(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 574 002**

(51) Int. Cl.:

C25B 11/04 (2006.01)
C25B 1/26 (2006.01)
B01J 27/045 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2002 E 02787593 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 1444384**

(54) Título: **Electrocatalizador de rodio y método de preparación**

(30) Prioridad:

07.11.2001 US 344761 P
08.05.2002 US 141108

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.06.2016

(73) Titular/es:

INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (100.0%)
Via Bistolfi 35
20134 Milano, IT

(72) Inventor/es:

TSOU, YU-MIN;
DENG, HUA;
MARTELLI, GIAN, NICOLA;
ALLEN, ROBERT, J. y
DE CASTRO, EMORY, S.

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 574 002 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

Electrocatalizador de rodio y método de preparación

Estado del arte

La electrólisis de solución acuosa de HCl es un método bien conocido para la recuperación de gas cloro de alto valor. El ácido clorhídrico acuoso es un abundante subproducto químico, especialmente en plantas químicas que hacen uso de cloro como reactivo: en este caso, el cloro liberado en el compartimiento anódico del electrolizador puede ser reciclado como una materia prima a la planta química. La electrólisis llega a ser extremadamente atractiva cuando el cátodo estándar que libera hidrógeno es sustituido con un electrodo de difusión de gas que consume oxígeno debido a una caída significativa en el consumo de energía. La capacidad del electrodo de difusión de gas para operar exitosamente en este contexto es crucialmente dependiente de la naturaleza y comportamiento del catalizador, y también de la estructura del electrodo de difusión de gas.

El platino es generalmente conocido como el catalizador más efectivo para la electrorreducción de oxígeno en un amplio rango de condiciones. La activación de electrodos de difusión de gas con catalizadores basados en platino es bien conocida en el arte, y encuentra amplia aplicación en celdas de combustible y electrolizadores de muchos tipos. Sin embargo, el caso de la electrólisis de HCl acuoso plantea algunas ventajas serias para el uso de platino como catalizador catódico, puesto que es inevitable para el caso de difusión de gas entrar al menos parcialmente en contacto con el electrolito líquido, el cual contiene ión cloro y cloro disuelto. Inicialmente, el platino es susceptible al ión venenoso cloro el cual afecta negativamente su actividad hacia la reducción de oxígeno. Una segunda fuente de veneno está constituida por especies contaminantes, especialmente especies orgánicas, las cuales están en la mayoría de los casos disueltas en el subproducto ácido clorhídrico que sufre electrólisis.

Aún más importante, la acción compleja combinada de ácido clorhídrico y gas de cloro disuelto cambia el metal platino a una sal soluble la cual se disuelve haciendo este material inapropiado para uso en electrodos de difusión de gas. Adicionalmente, tienen que tomarse precauciones extremadamente cuidadosas durante los cortes periódicos del electrolizador, pues de otra manera el desplazamiento repentino en el potencial catódico, combinado con el ambiente químico altamente agresivo, causa la disolución de una cantidad significativa de catalizador, y la desactivación parcial de la porción restante. Mientras el procedimiento a la medida para cortes planeados del electrolizador puede ajustarse para evitar costes adicionales, poco o nada puede hacerse en el caso de un corte súbito, incontrolado debido a una causa no predecible como cortes de energía en la red eléctrica.

Otros metales del grupo del platino parecen seguir un destino similar. Por ejemplo, de acuerdo al Pourbaix' Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, el rodio metálico finamente dividido se disuelve en ácido sulfúrico concentrado, agua regia, y ácido clorhídrico oxigenado. De manera similar, el $Rh_2O_3.5H_2O$ (hidratado) se disuelve rápidamente en HCl y otros ácidos. Este problema ha sido parcialmente mitigado con la divulgación del catalizador de rodio/óxido de rodio descrito en la Patente de los Estados Unidos No. 5,958,197. En particular, el sistema rodio/óxido de rodio, aunque ligeramente menos activo que el platino hacia la reducción de oxígeno, no es envenenado por iones cloruro. También la resistencia química al ácido clorhídrico acuoso con pequeñas cantidades de cloro disuelto es sensiblemente mejorada con respecto al platino. Sin embargo, se necesita un paso de activación para obtener una forma suficientemente activa y estable del catalizador, y surgen algunas limitaciones cuando un catalizador dado va a ser incluido en un electrodo de difusión de gas. Por ejemplo, el estado químico y electrónico del catalizador se cambia al sinterizarlo en aire, un paso muy común en la preparación de los electrodos de difusión conocidos en el arte. Se han llevado a cabo operaciones engorrosas y/o costosas para reemplazar este paso, o para restaurar la forma activa y estable del catalizador posteriormente, como se divulga en la Patente de los Estados Unidos No. 5,958,197. Las limitaciones inherentes con rodio/óxido de rodio fueron superadas por el novedoso catalizador sulfuro de rodio divulgado en la Patente de los Estados Unidos No. 6,149,782. Se ha encontrado que la introducción de algunos cambios en los métodos de preparación, se obtienen algunas ganancias inesperadas en el comportamiento y la consistencia divulgadas en la Patente de los Estados Unidos 6,149,782.

