

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 811 039**

51 Int. Cl.:

C25B 11/04 (2006.01)

C25B 1/26 (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01)

B01J 27/045 (2006.01)

B01J 23/89 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2004 PCT/EP2004/005761**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.12.2004 WO04106591**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2004 E 04735017 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 1629140**

54 Título: **Método para producir un electrodo de difusión de gas**

30 Prioridad:

27.05.2003 US 473543 P

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

10.03.2021

73 Titular/es:

INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (100.0%)

Via Bistolfi 35

20134 Milano, IT

72 Inventor/es:

GULLA, ANDREA, F.;

ALLEN, ROBERT, J. y

DE CASTRO, EMORY, S.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 811 039 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para producir un electrodo de difusión de gas

5 **Antecedentes de la invención**

La electrólisis de soluciones acuosas de HCl es un método muy conocido para la recuperación de cloro gaseoso de gran valor. El ácido clorhídrico acuoso es un subproducto químico abundante, especialmente en plantas químicas, que hacen uso de cloro como un reaccionante: en este caso, el cloro desprendido en el compartimento anódico del electrolizador se puede reciclar como una materia prima a la planta química. La electrólisis se vuelve extremadamente atractiva, cuando el cátodo estándar que desprende hidrógeno se reemplaza por un electrodo de difusión de gas que consume oxígeno debido a la disminución asociada en el consumo de energía. La capacidad del electrodo de difusión de gas para funcionar satisfactoriamente en este contexto depende crucialmente de la naturaleza y el rendimiento del catalizador, así como de la estructura del electrodo de difusión de gas.

El platino se conoce generalmente como el catalizador más eficaz para la electroreducción de oxígeno en una amplia gama de condiciones; la activación de electrodos de difusión de gas con catalizadores basados en platino es muy conocida en la técnica, y encuentra una amplia aplicación en pilas de combustible y electrolizadores de muchos tipos. Sin embargo, el caso de la electrólisis de HCl acuoso plantea importantes desventajas en el uso de platino como catalizador catódico, ya que es inevitable que el cátodo de difusión de gas entre en contacto al menos parcialmente con el electrolito líquido, que contiene ion cloruro y cloro disuelto. Ante todo, el platino es susceptible de envenenamiento con iones cloruro, lo que afecta negativamente a su actividad hacia la reducción de oxígeno; una segunda fuente de envenenamiento está constituida por especies contaminantes, especialmente especies orgánicas, que en la mayoría de los casos están disueltas en el ácido clorhídrico obtenido como subproducto que sufre electrólisis. De forma aún más importante, la acción complejante combinada del ácido clorhídrico y el cloro gaseoso disuelto convierte al platino metálico en una sal soluble que se disuelve, haciendo este material inapropiado para el uso en electrodos de difusión de gas. Por otra parte, se tienen que tomar precauciones extremadamente cuidadosas durante las paradas periódicas de los electrolizadores, de otro modo el cambio repentino en el potencial catódico, combinado con el ambiente químico muy agresivo, provoca la disolución de una cantidad significativa de catalizador, y la desactivación parcial de la porción restante. Aunque se pueden establecer procedimientos adaptados para paradas planeadas de los electrolizadores con costes adicionales, poco o nada se puede hacer en el caso de una parada descontrolada repentina debida a causas impredecibles como cortes de energía en la red eléctrica.

Estos problemas se han mitigado parcialmente con la divulgación de algunos catalizadores basados en rodio, que han resultado ser menos activos que el platino para la reacción de reducción de oxígeno, pero menos afectados por los iones cloruro presentes en el sistema, dando así resultados más que aceptables por lo que se refiere a la tensión de funcionamiento al incorporarlos en electrodos de difusión de gas. En particular, el catalizador de rodio metálico/óxido de rodio divulgado en la Patente de EE. UU. 5.958.197 también resultaba bastante resistente al ambiente clorhídrico en presencia de cloro disuelto y oxígeno, aunque requiere procedimientos de activación engorrosos para desarrollar completamente su forma resistente a la corrosión.

La Patente de EE. UU. 6.149.782 divulgaba un catalizador aún más resistente basado en sulfuro de rodio, que no requiere ninguna etapa de activación y que muestra la ventaja adicional de ser insensible a los contaminantes orgánicos de la materia prima ácida.

