método de preparación de una composición catalítica, que comprende tratar un óxido inorgánico refractario con un compuesto orgánico pirolizable, en condiciones de pirólisis, para 30 formar un piropolímero carbonáceo sobre la superficie de di-

cho óxido inorgánico refractario, impregnar el compuesto resultante con una sal soluble de al menos un metal catalíticamente activo, lixiviar el material compuesto resultante con un ácido o una base para eliminar dicho óxido inorgánico refractario, y recuperar la composición catalítica resultante.

Otra realización más de esta invención reside en un método de preparación de una composición catalítica, que comprende tratar un óxido inorgánico refractario con un compuesto orgánico pirolizable en condiciones de pirólisis, para formar un piropolímero carbonáceo sobre la superficie de dicho óxido inorgánico refractario, lixiviar el material compuesto con un ácido o una base para eliminar dicho óxido inorgánico refractario, impregnar después el piropolímero carbonáceo que queda con una sal soluble de al menos un metal catalíticamente activo, y recuperar la composición catalítica resultante.

Una realización específica de esta invención se encuentra en una composición catalítica que comprende un piropolímero carbonáceo de alta superficie específica impregnado con platino, estando presente dicho platino en un intervalo de alrededor de 5% hasta alrededor de 50% del peso del piropolímero carbonáceo.

Otra realización específica se encuentra en un método para la preparación de una composición catalítica, que comprende tratar alúmina con un compuesto orgánico pirolizable, en condiciones de pirólisis, para formar un piropolímero carbonáceo sobre la superficie de dicha alúmina, impregnar el compuesto resultante con una sal soluble de platino, lixiviar el material compuesto resultante con ácido fosfó-

rico a una temperatura en el intervalo de desde alrededor de la ambiente hasta alrededor de 250°C para eliminar dicha alúmina, y recuperar la composición catalítica resultante.

Otros objetos y realizaciones se encontrarán en la siguiente memoria descriptiva detallada de la presente invención.

Como se ha descrito anteriormente, la presente invención se refiere a un método de preparación de electrocatalizadores que pueden usarse en electrodos. Los electrocatalizadores que se usan en aplicaciones de pilas de combustible de electrolito ácido o alcalino tienen que cumplir ciertos requerimientos, incluyendo dichos requerimientos con ductividad eléctrica, superficie específica, humectabilidad del catalizador por el electrolito de la pila de combustible, estabilidad electroquímica del catalizador, y la capacidad del piropolímero para resistir la sinterización o aglomeración de las partículas de metal catalítico. A este respecto el rendimiento de los electrocatalizadores para pilas de combustible aumentará sustancialmente cuando tanto el tamaño de partícula del material catalizador en partículas como el tamaño de cristalitas del metal o la combinación de metales catalíticos están en un valor mínimo, es decir la menor agrupación de átomos de metal que mantendrá las propiedades metálicas de los cristales mayores. El electrocatalizador de la presente invención comprende un piropolímero carbonáceo de alta superficie específica que tiene impregnado sobre sí al menos un metal catalíticamente activo. Este electrocatalizador tiene una conductividad a temperatura ambiente desde alrededor de 10^{-8} a alrededor de 10^{+2} Ohmios inversos-centímetro y formará un elemento de un electrodo para pilas

electroquímicas, tales como pilas de combustible de electro-
lito de ácido fosfórico, usándose dichas composiciones en
lugar de los electrocatalizadores de carbono impregnado de
metal noble que se han usado en la técnica anterior.

5 El electrocatalizador de la presente invención
puede prepararse tratando un óxido inorgánico refractario del
tipo descrito anteriormente, es decir un óxido inorgánico re-
fractario que tiene una superficie específica de 1 a alrede-
dor de 500 metros cuadrados por gramo, con un compuesto orgá-
nico pirolizable, en condiciones de temperatura que son sufi-
10 cientes para pirolizar el compuesto orgánico para que forme
un piropolímero carbonáceo que contiene átomos de carbono e hi-
drógeno en unidades que se repiten. Los ejemplos de óxidos inor-
gánicos refractarios que pueden tratarse con el compuesto or-
gánico pirolizable incluyen las alúminas tales como la gamma-
15 -alúmina, eta-alúmina, teta-alúmina, sílice, alúmina-sílice,
etc. En un método de preparar el material compuesto, el óxido
inorgánico refractario se calienta a una temperatura desde al-
rededor de 400° a alrededor de 1200°C en una atmósfera reduc-
tora que contiene un compuesto orgánico pirolizable. Los pre-
20 cursores del piropolímero orgánico usados más común y preferi-
blemente para los fines de esta invención son miembros del gru-
po que consta de hidrocarburos alifáticos, derivados alifáti-
cos halogenados, derivados alifáticos oxigenados, derivados
alifáticos sulfurados, derivados alifáticos nitrogenados, com-
25 puestos organometálicos, compuestos alicíclicos, compuestos
aromáticos y compuestos heterocíclicos. De los hidrocarburos
alifáticos, las clases más comunes que pueden emplearse para
llevar a cabo esta invención son los alcanos, alquenos, al-
quinos y alcadienos. El etano, propano, butano y pentano es-
30 tán entre los alcanos que pueden usarse con buen resultado