Objetos de la invención

Es un objeto de la invención suministrar un catalizador mejorado para reducción de oxígeno que tenga una estabilidad químicamente inesperada y deseable hacia medios altamente corrosivos en donde estas mejoras son realizadas a través de pretratamientos de los materiales de inicio.

Es otro objeto de la invención suministrar un catalizador mejorado para reducción de oxígeno que tenga actividad electrolíticamente inesperada y deseable en presencia de contaminantes orgánicos.

Es otro objeto de la invención suministrar un electrodo de gas de difusión novedoso con la mejora del catalizador que tenga propiedades electrocatalíticas inesperadas y deseables, así como un voltaje de operación más bajo y consistente.

Es otro objeto de la invención suministrar una celda electrolítica que contenga un electrodo de difusión de gas de la invención y suministrar un método mejorado de ácido clorhídrico electrolizado a cloro.

Este y otros objetos y ventajas de está invención serán evidentes llegando a ser obvias con la descripción detallada.

Descripción de la invención

El novedoso catalizador electroquímico de la invención comprende sulfuro de rodio, el cual puede ser soportado en un portador conductor inerte o no soportado. Este catalizador no requiere ningún paso de activación antes de su uso, y sorprendentemente retiene toda su actividad electrolítica hacia la reducción de oxígeno en presencia de iones cloro y moléculas orgánicas. Además, el catalizador sorprendentemente no es disuelto por la acción complejante de ácido clorhídrico acuoso-mezclas de cloro, por lo cual no requiere precauciones particulares durante el corte cuando se usa en electrolizadores de ácido clorhídrico.

El catalizador es recubierto preferiblemente en al menos un lado de la red, y puede ser usado, con un enlazante, mezclado con un soporte conductor y un enlazante, o soportado en un soporte conductor y combinado con un enlazante. El enlazante puede ser hidrófobo o hidrofílico, y la mezcla puede cubrir uno o en ambos lados de la red. La red puede ser tejida o no tejida o hecha de tela de carbón, papel carbón, o cualquier malla de metal conductor resistente a la solución electrolítica corrosiva.

Ejemplos de soportes de área de alta superficie incluyen grafito, diversas formas de carbono y otros soportes finamente divididos pero se prefiere el negro de carbono.

Tales catalizadores de red cubierta pueden ser empleados como cátodos de difusión de gas que exhiben voltajes de celda, densidad de corriente y un tiempo de vida que no podían ser obtenidos previamente bajo condiciones de operación normal, especialmente cuando se usan en condiciones ambientales altamente agresivas y con reactivos de baja pureza, tales como en el caso de electrólisis de ácido clorhídrico como subproducto.

Una mejora en la preparación del catalizador consiste en calentar inicialmente el cloruro de rodio precursor en reflujo hasta que se obtiene una distribución en equilibrio del isómero. La distribución isomérica del cloruro de rodio es seguida con UV/VIS para asegurar que ha sido obtenido el equilibrio. El sulfuro de rodio resultante tiene una mejora de comportamiento y puede ser visto como un incremento en los resultados de potencial de media onda.

Otra mejora del electrocatalizador de sulfuro de rodio ocurre cuando el electrocatalizador se deposita sobre negro de carbono el cual ha sido altamente dispensado si el sulfuro de rodio ha sido llevado o no a reflujo.

Antes de la mezcla con la sal de cloruro de rodio, el negro de carbono es dispersado por mezcladores de alta energía. Un método es ejecutado a través de un microfluidizador, el cual es un sistema impulsado por presión y está disponible a través de compañías tales como Microfluidics (Newton, MA, Estados Unidos).