Aunque estos catalizadores muestran comportamientos muy buenos tanto en términos de actividad como de resistencia química en el ambiente duro asociado a la electrólisis despolarizada de ácido clorhídrico acuoso, su precio y su disponibilidad es un gran problema en cuanto a la explotación comercial eficaz. Como saben bien los expertos en este campo, el rodio es por ahora el más costoso de los metales nobles, superando su precio incluso el del osmio y siendo un orden de magnitud, por ejemplo, el del rutenio y el iridio; aunque la electrólisis despolarizada de ácido clorhídrico acuoso es una tecnología con una gran demanda de mercado, el precio de los catalizadores del estado de la técnica es por lo tanto demasiado alto para permitir que la comercialización sea satisfactoria.

Entre los metales nobles de precio razonable que podrían ser útiles para la reducción de oxígeno en medio ácido, el rutenio sería aparentemente una elección obvia, siendo su actividad comparable a la del rodio y siendo su precio, de media, aproximadamente veinte veces inferior. El RuO₂ preparado mediante precipitación acuosa a partir de RuCl₃ es un catalizador muy conocido; desgraciadamente, su estabilidad química (antes de una estabilización térmica) en medio clorhídrico saturado en cloro es escasa y el catalizador se disuelve en un tiempo relativamente corto. Otros sulfuros parecen seguir la misma suerte a menos que el material se estabilice térmicamente. Hoy por hoy, el sulfuro de rodio preparado a través de precipitación acuosa ofrece una buena alternativa (véase la Patente de EE. UU. 6.149.782). El sulfuro de rutenio obtenido de un modo similar resultaba ser poco estable en un ambiente clorhídrico saturado en cloro. El único catalizador similar para la reducción de oxígeno y divulgado en la técnica anterior, el catalizador de tipo fase de Chevrel, en concreto Mo_xRu_yS/C, también es inestable a temperatura y concentración de ácido elevadas (véase J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1996, 92, 4311).

65 **Objetivos de la invención**

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un método para producir un electrodo de difusión de gas que incorpore un catalizador para la reducción de oxígeno para el uso en pilas de electrólisis de ácido clorhídrico despolarizado.

5 La presente invención proporciona un método para producir un electrodo de difusión de gas que incorpore un catalizador para la reducción de oxígeno químicamente estable, en un en un ambiente clorhídrico.

Estos y otros objetivos y ventajas de la invención serán obvios a partir de la siguiente descripción detallada.

10 Descripción de la invención

El catalizador usado en el método de la invención consiste en una forma químicamente estable de sulfuro de rutenio soportado; puesto que el catalizador se dirige al uso en cátodos de difusión de gas para electrólisis despolarizada de ácido clorhídrico, en la siguiente descripción, por "forma químicamente estable" se entiende una forma químicamente estable en un ambiente clorhídrico también en presencia de cloro disuelto y opcionalmente de oxígeno disuelto.

15 El método para producir un electrodo de difusión de gas de la invención comprende un tejido conductor, preferiblemente una tela de carbono, revestido con una forma químicamente estable de catalizador de sulfuro de rutenio soportado opcionalmente mezclado con un aglutinante hidrófobo. Según un aspecto, el método para producir el catalizador usado en la invención comprende someter a un soporte conductor que consiste en carbono que tiene un área superficial por encima de 120 g/m² a impregnación con humedad incipiente con un precursor de rutenio y opcionalmente de otro metal de transición, secar el soporte impregnado y tratar el producto resultante en una atmósfera que comprende sulfuro de hidrógeno.

20 El método para producir un electrodo de difusión de gas de la invención comprende un tejido conductor, preferiblemente una tela de carbono, revestido con una forma químicamente estable de catalizador de sulfuro de rutenio soportado opcionalmente mezclado con un aglutinante hidrófobo. Según un aspecto, el método para producir el catalizador usado en la invención comprende someter a un soporte conductor que consiste en carbono que tiene un área superficial por encima de 120 g/m² a impregnación con humedad incipiente con un precursor de rutenio y opcionalmente de otro metal de transición, secar el soporte impregnado y tratar el producto resultante en una atmósfera que comprende sulfuro de hidrógeno.

25 Según otro aspecto, el método para producir el catalizador usado en la invención comprende someter un compuesto de óxido de rutenio precipitado, soportando un carbono que tiene un área superficial por encima de 120 g/m² el RuO₂, a una reacción de sulfurización en una atmósfera que comprende sulfuro de hidrógeno.

30 El método para producir el electrodo de difusión de gas de la invención comprende revestir un tejido eléctricamente conductor con el catalizador de la invención opcionalmente mezclado con un aglutinante hidrófobo, y sinterizar el tejido revestido.