en la realización de esta invención. De modo similar, los alquenos que son adecuados incluyen el eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno y 1-penteno. Los alquinos que pueden usarse con buenos resultados incluyen el etino, propino, 1-butino, 2-butino, 1-pentino y 1-hexino. El 1,3-butadieno y el isopreno están entre los alcadienos que pueden emplearse. Entre los derivados alifáticos halogenados que son adecuados para los fines de esta invención están los monohaloalcanos, polihaloalcanos y compuestos halogenados no saturados. En el subgrupo de los monohaloalcanos pueden usarse el clorometano, bromoetano, 1-yodopropano y 1-clorobutano. Pueden usarse también polihaloalcanos tales como tetracloruro de carbono, cloroformo, 1,2-cloroetano y 1,2-diclorobutano. Un compuesto halogenado no saturado que puede emplearse es el cloropreno.

Los derivados alifáticos oxigenados apropiados para uso en esta invención incluyen las clases de los alcoholes, éteres, halohidrinas y óxidos de alquenos, aldehidos y cetonas saturados, aldehidos y cetonas no saturados, cetonas, ácidos, ésteres, sales e hidratos de carbono. Los diversos alcoholes que pueden emplearse incluyen el etanol, 2-butanol, 1-propanol, glicol (por ej, 1,3-propanodiol) y glicerina. Los éteres utilizados incluyen el éter etílico y el éter isopropílico. Las halohidrinas y los óxidos de alqueno apropiados incluyen la etilen-clorhidrina, propilen-clorhidrina, óxido de etileno y óxido de propileno. Los aldehidos y cetonas saturados adecuados incluyen el formaldehido, acetaldéhido, la acetona y la etilmetilcetona. Los aldehidos y cetonas no saturados que pueden usarse incluyen el propenol, trans-2-butenal y la butenona. La cetona se ha usado también

con éxito como sustancia orgánica pirolizable. Igualmente, pueden usarse también el ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácido acrílico, ácido cloroetanoico, anhídrido fórmico y cloruro de formilo. Pueden usarse también ésteres

5 tales como formiato de metilo, formiato de etilo y acetato de etilo. Pueden emplearse sales tales como formiato de sodio, acetato de potasio y propionato de calcio, así como una variedad de hidratos de carbono. La amplia clase de derivados alifáticos sulfurados puede descomponerse en las subclases

10 de alcanotioles, alcoholtioalcanos, ácidos sulfónicos, y sulfatos de alcoholio y sulfatos alcohol-metalicos. Entre los alcanotioles son adecuados el etil-mercaptano y el n-propil-mercaptano. Entre los alcoholtioalcanos utilizables están los tioéteres, sulfuros de alcoholio, sulfuro de metilo,

15 sulfuro de etilo y sulfuro de metilpropilo. El ácido etilsulfónico y el ácido n-propil-sulfónico son ácidos sulfónicos que pueden usarse también con buenos resultados. También son adecuados el sulfato de etilo y el lauril-sulfato de sodio.

La amplia clase de derivados alifáticos nitrogenados puede descomponerse en las subclases de nitroalcanos, amidas, aminas, nitrilos y carbilaminas. El nitroetano y el l-nitropropano son ejemplos de nitroalcanos adecuados, mientras que la acetamida y la propionamida están entre las amidas apropiadas. Las aminas tales como la dimetilamina y la etil

20 metilamina, los nitrilos tales como el acetonitrilo y el propionitrilo, y las carbilaminas tales como la etil-isocianida pueden usarse también como sustancia orgánica pirolizable de esta invención. Pueden usarse también compuestos organometálicos tales como el titanato de tetraisopropilo, titanato

25 de tetrabutilo, y titanato de 2-etil-hexilo.