Otras metodologías usan la metodología rotor/estator mediante la cual se fija un conjunto de cuchillas mientras el otro conjunto se hace rotar a altas velocidades alrededor del conjunto fijo. Tal acción crea alto desgaste en la muestra. Las operaciones rotor/estator son a menudo llevadas a cabo en modo por lotes. Otro dispositivo es un molino el cual es un tambor de giro con placas que llevan a cabo la función de entregar cortes de energía a la solución. La Kady Company (Scarborough, ME, Estados Unidos) suministra un variedad de estas máquinas. Este dispositivo y similares son llamados “homogeneizadores” y llevan a cabo la función vital de dispersar sólidos en un solvente de una manera uniforme y consistente. La siguiente sección de ejemplos describirá una preparación tal y un reporte de resultados del catalizador sulfuro de rodio no anticipado por mezcla simple para formar una dispersión de negro de carbono.

Los mejores resultados se obtienen con una combinación de dos aspectos, a saber un isómero simple de cloruro de rodio depositado en un negro de carbono altamente dispersado dando como resultado un electrocatalizador con un incremento sustancial de un potencial de onda media.

La mezcla de reflujo de la solución cloruro de rodio se mezcla con el negro de carbono dispersado, y se somete a un paso de ultrasonido. Se prepara entonces un complejo de sulfuro de rodio burbujeando gas de sulfuro de hidrógeno en una solución acuosa de sal de rodio soluble en agua. El gas nitrógeno puede ser usado como un transportador para el sulfuro de hidrógeno, y puede usarse ventajosamente un flujo de nitrógeno puro para purgar el exceso de sulfuro de hidrógeno para completar la reacción. Los sólidos resultantes son recogidos por filtración, lavados y secados hasta peso constante a 125ºC, por ejemplo. La forma resultante de sulfuro de rodio debe ser calentada en una atmósfera inerte de 550 a 650ºC, y preferiblemente por encima de 600ºC para formar una forma cristalina bien definida del catalizador de sulfuro de rodio. El calentamiento puede ser por varias horas dependiendo del tamaño del lote, y la selección de la temperatura es crucial para la formación del catalizador activo y suficientemente estable.

Si la temperatura es demasiado baja, tal como a 300ºC, los cristales resultantes no son bien definidos y la estabilidad del catalizador no es suficiente. Si la temperatura es demasiado alta, esto es, 725ºC, el catalizador no soportado tiene una estabilidad ácida excelente pero no posee una actividad electroquímica adecuada.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un voltamograma hidrodinámico típico obtenido de una muestra de catalizador de sulfuro de rodio soportado en la punta de un electrodo de disco de rotación (RDE) y sometido a un barrido de voltaje. Los tres electrodos fijados emplean un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE) y un electrodo de conteo de alambre de platino. La solución es HCl 5%, y la prueba se hace a temperatura ambiente saturada con aire. La posición de 1/2 onda a la altura de media meseta se usa como voltaje analítico.

La figura 2 es un sistema de flujo esquemático para probar los electrodos de difusión de gas empleados en la generación de Cl_2 a partir de HCl usando un electrodo de difusión de gas despolarizado de oxígeno.

La figura 3 es una gráfica derivada de una serie de catalizadores preparados usando el método de ya sea del Ejemplo 1 o del contraejemplo 1, e incorpora electrodos de difusión de gas del Ejemplo 2B. Cada catalizador se evaluó usando el RDE y luego se evaluó en una prueba de electrodo de difusión de gas en la disposición de la figura 2. La gráfica compara el voltaje analítico de RDE (E1/2) con el obtenido en Lab Cell para el mismo catalizador.

La figura 4 muestra una comparación de la posición de 1/2 onda para el catalizador de conteo del ejemplo 1, el catalizador preparado con solo un reflujo de la sal de inicio, el catalizador preparado con solo la dispersión del negro de carbono y sonicación de la mezcla, y el catalizador preparado con una combinación de reflujo y dispersión/sonicación.

La figura 5 es un espectro típico UV/VIS obtenido de una solución de $RhCl_3$ *nH_20 inmediatamente después de la disolución y después de 2.5 horas de reflujo.

En los siguientes ejemplos, se describen varias realizaciones preferidas para ilustrar la invención. Sin embargo, se entiende que la invención no pretende ser limitada por las realizaciones específicas.

EJEMPLO 1

Un lote de 100 gramos de sulfuro de rodio sobre carbono se prepara como sigue. Una cantidad de sal de cloruro de rodio se adiciona a agua desionizada para alcanzar una concentración de metal de Rh de aproximadamente 69 g/l. Esta solución se lleva a reflujo (95-100 ºC) durante la noche, esto es, aproximadamente 16 horas. El progreso del reflujo se sigue con un espectro de UV-VIS. La relación de absorción de 470-475 nm a la de 374-380 nm debe estar en el rango de 0.9-1.1, y más preferiblemente 1 cuando se ha completado el reflujo. Hágase referencia a la figura 5 para un espectro típico obtenido después de 2.5 horas de reflujo.