35 El catalizador usado en la invención es un compuesto binario de fórmula general Ru_xS_y. En una realización más preferida, el catalizador usado en la invención es un compuesto ternario de fórmula general Ru_xM_yS, en la que M es un metal de transición genérico. En otra realización preferida, el catalizador usado en la invención es un sulfuro mixto de rutenio y más de un metal de transición genérico diferente. En una realización aún más preferida, el catalizador usado en la invención es un sulfuro ternario de rutenio y otro metal de transición seleccionado entre cobalto, níquel, renio, cromo, molibdeno e iridio. Aunque los catalizadores de sulfuro de rutenio previamente conocidos en la técnica, tradicionalmente obtenidos a través de química húmeda a partir de soluciones acuosas de precursores de rutenio con sulfuro de hidrógeno, o a partir de soluciones orgánicas de precursores de rutenio con azufre elemental, muestran comportamientos pobres en cuanto a la estabilidad química en ácido clorhídrico que contiene cloro disuelto, los inventores han encontrado sorprendentemente que los catalizadores de sulfuro de rutenio obtenidos a través de reacción gas-sólido son estables en el mismo ambiente mientras que retienen una actividad electrocatalítica satisfactoria. La incorporación del catalizador en estructuras de electrodo de difusión de gas se facilita soportando el catalizador sobre un negro de carbono que tiene un área superficial por encima de 120 m²/g.

45 En una realización preferida, el catalizador usado en la invención es una forma químicamente estable de sulfuro de rutenio y cobalto de fórmula general Ru_xCo_yS, en la que la relación atómica Ru:Co está comprendida preferiblemente entre 1:5 y 5:1, más preferiblemente aproximadamente 3:1, por ejemplo comprendida entre 2,8:1 y 3,2:1.

50 Los catalizadores de sulfuro de rutenio de la técnica anterior se obtienen según un procedimiento que es muy similar al usado para la preparación de sulfuro de rodio que se divulga en la Patente de EE. UU. 6.149.782, esto es, rociando sulfuro de hidrógeno en una solución acuosa de un precursor de rutenio, habitualmente un cloruro, opcionalmente en presencia de un soporte inerte conductor. A continuación, el precipitado normalmente se seca y se trata térmicamente. Sin embargo, los catalizadores de rutenio obtenidos de este modo son poco estables en un ambiente clorhídrico, especialmente si está presente cloro disuelto. Los catalizadores de sulfuro de rutenio usados en la invención se obtienen a la inversa mediante una reacción gas-sólido: un soporte inerte conductor, carbono que tiene un área superficial por encima de 120 m²/g, no se dispersa en una solución acuosa del precursor sino que en cambio se somete a impregnación con humedad incipiente con la misma. Con este propósito, es útil que la solución de precursor contenga 2-propanol, o un disolvente volátil equivalente, preferiblemente miscible con agua. La solución de precursor se puede rociar sobre el soporte en polvo, o la solución se puede añadir lentamente al soporte hasta que se pueda absorber. Cuando se completa la impregnación con humedad incipiente, el soporte impregnado resultante se debe secar cuidadosamente, preferiblemente al vacío a una temperatura que supera 90 °C. Esta operación habitualmente requiere unas pocas horas; el producto secado resultante finalmente se somete a la reacción de sulfurización en una atmósfera que comprende sulfuro de hidrógeno, preferiblemente en un reactor de flujo.

65

En otra realización preferida, la materia prima para obtener el catalizador de la invención es un óxido de rutenio precipitado, soportando un carbono que tiene un área superficial por encima de 120 m²/g el dióxido de rutenio precipitado conocido en la técnica. Este óxido de rutenio soportado se somete a una reacción de sulfurización gas-sólido en una atmósfera que comprende sulfuro de hidrógeno, preferiblemente en un reactor de flujo, como en el caso anterior.

En ambos casos, el sulfuro de hidrógeno se diluye preferiblemente con nitrógeno o con otro portador inerte; se usan preferiblemente mezclas de sulfuro de nitrógeno/hidrógeno que tienen una relación molar comprendida entre 0,5 y 4.