30

Son particularmente adecuados, y se prefieren para uso como sustancia orgánica pirolizable de esta invención los compuestos alicíclicos. Los más preferidos entre éstos son el ciclohexano y el ciclohexeno. Los compuestos aromáticos incluyen las subclases de hidrocarburos, compuestos halogenados, derivados oxigenados, éteres, aldehidos, cetonas, quinonas, ácidos aromáticos, derivados aromáticos sulfurados y pueden usarse también compuestos nitrogenados aromáticos. Entre los muchos hidrocarburos adecuados, el benceno, el naftaleno, antraceno y tolueno se emplearon con buenos resultados. El cloruro de bencilo y el cloruro de benzal son compuestos halogenados apropiados, mientras que el fenol, o-cresol, alcohol bencílico y la hidroquinona están entre los derivados oxigenados adecuados. Los éteres tales como el anisol y el fenetol, y los aldehidos, las cetonas y quinonas, tales como el benzaldehido, la acetofenona, benzofenona, benzoquinona y antraquinona pueden usarse también. Pueden emplearse los ácidos aromáticos tales como el ácido benzoico, ácido fenilacético, y ácido hidrocínámico, mientras que también dan buenos resultados los derivados aromáticos sulfurados del ácido bencenosulfónico. Los compuestos nitrogenados aromáticos, nitrobenzoceno, 1-nitronaftaleno, aminobenceno y 2-aminotolueno pueden usarse también con éxito como sustancia orgánica pirolizable de esta invención. Entre los compuestos heterocíclicos, pueden usarse con buen resultado los compuestos de anillo de cinco miembros, tales como el furano, prolina, cumarona, tionafteno, indol, índigo y carbazol. Pueden emplearse también compuestos de anillo de seis miembros, tales como pirano, cumarina y acridina.

Como puede verse, se dispone de una amplia diver-

sidad para la selección de la sustancia orgánica pirolizable, ya que vale virtualmente cualquier material orgánico que pueda vaporizarse, descomponerse y polimerizarse sobre el óxido refractario por calentamiento.

5 En otra realización, el material compuesto puede prepararse impregnando el óxido inorgánico refractario con una disolución de un material de hidrato de carbono tal como dextrosa, sacarosa, fructosa, almidón, etc, y secando después el soporte impregnado. Después del secado, el soporte
10 te impregnado se somete a temperaturas de pirólisis en el intervalo antes indicado, con lo que se forma un piropolímero carbonáceo, de naturaleza similar a los descritos anteriormente, en al menos una monocapa, sobre la superficie del soporte de óxido inorgánico refractario.

15 Se ha encontrado que la concentración de carbono específica correspondiente a una conductividad particular es una función de la sustancia pirolizable usada para formar el piropolímero carbonáceo. Por ejemplo, una concentración de carbono de 31,7% en el piropolímero producido a partir de ciclohexano da como resultado una conductividad de
20 alrededor de 4×10^{-3} ohmios inversos-centímetro, mientras que una concentración de carbono de 21,1% en el piropolímero producido a partir de benceno da como resultado una conductividad de alrededor de 4×10^{-2} ohmios inversos-centímetro.
25 Esto indica una diferencia en la estructura de los piropolímeros como entre piropolímeros producidos a partir de diferentes sustancias pirolizables. Esta diferencia se debe a residuos orgánicos no incluidos en la estructura extendida de dobles enlaces conjugados. Tal diferencia indica que pueden
30 eliminarse del piropolímero las estructuras de carbono extra

ñas por medio de una elección apropiada de los materiales de partida. Una elección particularmente ventajosa es una mezcla de benceno y o-xileno. La desmetilación de xileno para producir el radical o di-radical bencilo favorece la formación de grandes retículos polinucleares aromáticos con elementos de retículo extraños, no conjugados, lo que proporciona una gran concentración de radicales de nucleación. Esto da como resultado un material orgánico semiconductor que tiene una alta conductividad con una concentración de carbono relativamente baja. Pueden conseguirse resultados similares usando mezclas de o-xileno y naftaleno, o-xileno y antraceno, y benceno halogenado o dihalogenado y benceno, naftaleno o antraceno. Se ha encontrado también que cuanto mayor es la temperatura de pirólisis que se emplee, mayor será la conductividad del producto resultante.

En una realización, el soporte de óxido inorgánico refractario puede molerse hasta el tamaño deseado antes del tratamiento con el compuesto orgánico pirolizable, o, si se desea, el material semiconductor que comprende el óxido inorgánico refractario que contiene al menos una monocapa de un piropolímero carbonáceo, que consta de átomos de carbono e hidrógeno que se repiten sobre su superficie, pueden molerse al tamaño deseado al completar la operación de pirólisis del proceso. En la realización preferida de la invención, los tamaños de partículas que se emplean para el tratamiento con el metal catalíticamente activo están comprendidos entre alrededor de 0,1 y alrededor de 5 micras de diámetro, siendo el tamaño preferido para uso en la preparación de un electrodo para pilas de combustibles el de alrededor de 1 micra o menos.

En un método para poner en práctica el proceso de la presente invención, la nueva composición catalítica se prepara impregnando el material compuesto de piropolímero con una disolución de al menos un metal catalíticamente activo. La impregnación se efectúa tratando el material compuesto con una disolución acuosa u orgánica del metal o la combinación de metales deseados, en una cantidad suficiente para depositar al menos un metal catalíticamente activo sobre la superficie del piropolímero carbonáceo en una cantidad comprendida 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 rutenio, platino y wolframio, platino y níquel, platino y rodio, platino y plomo, platino y germanio, paladio, paladio y renio, paladio y rodio, paladio y wolframio, paladio y níquel, paladio y rutenio, paladio y plomo, paladio y germanio, etc. Ha de entenderse que la lista antedicha de metales catalíticamente activos es sólo representativa del tipo de metales que pueden impregnarse sobre la superficie del piropolímero carbonáceo, y que la presente invención no se limita necesariamente a ellos.