En una operación separada, se mezclan 64.00 g de Vulcan XC-72 en 2.0 litros de agua desionizada colocada en un vaso de precipitados grande (aproximadamente 4 litros). La mezcla se somete a alto corte mezclada por un rotor/estator Silverson®. La mezcla se agita vigorosamente en dirección tanto horizontal como vertical a 6500-9000 rpm durante 15 minutos. Después del mezclado de alto corte, la mezcla de carbono dispersa se transfiere al recipiente con una barra de agitación grande y se adiciona una solución de 400 mL de 69 g/L RhO (27.6 g Rh metal). Se mezcla la solución sobre l placa de agitación magnética por al menos 5 minutos.

Se procesa adicionalmente la mezcla de metal y negro de carbono colocándola en el recipiente en un baño ultrasónico durante 20 minutos. Se purga el recipiente con nitrógeno durante 30-60 minutos a una rata de aproximadamente 30 L/hr. Se comienza el burbujeo de H_2S a través del recipiente y la rata de flujo deseado, típicamente aproximadamente 8-9 litros/hora, mientras se continua con el nitrógeno a 30 L/hr. Cinco horas después del inicio del burbujeo de H_2S, debe ser tomada una pequeña muestra de la mezcla de solución. Se filtra y se verifica la concentración de Rh con XRF o UV/VIS para confirmar la adsorción del producto en el soporte de carbono. El flujo de sulfuro de hidrógeno se descontinúa después de la confirmación de la completa adsorción del producto sobre el carbono. La purga de nitrógeno se continúa durante la noche. Al día siguiente, el catalizador se filtra a través de un embudo Buchner usando una bomba de vacío sin lavado excepto el de un pequeño lavado del recipiente (-30 ml). El intermedio filtrado se coloca en un horno durante la noche a una temperatura de ~120°C. Después del secado, un horno se prepara por purga con argón durante 1 hora a temperatura ambiente. Con purga inerte continua, la temperatura del horno es llevada en rampas desde temperatura ambiente a 650°C en una hora. La temperatura se mantiene a 650°C por 2 horas. Después de suspender el calentamiento, el horno es llevado a enfriamiento en argón a temperatura ambiente durante la noche. Una vez retirado el horno, se analiza el catalizador y se fabrica un electrodo de difusión de gas o ensamblaje de electrodo de membrana.

CONTRAEJEMPLO 1

Se prepararon cien gramos de sulfuro de rodio soportado por el siguiente procedimiento: 57.3 gramos de $RhCl_3$ x H_2O (39.88% dado como metal de rodio) se disuelven en 2 litros de agua desionizada (D.I.), sin ningún ajuste de pH. Se adicionan 53.4 gramos de Vulcan XC-72 de carbono activado y la mezcla se lleva a suspensión con un agitador magnético.

El gas de sulfuro de hidrógeno se burbujea a través de la suspensión a temperatura ambiente usando nitrógeno como gas transportador. La mezcla se lleva a reacción como se describe, durante 7 horas. Por la complejidad de la reacción, el nitrógeno se purga a través del sistema para eliminar el H_2S residual. La solución restante se filtra mediante vacío para aislar los sólidos, los cuales se lavan con agua desionizada y se secan a 125°C hasta peso constante.

La torta del catalizador resultante finalmente se muele hasta un polvo fino y se somete a 650°C bajo flujo de argón durante 2 horas. Se obtiene una carga de catalizador sobre carbono de 27-28%, dado como metal de rodio.

EJEMPLO 2

Los catalizadores de todos los ejemplos reportados anteriormente, junto con el platino disponible comercialmente en Vulcan XC-72 (por ejemplo desde E-TEK, Inc.), pueden ser utilizados en varias configuraciones diferentes tal como se lista más abajo. El catalizador de esta invención no está limitado por la estructura del electrodo de difusión de gas.

a) Electrodo ELAT®: Una red de tela de carbono con un relación de unidad de urdimbre de aproximadamente 25 a 50 hebras por pulgada, y un contenido de carbono de 97-99% se seleccionó de un producto disponible comercialmente con un espesor de 10 a 15 mils. La tela de carbono con un espesor de 5 a 50 mils puede ser usada ventajosamente para este propósito. Una mezcla de polímero fluorado (politetrafluoroetileno, PTFE, comercializado por DuPont bajo la marca Teflon® y negro de carbono de acetileno Shawinigan (SAD), comercializado por Cabot Corp., se depositó en cada lado de la tela de carbono, después cada cubierta fue secada a temperatura ambiente, hasta alcanzar un recubrimiento total de 8 a 10 mg/cm^2. Una mezcla del catalizador en polvo y Teflon® se aplicó en un lado de la red de carbono en múltiples capas hasta obtener una lámina de 0.5 a 2 mg de catalizador por centímetro cuadrado. Después del recubrimiento final, se calentó la tela de carbono a 340°C durante 20 minutos.

