

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 538**

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

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2004 E 11160589 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014 EP 2357267**

54 Título: **Catalizador para la reducción de oxígeno**

30 Prioridad:

27.05.2003 US 473543 P

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

14.11.2014

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:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 522 538 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

Catalizador para la reducción de oxígeno

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 La electrolisis 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 un material de alimentación a la planta química. La electrolisis 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, y así de la estructura del electrodo de difusión de gas.

15 El platino se conoce generalmente como el catalizador más eficaz para la electrorreducción 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 electrolisis 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 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 electrolisis. 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.

30 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 al voltaje 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 contaminantes orgánicos del material de alimentación ácido.

40 Aunque estos catalizadores muestran comportamientos muy buenos tanto en cuanto a la actividad como a la resistencia química en el ambiente duro asociado con la electrolisis despolarizada de ácido clorhídrico acuoso, su precio y su disponibilidad es un gran problema en cuanto a la explotación comercial eficaz. Como es bien conocido por los expertos en la especialidad, 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 electrolisis 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.

50 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. 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 preparación 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, a saber Mo_xRu_yS/C, también es inestable a temperatura y concentración de

ácido elevadas (véase J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1996, 92, 4311).

OBJETIVOS DE LA INVENCION

5 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un catalizador para la reducción de oxígeno químicamente estable en un ambiente clorhídrico en presencia de cloro disuelto y opcionalmente de oxígeno disuelto que venza las desventajas de la técnica anterior.

Bajo otro aspecto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un electrodo de difusión de gas que incorpore un catalizador para la reducción de oxígeno para el uso en pilas de electrolisis de ácido clorhídrico despolarizado.

10 Bajo un aspecto más, un objetivo de la presente invención es proporcionar un método para producir un catalizador para la reducción de oxígeno químicamente estable en un ambiente clorhídrico en presencia de cloro disuelto y opcionalmente de oxígeno disuelto que venza las desventajas de la técnica anterior, y un método para producir un electrodo de difusión de gas que incorpore el mismo.

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

DESCRIPCION DE LA INVENCION

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

20 Bajo un segundo aspecto, el 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. Bajo un tercer aspecto, el método para producir el catalizador de la invención comprende someter a un soporte conductor a impregnación con humedad incipiente con un precursor de rutenio y opcionalmente de otro metal de transición, secar el soporte impregnado y
25 tratar el producto resultante bajo una atmósfera que comprende sulfuro de hidrógeno.

Bajo un cuarto aspecto, el método para producir el catalizador de la invención comprende someter a un compuesto de óxido de rutenio soportado, opcionalmente RuO_2 soportado en carbono, a una reacción de sulfurización en una atmósfera que comprende sulfuro de hidrógeno.

30 Bajo un quinto aspecto, 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 opcionalmente sinterizar el tejido revestido.

En una realización preferida, el catalizador de la invención es un compuesto binario de fórmula general Ru_xS_y . En una realización más preferida, el catalizador de la invención es un compuesto ternario de fórmula general $\text{Ru}_x\text{M}_y\text{S}$, en la que M es un metal de transición genérico. En otra realización preferida, el catalizador de 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 de 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. En una realización preferida, la incorporación del catalizador de la invención en estructuras de electrodo de difusión de gas se facilita soportando el catalizador sobre un soporte inerte conductor, tal como negro de carbono. En este caso, se prefiere que el soporte de carbono sea un negro de carbono de alta superficie específica, por ejemplo negro de carbono que tiene una superficie específica que supera $120 \text{ m}^2/\text{g}$.
40
45

En una realización preferida, el catalizador de la invención es una forma químicamente estable de sulfuro de rutenio y cobalto de fórmula general $\text{Ru}_x\text{Co}_y\text{S}$, 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 de la invención se obtienen a la inversa mediante una reacción gas-sólido: un soporte inerte conductor, preferiblemente negro de carbono de alta superficie específica, 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, preferiblemente miscible con agua, equivalente. 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 bajo 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 bajo una atmósfera que comprende sulfuro de hidrógeno, preferiblemente en un reactor de flujo.
- 15 En otra realización preferida, la materia prima para obtener el catalizador de la invención es un óxido de rutenio soportado, por ejemplo un dióxido de rutenio soportado en carbono conocido en la técnica. Este óxido de rutenio soportado se somete a una reacción de sulfurización gas-sólido bajo una atmósfera que comprende sulfuro de hidrógeno, preferiblemente en un reactor de flujo, como en el caso previo.

20 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.