Como se ha descrito anteriormente, la disolución que se emplea para impregnar el piropolímero carbonáceo-soporte de óxido inorgánico puede ser de naturaleza acuosa, siendo ejemplos específicos de éstas las disoluciones acuosas de ácido cloroplatínico, ácido cloroplatinoso, ácido bromoplatínico, platinato de sodio, platinato de potasio, platinato de lito, cloruro platinoso, cloruro platínico, así como las disoluciones correspondientes de paladio y mezclas de platino y renio, platino y rodio, platino y germanio, plati

no y estaño, paladio y rodio, paladio y renio, paladio y estaño, etc. Después de la impregnación del material compuesto, el disolvente se separa por calentamiento hasta una temperatura en el intervalo de alrededor de 100°C a alrededor de 5 400°C, siendo la temperatura la suficiente para evaporar dicho disolvente y dejar el metal o la mezcla de metales impregnados sobre la superficie del piropolímero carbonáceo. Después, el material compuesto puede secarse a temperaturas elevadas comprendidas entre alrededor de 100°C y alrededor 10 de 200°C durante un período de tiempo comprendido 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 carbonáceo-óxido inorgánico refractario impregnado 15 con metal a una operación de reducción en presencia de una atmósfera o un medio reductor tal como hidrógeno, a temperaturas elevadas de alrededor de 200°C a alrededor de 600°C, durante un período de tiempo comprendido entre alrededor de 0,5 y 4 horas o más, con lo que el compuesto metálico se reduce a un metal en forma de partículas. El material compuesto 20 resultante de piropolímero carbonáceo-óxido inorgánico refractario impregnado de metal catalíticamente activo, contendrá el metal o mezcla de metales catalíticos con contenidos de metal en un intervalo de alrededor de 0,5 a alrededor de 25 25 de 20% en peso, estando el tamaño medio de partícula del metal en un intervalo de alrededor de 10 a alrededor de 25 Angstroms o más.

Después de las operaciones antes indicadas, el material de base se lixivia luego químicamente de la composición catalítica. La lixiviación se efectúa tratando dicho 30

material con un ácido o con una base, formando así un piro-
polímero carbonáceo de alta superficie específica que está
impregnado con el metal catalíticamente activo. La lixivia-
ción del material de base del tipo antes descrito puede efec-
5 tuarse en un amplio intervalo de temperaturas, siendo dicho
intervalo desde la temperatura ambiente (20-25°C) a alrede-
dor de 250°C o más, durante un período de tiempo que puede
estar comprendido entre alrededor de 2 y alrededor de 72 ho-
ras o más. Ha de entenderse que los parámetros operativos
10 de la operación de lixiviación variarán en un amplio inter-
valo y dependerán de una combinación de tiempo, temperatura,
concentración de la disolución de lixiviación, etc. Los ejem-
plos de ácidos o bases que pueden emplearse para eliminar
por lixiviación el material de base, es decir el óxido inor-
15 gánico refractario, incluyen ácidos inorgánicos tales como
ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clor-
hídrico, etc; ácidos orgánicos tales como ácido metilsulfóni-
co, ácido etilsulfónico, ácido propilsulfónico, ácido toluen-
sulfónico, etc; bases fuertes tales como hidróxido de sodio,
20 hidróxido de potasio, hidróxido de litio, hidróxido de rubi-
dio, hidróxido de cesio, etc. Hay que entender que los mate-
riales de lixiviación antedichos son sólo representativos de
la clase de compuestos que pueden usarse, y que puede usarse
cualquier producto químico que sea capaz de separar el óxido
25 inorgánico refractario (1) conservando al mismo tiempo la
alta superficie específica del piropolímero carbonáceo, y
(2) conservando el pequeño tamaño de partículas del metal
catalíticamente activo que puede usarse.

En otra realización de la invención, la nueva
30 composición catalíticamente activa puede prepararse forman-

do un piropolímero carbonáceo sobre la superficie de un óxi-
do inorgánico refractario, de modo similar al descrito ante-
riormente. Después, este material compuesto de piropolímero
carbonáceo-óxido inorgánico refractario puede lixivarse
5 por tratamiento con un ácido o una base, a una temperatura
en el intervalo antes indicado, para formar un piropolímero
carbonáceo de alta superficie específica. Después, el piro-
polímero carbonáceo puede impregnarse con una disolución de
al menos un metal catalíticamente activo de modo similar al
10 descrito anteriormente, para formar la composición catalíti-
camente activa deseada.