b) Electrodo ELAT® de lado sencillo : Se repitió el procedimiento anterior para preparación del electrodo ELAT® excepto que la mezcla SAB/Teflon® se aplicó a solo un lado de la tela de carbono, con una carga de 4 a 5 mg/cm^2. La capa de catalizador fue aplicada en el mismo lado, en el tope sobre la lámina de SAB/Teflon®.

c) Flujo a través del electrodo: Se seleccionó una tela de carbono con las mismas especificaciones que para el electrodo ELAT® y se aplicaron de 2 a 5 capas de una mezcla de catalizador en polvo y Teflon® a uno de los lados del mismo. El textil recubierto se calentó entonces a 340°C por aproximadamente 20 minutos para obtener 1.03 mg/cm^2 de metal de rodio. El paso de calentamiento final o paso de sinterizado se cree que funde el Teflon® y distribuye este a través del catalizador de carbono. Sin embargo, el paso de sinterizado puede ser omitido exitosamente para este electrodo.

d) Ensamblaje de electrodo de membrana: Se formuló una tinta consistente en aproximadamente 3 partes de catalizador y 1 parte (como peso seco) de ionómero Nafion®, tal como el distribuido por Solutions Technology, (Mendenhall, Penn., Estados Unidos) así como una mezcla en suspensión de agua y alcoholes alifáticos menores tales como metanol, propanol y/o butanol. Se aplicó la tinta a la membrana de intercambio de Nafion® 324, comercializada por DuPont, mantenida en su lugar con una mesa de vacío calentada a través de aspersión o pintura. Otras membranas de intercambio de iones conocidas en el arte pueden haber sido utilizadas alternativamente. Se aplicaron láminas subsecuentes de la tinta hasta depositar 0.05 a 1 mg de metal/mg/cm^2 de catalizador. El ensamblaje se calentó adicionalmente para eliminar los solventes, y se ensambló con un soporte de electrodo apropiado tal como el divulgado en la Patente de los Estados Unidos No. 6,103,077. La tinta de catalizador como se describe podría haber sido aplicada alternativamente a un soporte de electrodo, subsecuentemente calentada para eliminar los solventes y ensamblada con una membrana de intercambio de iones para formar una membrana equivalente de ensamblaje de electrodo.

EJEMPLO 3

Para demostrar la consistencia del catalizador preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 y comparar múltiples lotes de catalizador preparados usando el método mejorado del método del contraejemplo 1, se emplea el electrodo de disco de rotación (RDE) para obtener un dato electroquímico independientemente de la prueba de la celda de laboratorio. Una tinta diluida de sulfuro de rodio en carbono se prepara mezclando 33 mg de catalizador soportado con 25 ml de

alcohol isopropílico y 25 ml de agua DI. Un total de 1 microlitro de esta tinta se aplica en dos a tres capas sobre la punta del electrodo de rotación de carbono vidriado (6 mm día). Una vez se seca la tinta, se aplica una capa adicional de solución del ionómero Nafion® al 5% (10 microlitros) y se evapora hasta sequedad. El electrodo se coloca en una solución de HCl al 5% que está a temperatura ambiente. Se conectan un electrodo de medición de platino y un electrodo de referencia calomel saturado (SCE) a un potenciostato PAR 373 junto con el electrodo de disco de rotación. Bajo diversas ratas de rotación, se aplica por lo tanto un barrido potencial en la meseta que representa reducción de oxígeno disuelto registrado. El potencial de onda de una mitad de la altura de la meseta (véase figura 1) se usa como indicador analítico para la reacción de reducción del oxígeno del catalizador. El potencial más positivo indicó una mayor facilidad para la reducción del oxígeno.