La incorporación del catalizador de la invención en una estructura de electrodo de difusión de gas útil como cátodo para la electrolisis despolarizada de ácido clorhídrico se puede efectuar de varios modos, como es sabido por los expertos en la técnica; en una realización preferida, el 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 aglutinante 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; en algunos casos, también puede ser ventajoso sinterizar el electrodo antes de su uso, según un procedimiento bien establecido en el campo de la fabricación de electrodos de difusión de gas. No obstante, los inventores han encontrado sorprendentemente que, cuando se incorpora el catalizador de la invención a una estructura de electrodo de difusión de gas, la etapa de sinterización se puede omitir ventajosamente. Aunque el catalizador de la invención también resulta muy estable cuando no se sinteriza, se puede llevar a cabo la sinterización para mejorar la estabilidad a largo plazo de la estructura global del electrodo de difusión de gas. En este caso, los mejores resultados se obtienen cuando un primer calentamiento, desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 100-120°C, se lleva a cabo bajo una atmósfera reductora (por ejemplo una atmósfera de hidrógeno), mientras que el tratamiento térmico final, que normalmente alcanza temperaturas de 300-350°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

45 10 g de polvo de negro de carbono Vulcan XC-72 de Cabot Corp./EE. UU. de A., que tiene una superficie específica de aproximadamente 230 m²/g, se sometieron 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 bajo 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

55 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

5 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. 20 g de polvo de negro de carbono Vulcan XC-72 se dispersaron 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 bajo 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

15 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 bajo 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.

EJEMPLO 4

20 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 electrolisis 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 electrolisis 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.

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 H₂ 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.

40 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.

45 Las ocho muestras se revistieron con de 0,5 a 0,8 mg/cm² de solución ionométrica perfluorocarbonada, según se acostumbra en la técnica de la electrolisis 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 electrolisis 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

5 Muestra 3b: naranja oscuro/pardo

Muestra 4a: incoloro

Muestra 4b: incoloro

10 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.

15 **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 electrolisis 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. El voltaje global de la pila se registró a dos densidades de corriente diferentes, a saber 3 y 6 kA/m², y los valores correspondientes se presentan en la Tabla 1.

TABLA 1

Identificación de muestra ID	voltaje a 3 kA/m ²	voltaje 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
4a	1,17	1,49

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

No se debe entender que la descripción anterior limite la invención, que se puede poner en práctica según diferentes realizaciones sin apartarse de los alcances de la misma, y cuya extensión solamente está definida por las reivindicaciones adjuntas.

30 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 catalizador para la reducción de oxígeno que comprende un sulfuro de rutenio y cobalto químicamente estable en un ambiente clorhídrico en presencia de cloro disuelto y opcionalmente de oxígeno disuelto, en el que dicho sulfuro es Ru_xCo_yS soportado sobre negro de carbono.
- 5 2. El catalizador según la reivindicación 1, en el que la relación atómica Ru:Co está comprendida entre 0,2 y 5.
3. El catalizador según la reivindicación 2, en el que la relación atómica Ru:Co está comprendida entre 2,8 y 3,2.
4. El catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho negro de carbono tiene una superficie específica que supera $120 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 10 5. El catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, obtenido mediante impregnación con humedad incipiente de dicho carbono con sales precursoras de rutenio y de cobalto, evaporando el disolvente y tratando el producto resultante bajo una atmósfera de sulfuro de hidrógeno opcionalmente diluido con un gas portador inerte.
6. El catalizador según la reivindicación 5, en el que dichas sales precursoras comprenden al menos uno de $RuCl_3$ y $Co(NO_3)_2$.
- 15 7. El catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, en el que dicho disolvente comprende 2-propanol.
8. El catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, en el que dicha evaporación del disolvente se lleva a cabo bajo vacío a una temperatura por encima de 90°C .
9. El catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, en el que dicho tratamiento bajo una atmósfera de sulfuro de hidrógeno se lleva a cabo en un reactor de flujo.
- 20 10. El catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, en el que dicho tratamiento bajo una atmósfera de sulfuro de hidrógeno se lleva a cabo a una temperatura que supera 100°C , preferiblemente comprendida entre 300 y 500°C .
- 25 11. El catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, en el que dicho tratamiento bajo una atmósfera de sulfuro de hidrógeno se prolonga durante un tiempo que supera treinta minutos, preferiblemente entre una y cuatro horas.
12. El catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, en el que dicho gas portador inerte es hidrógeno y la relación molar de dicho nitrógeno a dicho sulfuro de hidrógeno está comprendida entre 0,5 y 4.
13. Un electrodo de difusión de gas que comprende un tejido conductor, en el que el catalizador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes se aplica sobre al menos una cara de dicho tejido conductor.
- 30 14. El electrodo de difusión de gas según la reivindicación 13, en el que dicho tejido conductor es una tela de carbono.
15. El electrodo de difusión de gas según la reivindicación 13, en el que dicho catalizador se mezcla con un aglutinante hidrófobo opcionalmente perfluorado.