También se considera comprendido dentro del al-
cance de esta invención que un método alternativo de formar
la composición catalíticamente activa deseada puede efectuar
15 se produciendo un piropolímero carbonáceo sobre un óxido inor-
gánico refractario, impregnando después el material compues-
to resultante de piropolímero carbonáceo-óxido inorgánico
refractario con al menos un metal catalíticamente activo, del
modo antes descrito, seguido de secado y reducción. Después,
20 el material compuesto puede transformarse en un electrodo
poroso de pila electroquímica del tipo de difusión gaseosa,
seguido por la lixiviación del óxido inorgánico refractario
por lixiviación con un ácido o una base. La eliminación de
la base de óxido inorgánico refractario da como resultado
25 la formación de un electrocatalizador que tiene una mayor
porosidad y con mayor superficie específica disponible del
catalizador.

El electrocatalizador de la presente invención
puede emplearse después como componente de un electrodo para
30 una pila electroquímica, tal como una pila de combustible,

mezclando el electrocatalizador con un soporte. El electrodo puede prepararse de cualquier modo conocido en la técnica. Por ejemplo, el electrocatalizador de la presente invención que se ha preparado del modo antes 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 de cualquier modo conocido sobre un sustrato. El sustrato puede comprender cualquier compuesto deseado tal como una malla de tántalo o un grafito poroso, efectuándose o consiguiéndose la deposición por impresión con estarcido, pulverización, procedimiento de transferencia en filtro, etc. El material compuesto que consta del sustrato con la co-suspensión depositada sobre sí puede calentarse después a una temperatura elevada comprendida entre alrededor de 300°C y alrededor de 400°C, durante un período de tiempo suficiente para sinterizar el politetrafluoroetileno, lo que hará que el politetrafluoroetileno se difunda y permita al electrocatalizador adherirse al soporte o sustrato. Aunque éste es un ejemplo de cómo puede prepararse un electrodo para una pila de combustible, se considera que puede emplearse también cualquier otro método conocido en la técnica para preparar el material compuesto deseado.

Los electrodos así preparados pueden emplearse o en pilas de combustible alcalinas o ácidas. Por ejemplo, el electrodo puede usarse en una pila de combustible alcalina que comprende un alojamiento formado de un material aislante adecuado, tal como plexiglás, provisto de aberturas para la inserción de hilos conductores. El alojamiento está

provisto de una parte central hueca que forma una cavidad contenedora del material de electrolito, tal como hidróxido de sodio, cloruro de amonio, etc. Puede adherirse un ánodo de zinc a una pared interior de la cavidad contenedora. Además, dentro de dicho alojamiento hay formado un pozo de ventilación que tiene una entrada de aire comunicante formada sobre la parte superior del alojamiento, y una salida o escape de aire formada sobre la parte inferior del alojamiento. Puede situarse por compresión un cátodo, que comprende un electrodo del tipo de la presente invención, entre la cavidad del electrolito y el pozo de ventilación. Otro tipo de pila combustible que puede emplearse comprende la pila de combustible de tipo ácido, en la que el electrodo del tipo aquí descrito se fija a un colector de corriente de malla de tántalo o de grafito poroso, que después se coloca sobre cada cara de una matriz de material compuesto. Además, se sitúan por compresión sobre el colector de corriente unas placas configuradas para el paso de aire, oxígeno e hidrógeno y que contienen conductores, para formar la pila de combustible deseada. Puede hacerse pasar aire u oxígeno a través de las placas hacia los electrodos que actúan como cátodos, mientras se hace pasar hidrógeno a través de las placas a los electrodos que se emplean como ánodos de la pila de combustible.

Como se mostrará más adelante con mayor detalle en los ejemplos que se adjuntan a la Memoria descriptiva, las composiciones catalíticas pueden emplearse como electrocatalizadores en electrodos de pilas de combustibles. Estos ejemplos se dan simplemente con fines de ilustración de las nuevas composiciones catalíticas y del método de su preparación, y no se pretende limitar el objeto, amplio en general de la presente invención estrictamente según ellos.

EJEMPLO I

Una gamma-alúmina con un tamaño de partícula que
tiene un diámetro medio de alrededor de 0,5 micras se calci
5 nó a una temperatura de alrededor de 550°C durante un perio
do de alrededor de 3 horas. Después, la alúmina en polvo se
colocó en un reactor giratorio y se trató con benceno a una
temperatura de 800°C durante un período de 0,75 horas.