Una serie de electrodos de difusión de gas, como se describe en el Ejemplo 2B se fabrican con catalizadores preparados a partir de los métodos ya sea del Ejemplo 1 o del contraejemplo 1. Los electrodos de difusión de gas resultantes son probados usando las celdas de prueba del laboratorio como se describe más abajo. Las pruebas de laboratorio de electrólisis se ordenan de acuerdo al esquema de la figura 2. El área de superficie de electrodo expuesta fue de 100 cm^2 y la membrana fue de Nafion 324. El ánodo fue malla de titanio activado con catalizador de óxido de rutenio. Se suministró el oxígeno al cátodo a una rata de hasta 2.5 veces el exceso estequiométrico a ~5 cm presión de agua y se suministró al ánodo 13-15% de electrolito de cloruro de hidrógeno. La rata de flujo de electrolito fue de 372 m^3/hora/cm^2 a una retropresión de 200 mbar. A menos que se establezca otra cosa, el voltaje de celda se registra a 4 kA/m^2 después de tres días de operación. Todos los voltajes se corrigieron por resistencia del colector de corriente. La temperatura de la celda y del electrolito se mantuvo a 55°C ± 5°C.

En la figura 3 se muestra una gráfica de voltaje de onda de RDE a 1/2 altura versus voltaje de celda de laboratorio. Considerando el rango de variables que surgen de la reproducibilidad de fabricación del electrodo de difusión de gas a la reproducibilidad estadística de una celda de prueba de laboratorio, la correlación entre el voltaje de onda a 1/2 altura y el voltaje de celda de laboratorio indica que el método RDE es muy bueno. A medida que el indicador analítico para RDE se desplaza a potenciales positivos, el voltaje de operación de celda de laboratorio disminuye. La correlación confirma que el indicador analítico es una medida relevante para el comportamiento catalítico en el sistema actual.

Se prueban múltiples lotes de catalizador usando la metodología RDE, y se compara el promedio de 15 lotes preparados usando el método del contraejemplo 1 con 10 lotes preparados usando el método del Ejemplo 1. La Tabla 1 resume los resultados obtenidos por el método RDE.

TABLA 1: Posición de pico RDE a 1/2 altura de meseta (versus SCE)

Método de preparación de sulfuro de rodio	Contraejemplo 1	Ejemplo 1	delta
Número de muestras	15	10	
Posición del pico a media altura versus SCE	160 mV	230 mV	70 mV
Desviación estándar	24	19	
Desviación estándar relativa	15%	8.3	

Esta tabla demuestra que las mejoras de dispersar el carbono, someter a reflujo el precursor de la sal de rodio, y aplicar ultrasonido a la mezcla de carbono y sal metálica suministran un catalizador mejorado tanto por comportamiento (incremento promedio en media onda de 70 mV) como por consistencia (disminución en la desviación estándar relativa desde 15 a 8.3%).

EJEMPLO 4

También se probó el catalizador preparado incrementalmente por solo reflujo, o solo dispersión (dispersión más ultrasonido).

La figura 4 muestra la mejora típica posible con cada modificación del proceso. Mientras que la aplicación de solo el reflujo a la sal de inicio, o de solo la dispersión al negro de carbono muestra claramente una mejora, la combinación de estos pasos de procesos adicionales suministran la mayor ganancia.

Pueden hacerse diversas modificaciones del electrocatalizador de la invención sin apartarse del alcance de la misma

y debe entenderse que la invención pretende ser limitada solo como se define en las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

1. Un electrocatalizador de sulfuro de rodio que comprende sulfuro de rodio formado por calentamiento en solución acuosa de cloruro de rodio hasta que se obtiene una distribución de estado de equilibrio de isómeros y luego burbujeando sulfuro de hidrógeno en la solución para formar sulfuro de rodio.

2. El catalizador de la reivindicación 1 en donde el calentamiento es a reflujo.

3. El electrocatalizador de la reivindicación 1 en donde el sulfuro de rodio está soportado en un soporte inerte conductor.

4. El electrocatalizador de sulfuro de rodio de la reivindicación 3 en donde el soporte inerte conductor es negro de carbono altamente dispersado.

5. Un proceso para formar un electrocatalizador que comprende formar una solución de cloruro de rodio, calentamiento de la solución para obtener una distribución de estado de equilibrio de los isómeros de rodio, burbujeando sulfuro de hidrógeno a la solución resultante para precipitar sulfuro de rodio y recuperar el mismo.

6. El proceso de la reivindicación 5 en donde el sulfuro de rodio se deposita sobre negro de carbono altamente dispersado.

7. Un ensamblaje del electrodo de membrana teniendo el electrodo un depósito del electrocatalizador de la reivindicación 1 en donde el sulfuro de rodio está soportado en un soporte inerte conductor.