El método para producir un electrodo de difusión de gas de la invención se obtiene revistiendo un tejido conductor, por ejemplo una tela de carbono, con una pasta que incluye el catalizador de la invención opcionalmente mezclado con un primer aglutinante polimérico, por ejemplo un aglutinante hidrófobo. Como el aglutinante, se usan preferiblemente aglutinantes perfluorados tales como PTFE, pero también se pueden usar aglutinantes parcialmente fluorados o no fluorados. La mezcla de catalizador/aglutinante se puede aplicar sobre el tejido conductor directamente, para obtener un denominado electrodo de difusión de gas "de flujo pasante"; en otra realización, el tejido conductor se puede revestir previamente sobre una o ambas caras con una mezcla de una carga conductora (p. ej. negro de carbono) y de un segundo aglutinante. El primer y el segundo aglutinantes, en algunos casos, pueden ser el mismo material. Una vez revestido con la mezcla de catalizador/aglutinante, el electrodo de difusión de gas normalmente se seca antes de su uso; se sinteriza antes de su uso. No obstante, los inventores han encontrado sorprendentemente que, cuando se incorpora el catalizador en una estructura de electrodo de difusión de gas, la etapa de sinterización se puede omitir. Aunque el catalizador también es muy estable cuando no se sinteriza, se lleva a cabo la sinterización para mejorar la estabilidad a largo plazo de la estructura global del electrodo de difusión de gas. En este caso, un primer calentamiento, desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 100 °C -120 °C, se lleva a cabo en una atmósfera reductora (por ejemplo, una atmósfera de hidrógeno), mientras que el tratamiento térmico final, que normalmente alcanza temperaturas de 300 °C -350 °C, se efectúa bajo argón u otro gas inerte.

En los siguientes ejemplos, se describen varias realizaciones preferidas para ilustrar la invención. Sin embargo, se ha de entender que la invención no pretende estar limitada a las realizaciones específicas.

Ejemplo 1

Se sometieron 10 g de polvo de negro de carbono Vulcan XC-72 de Cabot Corp./EE. UU. de A., que tiene un área superficial de aproximadamente 230 m²/g, a impregnación con humedad incipiente con una solución en 2-propanol de sales precursoras de RuCl₃·3H₂O (37,8 % de Ru) y Co(NO₃)₃ · 6H₂O (20,2 % de Co); se usó una relación atómica de 3:1 (Ru:Co). La solución se añadió lentamente al polvo de negro de carbono con tal de que el líquido vertido se adsorbiera completamente. El disolvente se evaporó en un horno de vacío a 110 °C y se secó durante la noche. El producto resultante se sulfurizó más tarde en un reactor de flujo durante un período de una hora a 400 °C en una atmósfera de N₂ y H₂S 2:1. También se mantuvo la misma atmósfera mientras se enfriaba la muestra después de terminar la reacción gas-sólido. Se obtuvo un catalizador de Ru_xCo_yS soportado en negro de carbono, según se confirmaba por los datos de XRD.

Ejemplo 2

Se repitió el mismo procedimiento del ejemplo 1 sobre 10 g de polvo Vulcan XC-72, siendo la única diferencia que la solución de sal de precursor sólo contenía RuCl₃·3H₂O en 2-propanol, sin precursor de cobalto añadido. Como resultado, se obtuvo un catalizador de Ru_xS_y soportado en negro de carbono, según se confirmaba mediante los datos de XRD.

Ejemplo 3

El RuO₂/C preparado mediante precipitación en una solución de RuCl₃ con carbonato ácido a pH 5 en presencia de carbono, o mediante una reacción de oxidación que implica ácido de sulfito de Ru (H₃Ru(SO₂)₂OH) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂), también en presencia de carbono, es un catalizador conocido en la técnica. En el presente caso, este tipo de catalizador se convirtió en una forma estable de sulfuro de rutenio según la invención por medio de una reacción gas-sólido. se dispersaron 20 g de polvo de negro de carbono Vulcan XC-72 en una solución acuosa, a la que se añadieron 20 g de RuCl₃·1,5H₂O. El producto intermedio de óxido de rutenio se precipitó mediante una adición lenta de una solución de NaHCO₃ con una concentración de 6,7 % en peso. El producto resultante se secó y posteriormente se sulfuró en un reactor de flujo durante un período de dos horas a 400 °C en una atmósfera de N₂ y H₂S 2:1. La misma atmósfera se mantuvo también mientras se enfriaba la muestra después de terminar la reacción gas-sólido. Se obtuvo un catalizador de Ru_xS_y soportado en negro de carbono, según se confirmaba mediante los datos de XRD.

Contraejemplo 1

Se roció H₂S gaseoso en una solución acuosa de RuCl₃·3H₂O que contenía polvo de negro de carbono Vulcan XC-

72 finamente dispersado. El precipitado resultante se calcinó a 650 °C durante dos horas en atmósfera de argón. Como resultado, se obtuvo un catalizador de Ru_xS_y soportado en negro de carbono, según se confirmaba mediante los datos de XRD.