El material preparado según el párrafo anterior
10 se trató después con una disolución de ácido cloroplatínico
en una cantidad suficiente para impregnar el material a un
nivel de platino del 10% en peso. Después, la mezcla se agi
tó en una bandeja de evaporación durante 0,5 horas a tempe
ratura ambiente y se secó en una estufa a 100°C durante un
15 período de 4 horas. Después de secarlo, el material se redu
jo por tratamiento con hidrógeno a una temperatura de 250°C
durante un período de 2 horas en un reactor vertical. La
composición catalítica se empleó después para preparar un
electrodo para uso en pilas de combustible. La composición
20 catalítica se mezcló en húmedo con un polvo de politetra
fluoroetileno en un medio orgánico, y después de la filtra
ción se formó la capa de catalizador por medio de una opera
ción de calandrado. El electrodo contenía alrededor de 20%
en peso de politetrafluoroetileno (Teflon) como agente aglu
25 tinante e hidrófugo y alrededor de 5 mg/cm² del material de
electrocatalizador. Una vez formado, el electrodo se cortó
en piezas de 13 centímetros cuadrados y se sumergió en 100cc
de una disolución de ácido fosfórico al 96%, que se mantuvo
a una temperatura de 140°C durante un período de 24 horas.
30 El efecto de este tratamiento de lixiviación fué lixiviar

la alúmina de la estructura del electrodo, conteniendo el electrocatalizador que quedó en el electrodo 34% en peso de platino. Después de recuperar el electrodo lixiviado, se lavó en agua, desionizada hirviendo durante un período de 4 horas y se usó en una pila de combustible de electrolito de fosfórico.

La evaluación del electrodo se efectuó formando una pila de combustible en la que las placas de la pila comprendían un material compuesto moldeado a partir de grafito 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, llenándose la matriz de la pila con ácido fosfórico que se había tratado previamente con peróxido de hidrógeno. Los electrodos se colocaron sobre cada lado de la matriz de la pila y se sometieron a ensayo como cátodos de pila de combustible que funcionaba con aire u oxígeno y como ánodos de pila de combustible que trabajaba con hidrógeno puro. Los electrodos que, después del tratamiento, contienen 46% de Teflon y tenía un contenido de platino de 0,54 mg/cm², dieron los siguientes resultados cuando se hizo funcionar la pila de combustible a una temperatura de 160°C, con una densidad de corriente de 100 ma/cm².

TABLA I

Terminal	Tensión del cátodo de aire		Voltaje del cátodo de O ₂		Aumento de O ₂	Tensión del ánodo de H ₂	
	607	643	700	741		653	668
Corregido por resistencia interna (CRI)			Term. CRI			Term. CRI	
					93		

Cuando se ensayaron el rendimiento y la fiabilidad de los electrodos a 180°C, se obtuvieron los resultados siguientes:

5

TABLA II

Terminal	Tensión del cátodo de aire	Tensión del cátodo de O ₂	Aumento de O ₂	Tensión del ánodo de O ₂
	Corregido por resistencia interna (CRI)	Term. CRI		Term. CRI
10	630	665	701 736	71 673 706

EJEMPLO II

15

De modo similar al descrito en el Ejemplo I anterior, se preparó un material semiconductor de óxido inorgánico refractario piropolímero carbonáceo, tratando una base de alúmina gamma de naturaleza similar a la usada en el Ejemplo I con un precursor de piropolímero de benceno, en un reactor giratorio a 800°C. Después de la estabilización del material, 25 gramos del mismo se mezclaron con 1,5 litros de una disolución de ácido fosfórico al 96% y se calentaron a una temperatura de 180°C durante un período de 24 horas. Después de eliminar la base de alúmina del material por lixiviación, el piropolímero carbonáceo se filtró del líquido, se lavó con agua desionizada y se secó a una temperatura de 100°C durante un período de 16 horas. Después, el material piropolímero carbonáceo se mezcló con una disolución de ácido cloroplatínico al 28% y se mezcló con 50 gramos de agua desionizada. La mezcla se agitó en una bandeja