8. El ensamblaje de la reivindicación 7 en donde el soporte es negro de carbono.

9. El ensamblaje de la reivindicación 8 en donde el negro de carbono es altamente dispersado.

10. Un proceso de electrólisis de ácido clorhídrico en un electrolizador, que comprende el uso de un ensamblaje de electrodo-membrana de la reivindicación 7.

11. El proceso de electrolisis de ácido clorhídrico de la reivindicación 10 que comprende el uso de un ensamblaje de electrodo-membrana de la reivindicación 9.

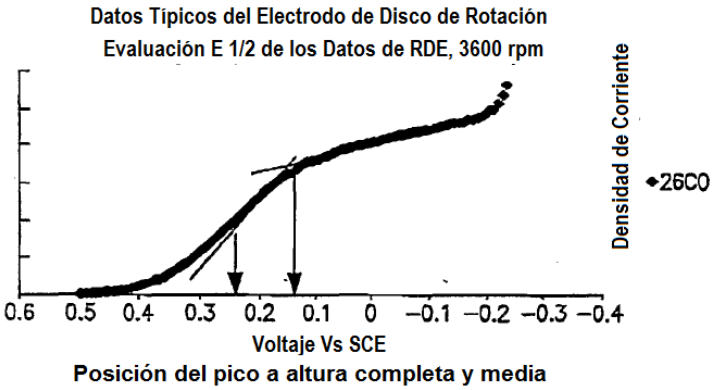
Datos Típicos del Electrodo de Disco de Rotación
Evaluación E 1/2 de los Datos de RDE, 3600 rpm
Densidad de Corriente
•26C0
0.6 0.5 0.4 0.3 0.2 0.1 0 −0.1 −0.2 −0.3 −0.4
Voltaje Vs SCE
Posición del pico a altura completa y media

FIG. 1

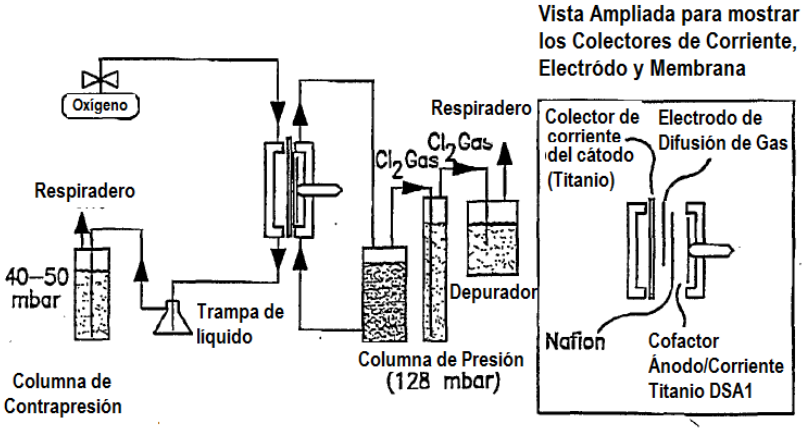
Vista Ampliada para mostrar los Colectores de Corriente, Electródo y Membrana
Oxígeno
Respiradero
40–50 mbar
Trampa de líquido
Columna de Contrapresión
Respiradero
Cl_2 Gas
Cl_2 Gas
Depurador
Columna de Presión (128 mbar)
Colector de corriente del cátodo (Titanio)
Electrodo de Difusión de Gas
Nafion
Cofactor Ánodo/Corriente Titanio DSA1

FIG. 2

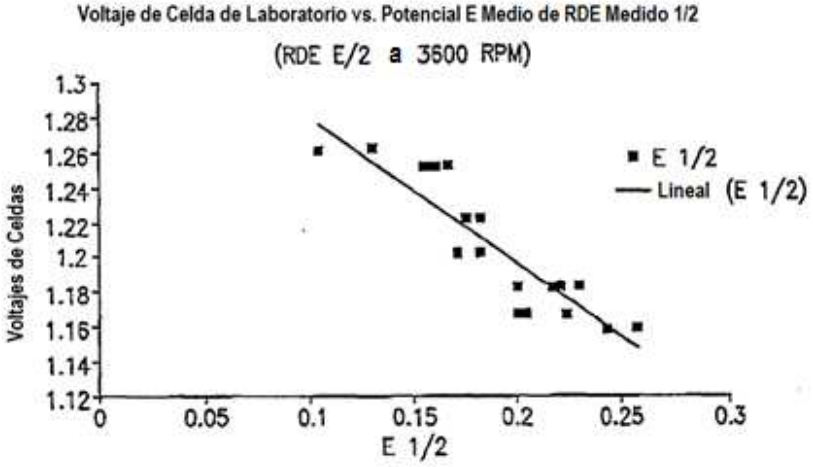
Voltaje de Celda de Laboratorio vs. Potencial E Medio de RDE Medido 1/2
(RDE E/2 a 3500 RPM)
Voltajes de Celdas
1.3
1.28
1.26
1.24
1.22
1.2
1.18
1.16
1.14
1.12
0
0.05
0.1
0.15
0.2
0.25
0.3
E 1/2
E 1/2
Lineal (E 1/2)