5 Ejemplo 4

Los catalizadores de los Ejemplos 1, 2 y 3 y del Contraejemplo 1 se sometieron a una prueba de estabilidad acelerada en el mismo ambiente químico de una electrólisis de ácido clorhídrico, pero en condiciones de temperatura mucho más rigurosas. Una muestra de cada catalizador se sumergió en 100 ml de licor de anolito procedente de una pila de electrólisis de HCl de laboratorio, que consistía en una solución acuosa de HCl con cloro disuelto, inicialmente a temperatura ambiente. A continuación, los recipientes que contenían las muestras de catalizador dispersadas en licor se calentaron y se mantuvieron a temperatura de ebullición (aproximadamente 103 °C) durante 20 minutos. Después de terminar la prueba, el licor de los recipientes que contenían los catalizadores de los ejemplos 1, 2 y 3 todavía era incoloro, mientras que el licor que contenía el catalizador del contraejemplo 1 se había vuelto pardo. Un análisis posterior de las tres soluciones mostraba solo pequeñas trazas de rutenio en el caso de los recipientes que contenían catalizadores de los ejemplos 1, 2 y 3, mientras que en el caso del contraejemplo 1, el análisis mostraba que se producía una fuga intensiva de rutenio.

20 Ejemplo 5

Los catalizadores de los ejemplos 1 y 2 se mezclaron con una dispersión de PTFE y se incorporaron a estructuras de electrodos de difusión de gas de flujo pasante convencionales sobre tela de carbono. Después de aplicar la pasta de PTFE/catalizador a la tela y secar la misma, cada uno de los dos electrodos se cortó en cuatro trozos, tres de los cuales se sometieron a diferentes procedimientos de sinterización. Se obtuvieron así las siguientes muestras:

Muestras 1a y 1b: Ru_xCo_yS y Ru_xS_y , respectivamente, sinterizados en H_2 hasta 110 °C, manteniendo la temperatura durante 30 minutos, a continuación, cambiando por Ar y elevando la temperatura hasta 335 °C, manteniendo la temperatura durante 15 minutos.

Muestras 2a y 2b: Ru_xCo_yS y Ru_xS_y , respectivamente, sinterizados en Ar hasta 335 °C y manteniendo la temperatura durante 15 minutos.

Muestras 3a y 3b: Ru_xCo_yS y Ru_xS_y , respectivamente, sinterizados en aire hasta 335 °C y manteniendo la temperatura durante 15 minutos.

Muestras 4a y 4b: Ru_xCo_yS y Ru_xS_y no sinterizados, respectivamente.

Las ocho muestras se revistieron con de 0,5 a 0,8 mg/cm² de solución ionométrica perfluorocarbonada, como es habitual en la técnica de la electrólisis despolarizada de ácido clorhídrico. Las ocho muestras revestidas con ionómero se sometieron a la misma prueba de estabilidad durante 20 minutos en licor de anolito en pilas de electrólisis de HCl, mientras se burbujeaba oxígeno en el electrolito en ebullición, y los siguientes colores se presentaban en las soluciones correspondientes:

Muestra 1a: amarillo muy claro

Muestra 1b: incoloro

Muestra 2a: amarillo oscuro

Muestra 2b: naranja claro

Muestra 3a: naranja brillante

Muestra 3b: naranja oscuro/pardo

Muestra 4a: incoloro

Muestra 4b: incoloro

Estos datos cualitativos se encontraron más tarde cotejando los obtenidos a través de la determinación de rutenio mediante análisis de XRF en las diferentes soluciones. Los electrodos sinterizados en hidrógeno seguido por argón eran con mucho más estables en comparación con los otros procedimientos de sinterización, dando la sinterización con aire los peores resultados. No obstante, lo que es sorprendente es que los electrodos no sinterizados resultaban al menos tan estables como los sinterizados con hidrógeno; los datos de estabilidad para los electrodos no sintetizados se cotejaron con los del catalizador bruto antes de la incorporación en una estructura de electrodo de difusión de gas.