20

25

30

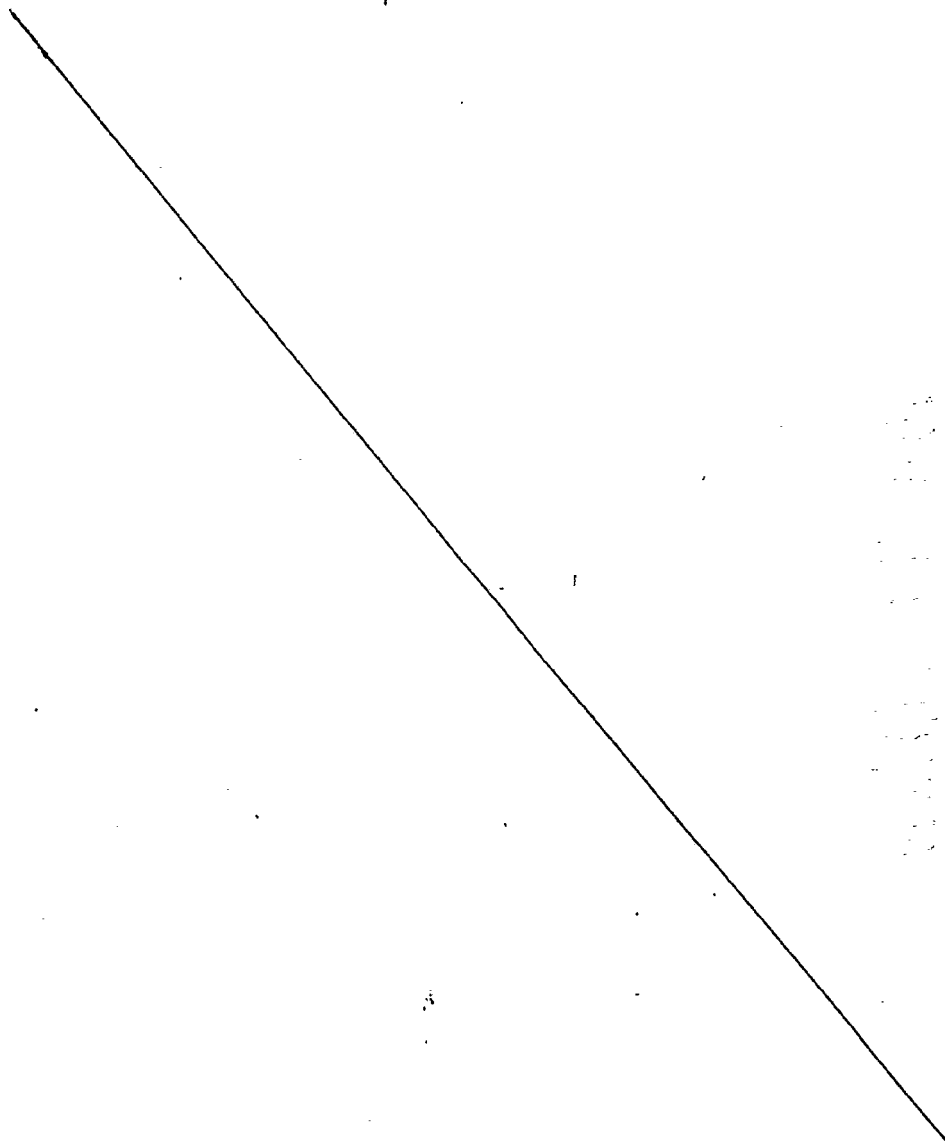
de evaporación durante 0,5 horas a temperatura ambiente y después se evaporó del material. Tras la evaporación, el material piropolímero carbonáceo impregnado se secó en una estufa a 100°C y se redujo por tratamiento con hidrógeno circulante a una temperatura de 260°C durante un período de 2 horas. La concentración de platino del electrocatalizador acabado era de 13 por ciento en peso. El análisis por rayos X del electrocatalizador acabado mostró que un 35% de las partículas de platino tenían diámetros medios de más de 15 a 20 Angstroms (llamadas aglomerados) y el diámetro medio de esas partículas era 21 Angstroms. La superficie específica del platino en el electrocatalizador era superior a 140 m²/g.

La composición catalítica que se preparó en el párrafo anterior se puede incorporar a un electrodo de pila de combustible de modo similar al descrito en el Ejemplo I anterior, y puede someterse a ensayo como cátodo en aire y oxígeno, así como como ánodo de hidrógeno, en una pila de combustible de ácido fosfórico.

EJEMPLO III

Se preparó una composición catalítica formando un material semiconductor de óxido inorgánico refractario piropolímero carbonáceo, impregnando este material con platino y lixiviando después la composición catalítica para separar la base de alúmina de la misma, a una temperatura de 180°C con ácido fosfórico, durante un período que llegaba hasta 340 horas. Además, se preparó una segunda composición catalítica impregnando negro de humo con platino y sometien

do esta composición a un procedimiento de lixiviación similar al descrito anteriormente. El efecto de sinterización sobre el platino que había en ambos catalizadores se estudió por análisis con rayos X, con los resultados siguientes:



Catalizador	Tiempo (h)	Nivel de Pt impregnado antes de la lixiviación (% en peso)	Pt sobre carbón después de la lixiviación (% en peso)	Tamaño de partícula (angstroms)	(2) AG (%)	(Superficie específica) (m ² /g)
Catalizador de la presente invención	0	5	12,3	69	26	116
	1	"	"	59	20	121
	24	"	"	56	28	115
	170	"	"	63	37	105
	340	"	"	65	34	105
Negro de humo	0	10	10	45	10	132
	1	"	"	43	34	115
	24	"	"	49	42	105
	170	"	"	55	30	113
	340	"	"	65	49	87

- (1) Diámetro medio de todas las partículas de platino de más de 15 a 20 Å de diámetro.
- (2) Aglomeración, tanto por ciento de átomos de platino en partículas de 15 a 20 Å de diámetro

Se observa en la tabla anterior que el catalizador de la presente invención mostraba una pérdida relativamente pequeña de superficie específica con un aumento relativamente pequeño de aglomeración de las partículas de platino. En contraposición a ésto, el catalizador en que se usó negro de humo con base en lugar del piropolímero carbonáceo de la presente invención mostraba una disminución relativamente brusca en la superficie específica del catalizador, así como un aumento relativamente grande en el tanto por ciento de aglomeración de las partículas de platino.