FIG. 3

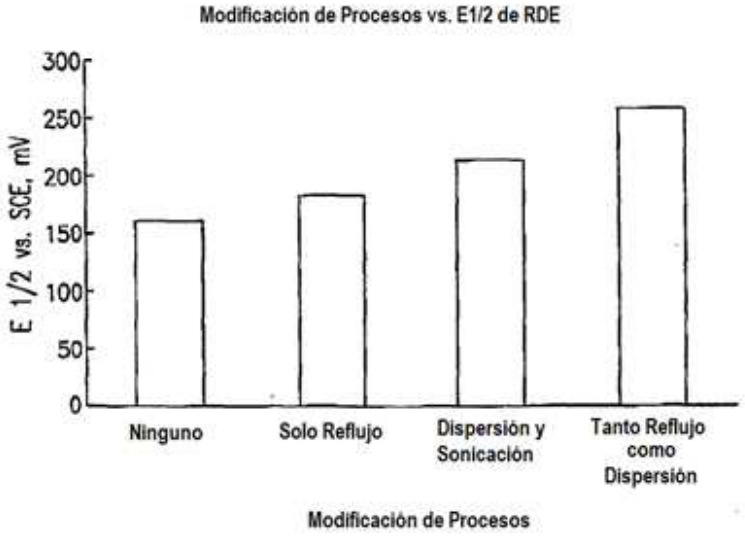
Modificación de Procesos vs. E1/2 de RDE
E 1/2 vs. SCE, mV
300
250
200
150
100
50
0
Ninguno
Solo Reflujo
Dispersión y Sonicación
Tanto Reflujo como Dispersión
Modificación de Procesos

FIG. 4

Efecto del Reflujo de Solución en el Espectro de la Solución de $RhCl_3X\ H_2O$

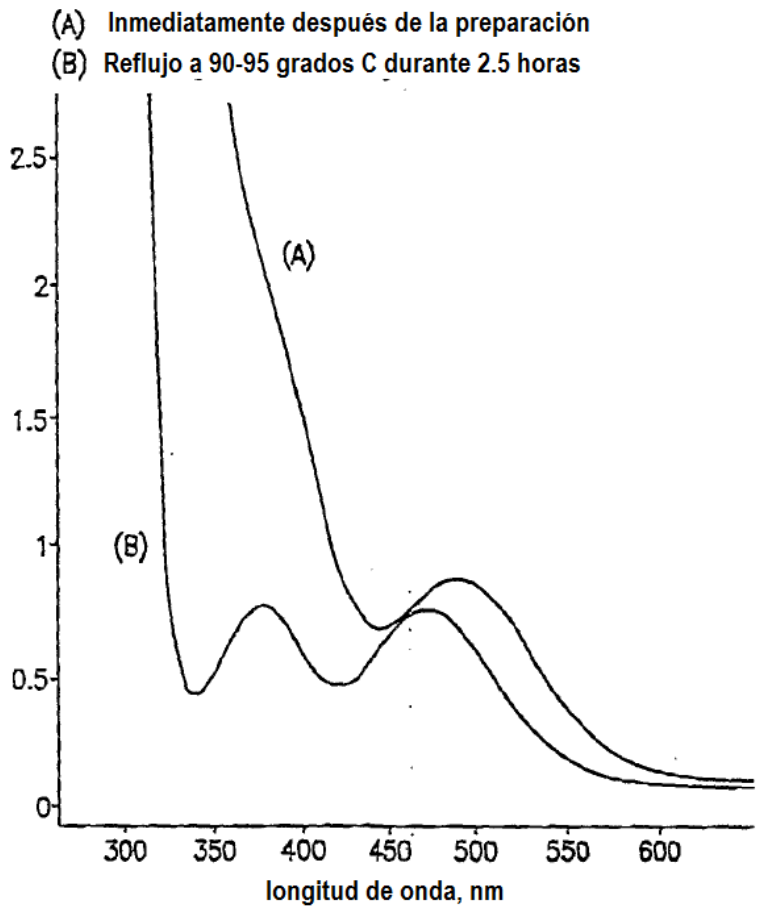

FIG. 5