Ejemplo 6

Se prepararon electrodos equivalentes a las muestras 1a, 1b, 2a, 3a y 4a en un tamaño de 50 cm² y se compararon con un electrodo de RhS_x estándar para la electrólisis con ácido clorhídrico, según la enseñanza de la Patente de EE. UU. 6.149.782 (Muestra 0). Tales electrodos se probaron como cátodos que consumen oxígeno en una pila de laboratorio de 50 cm² de área activa frente a un ánodo estándar, haciendo uso de una solución acuosa de ácido clorhídrico como subproducto procedente de una planta de isocianato. La tensión global de la pila se registró a dos densidades de corriente diferentes, en concreto 3 y 6 kA/m², y los valores correspondientes se presentan en la Tabla 1.

TABLA 1

Identificación de muestra ID	tensión a 3 kA/m ²	tensión a 6 kA/m ²
0	1,10	1,41
1a	1,16	1,41
1b	1,16	1,44
2a	1,22	1,56
3a	1,16	1,50
4	1,17	1,49

5 Todas las muestras de electrodo probadas mostraban una actividad catalítica aceptable, dando como resultado un incremento de tensión moderado o insignificante con respecto al electrodo de sulfuro de rodio del estado de la técnica (muestra 0).

En la descripción y las reivindicaciones de la presente solicitud, la palabra "comprenden" y su variación tal como "que comprende(n)" y "comprende" no están destinadas a excluir la presencia de otros elementos o componentes adicionales.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un electrodo de difusión de gas, comprendiendo dicho método las etapas de:
5 revestir un tejido conductor sobre al menos un lado del mismo con un catalizador para la reducción de oxígeno, que comprende un sulfuro de rutenio químicamente estable en un ambiente clorhídrico en presencia de cloro disuelto, obteniéndose dicho catalizador:
tratando un soporte conductor, que consiste en carbono, que tiene un área superficial por encima de 120 g/m², sometiendo el soporte conductor a impregnación con humedad incipiente con una solución que contiene al menos un precursor de rutenio o haciendo precipitar un óxido de rutenio sobre el soporte conductor dispersado en una solución
10 acuosa,
secando el soporte tratado; y
tratando el producto resultante en una atmósfera de sulfuro de hidrógeno, y
sometiendo el tejido conductor revestido a una etapa de sinterización final, que comprende calentar en una atmósfera de hidrógeno desde temperatura ambiente hasta una temperatura intermedia comprendida entre 100 °C y 120 °C, y
15 calentar posteriormente en una atmósfera inerte desde dicha temperatura intermedia hasta una temperatura final comprendida entre 300 °C y 350 °C.
2. El método de la reivindicación 1, en el que dicha solución usada para impregnación con humedad incipiente contiene también un precursor de un metal de transición.
20
3. El método de la reivindicación 2, en el que dicho metal de transición se selecciona del grupo que consiste en Co, Ni, Re, Cr, Mo, Ir.
4. El método de la reivindicación 3, en el que dicha solución contiene al menos uno de RuCl₃ y Co(NCO₃)₂.
25
5. El método de la reivindicación 4, en el que la relación molar Ru:Co en dicha solución está comprendida entre 0,2 y 5.
6. El método de la reivindicación 1, en el que dicha solución usada para impregnación con humedad incipiente comprende 2-propanol.
30
7. El método de la reivindicación 1, en el que dicho secado después de la impregnación con humedad incipiente se lleva a cabo al vacío a una temperatura por encima de 90 °C.
- 35 8. El método de la reivindicación 1, en el que dicho tratamiento en una atmósfera de sulfuro de hidrógeno se lleva a cabo en un reactor de flujo.
9. El método de la reivindicación 1, en el que dicho tratamiento en una atmósfera de sulfuro de hidrógeno se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 300 °C y 500 °C.
40
10. El método de la reivindicación 1, en el que dicho tratamiento en una atmósfera de sulfuro de hidrógeno se prolonga durante un tiempo de entre una y cuatro horas.
- 45 11. El método de la reivindicación 1, en el que dicho gas portador inerte es nitrógeno y la relación molar de dicho nitrógeno a dicho sulfuro de hidrógeno está comprendida entre 0,5 y 4.
12. El método de la reivindicación 1, en el que dicho óxido de rutenio es RuO₂, precipitado haciendo reaccionar una solución acuosa, que contiene un compuesto de rutenio con carbonato ácido de sodio, o haciendo reaccionar sulfito de rutenio ácido con peróxido de hidrógeno.
50
13. El método de la reivindicación 12, en el que dicho compuesto de rutenio es RuCl₃.
14. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha atmósfera de sulfuro de hidrógeno está diluida con un gas portador inerte.
55
15. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha atmósfera inerte en dicha etapa de sinterización es una atmósfera de argón.