EJEMPLO IV

De modo similar al descrito en los ejemplos anteriores, una alúmina que tiene un tamaño de partícula con una media de alrededor de 0,5 micras puede calcinarse a una temperatura de alrededor de 500°C durante un período de alrededor de 3 horas. Después, la alúmina puede colocarse en un reactor giratorio y tratarse con benceno a una temperatura de alrededor de 800°C. Después de recuperar el material semiconductor de óxido inorgánico refractario piropolímero carbonáceo resultante, el material se trata con un ácido cloropaládico soluble en una cantidad suficiente para impregnar el piropolímero carbonáceo a un nivel de paladio de alrededor del 10% en peso. Después de secar el material a una temperatura de alrededor de 100°C, puede reducirse por tratamiento con hidrógeno a una temperatura elevada de alrededor de 250°C. Después, el material puede lixiviarse por tratamiento con ácido sulfúrico a una temperatura de alrededor de 100°C durante un período de unas 20 horas. El material

sólido se recupera por filtración y se trata con agua desio-
nizada a una temperatura superior a unos 100°C durante un
período de unas 4 horas. Después, la composición catalítica
puede transformarse en un electrodo para uso en pilas de
5 combustible.

De modo similar al descrito en los ejemplos ante-
riores, pueden prepararse nuevas composiciones catalíticas
de la presente invención tratando material piropolímero car-
bonáceo de óxido inorgánico refractario resultante del tra-
10 tamiento de gamma-alúmina o sílice con un precursor de piro-
polímero tal como ciclohexano, benceno, n-hexano, etc, en
condiciones de pirólisis, y tratando el material piropoli-
mero carbonáceo de óxido inorgánico refractario resultante
con disoluciones solubles de platino y renio, platino y ro-
15 dió, paladio y rutenio, etc, y lixiviando después el mate-
rial impregnado con ácido fosfórico a una temperatura de al-
rededor de 180°C para separar el óxido inorgánico refracta-
rio tal como alúmina o sílice. Después, la composición cata-
lítica que comprende el piropolímero carbonáceo que está im-
20 pregnado con los metales catalíticamente activos puede em-
plearse en la formación de electrodos para pilas de combus-
tible.

1

5

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un método para la preparación de una composición catalítica, que incluye las etapas siguientes: (1) tratamiento de un óxido inorgánico refractario con un compuesto orgánico carbonáceo pirolizable en condiciones de pirólisis, para formar un piropolímero carbonáceo sobre la superficie de dicho óxido inorgánico refractario; (2) impregnación del piropolímero carbonáceo con una sal soluble de al menos un metal catalíticamente activo; (3) lixiviación con un ácido o una base para separar dicho óxido inorgánico refractario.

20

25

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha etapa de impregnación se lleva a cabo a continuación de dicha etapa de pirólisis y antes de dicha etapa de lixiviación.

30

12108

3ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha etapa de lixiviación se lleva a cabo a continuación de dicha etapa de pirólisis y antes de dicha etapa de impregnación.

1 4ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha etapa de impregnación se lleva a cabo de tal manera que dicho metal catalíticamente activo está presente en dicha composición en un intervalo de aproximadamente 5% a aproximadamente 50% en peso de dicho piro-polímero carbonáceo.

5
10 5ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha etapa de impregnación se lleva a cabo de tal manera que dicho metal catalíticamente activo es paladio.

15 6ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha etapa de impregnación se lleva a cabo de tal manera que dicho metal catalíticamente activo es platino.

20 7ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha etapa de impregnación se lleva a cabo de tal manera que dichos metales catalíticamente activos son platino y renio.

25 8ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha etapa de impregnación se lleva a cabo de tal manera que dichos metales catalíticamente activos son platino y rodio.

30 9ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha etapa de impregnación se lleva a cabo de tal manera que dichos metales catalíticamente activos son paladio y rutenio.

30 10ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha etapa de pirólisis se lleva a cabo de tal manera que dicho óxido inorgánico refractario es alúmina.

1 11ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha etapa de pirólisis se lleva a cabo de tal manera que dicho óxido inorgánico refractario es sílice.

5 12ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha etapa de lixiviación se lleva a cabo a una temperatura comprendida en el intervalo que va de aproximadamente la temperatura ambiente a aproximadamente 250°C.

10 13ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha etapa de lixiviación se lleva a cabo de tal manera que dicho ácido es ácido fosfórico.

15 14ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha etapa de lixiviación se lleva a cabo de tal manera que dicho ácido es ácido sulfúrico.

15ª.- Un método para la preparación de una composición catalítica.

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

20 Esta Memoria consta de veintiseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16. OCT. 1978

P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Poder,



25

30

12108
jga

aje