(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 627 028**

(51) Int. CI.:

C25B 11/04 (2006.01)
H01M 4/92 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.11.2007 PCT/EP2007/062942**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **05.06.2008 WO08065137**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2007 E 07847464 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 2084309**

(54) Título: **Catalizador de sulfuro de metal soportado sobre carbono para la reducción electroquímica de oxígeno**

(30) Prioridad:

29.11.2006 US 861635 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.07.2017

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

GULLA, ANDREA F. y
ALLEN, ROBERT J.

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

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 de sulfuro de metal soportado sobre carbono para la reducción electroquímica de oxígeno

Campo de la invención

La invención se refiere a un electrocatalizador, en particular, a un catalizador de sulfuro de metal noble soportado sobre carbono adecuado para la reducción de oxígeno electroquímico, por ejemplo, en la electrólisis de ácido clorhídrico acuoso.

Estado de la técnica

Los sulfuros de metales nobles, especialmente los sulfuros de rodio y rutenio, son conocidos por su actividad hacia la reacción electroquímica de reducción de oxígeno (RRO) y su estabilidad en ambientes químicamente agresivos. Estas dos características los hacen particularmente útiles en la formulación de cátodos, especialmente cátodos de difusión de gas, para aplicaciones de electrólisis de ácido clorhídrico despolarizadas, como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 6.149.782, la patente de los Estados Unidos n.º 6.402.930 o el documento WO 2004/106591.

Otra característica útil de electrocatalizadores de sulfuro de metal noble es su alta tolerancia a las especies de envenenamiento, en particular a moléculas orgánicas, que los hace útiles es algunas aplicaciones de pilas de combustible, tales como células de combustible de alcohol directo.

El sulfuro de rodio es hoy en día la opción preferida para aplicaciones comerciales en vista de su mayor resistencia a entornos clorhídricos clorados, aunque el coste muy alto del Rh implica una pesada carga para la economía general del proceso; los electrodos de difusión de gas comerciales generalmente están activados con aproximadamente 10 g/m^2 de Rh expresado como metal con el fin de obtener una actividad electroquímica suficiente, también porque parte del Rh invariablemente se lixivia en una etapa temprana de funcionamiento. Este último fenómeno es muy probable debido a la formación de subproducto de rodio metálico durante la reacción de sulfuración. Los sulfuros de rutenio binarios y ternarios (por ejemplo sulfuro de Ru-Co) serían una alternativa interesante más barata en vista de su alta actividad hacia la RRO, no obstante, su uso todavía no es comercial al menos por dos razones: en primer lugar, su estabilidad en el entorno de la electrólisis de HCl es menor que la de los sulfuros de Rh y en segundo lugar, solo se obtienen a través de sulfuración directa con H_2S, que es claramente un proceso peligroso y no ecológico. Por el contrario, los sulfuros de Rh se pueden obtener de manera eficiente a través de un método de química húmeda en un ambiente libre de sulfuro de acuerdo con la descripción de la patente Estados Unidos n.º 6.967.185. Este mismo proceso no da muy buenos resultados con rutenio, ya que el correspondiente sulfuro de Ru precipita en un estado de valencia mixta con formación de fases mixtas de Ru_xS_y y Ru_xO_y, que tienen diferentes grados de actividad y estabilidad en el entorno celular real.

Objetivos de la invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar catalizadores de sulfuros de metales nobles soportados sobre carbono con una mayor actividad hacia la reducción electroquímica de oxígeno, y un método para su fabricación.

En un aspecto, un objetivo de la presente invención es proporcionar catalizadores de sulfuro de metal noble soportados sobre carbono con una mayor estabilidad en entornos químicamente agresivos, tales como ácido clorhídrico con presencia opcional de cloro libre, y un método para su fabricación.

En otro aspecto, un objetivo de la presente invención es proporcionar estructuras de electrodos de difusión de gas que incorporan nuevos catalizadores de sulfuros de metales nobles soportados sobre carbono.

Descripción de la invención

En un aspecto, la invención consiste en un catalizador de sulfuro de metal noble soportado sobre partículas de carbono activo que se caracteriza por un estricto control de los parámetros de tamaño de partícula y el área específica, de modo que la relación del área específica de las partículas de sulfuro de metal noble a la zona superficial del carbono activo seleccionado es de al menos 0,20, y preferentemente mayor que 0,25. Los inventores han observado que sorprendentemente cuando los catalizadores de sulfuro de metales nobles se fabrican por medio de un proceso que permite controlar su tamaño de partícula y dispersarlos convenientemente en el soporte de carbono, de modo que se obtiene una distribución de un único modo (o monodispersión) del mismo, un mayor superficie del catalizador se expone a los reactivos para una carga dada y el factor de utilización del catalizador se incrementa drásticamente. Como consecuencia, mientras que para los sulfuros metálicos de la técnica anterior la actividad global generalmente aumenta con la carga total de metal noble hasta llegar a un valor asintótico, el catalizador monodisperso de la invención presenta un óptimo de carga de metal noble característica que es una función de la superficie área del soporte de carbono elegido: cuando la carga de metal noble supera un cierto valor, la distribución monodispersa de las partículas de sulfuro de metal noble se pierde, y su área específica total disminuye bruscamente. La carga óptima de sulfuro de metal noble depende por lo tanto de las características del

soporte de carbono activo, y en general se requiere una carga mayor para partículas de carbono de mayor área específica para alcanzar el valor óptimo.

Los sulfuros de los metales nobles se caracterizan por la misma geometría cuboctahédrica, lo que implica que cuando se alcanza una monodispersión adecuada sobre las partículas de carbono, la relación de área superficial obtenida de partículas de sulfuro de metal noble a partículas de carbono activo es más o menos la misma para toda la serie de metales nobles. Independientemente del metal noble elegido, el catalizador de la invención se caracteriza por una relación de área superficial de partículas de sulfuro de metal noble a partículas de carbono activo de al menos 0,20, lo más preferentemente de 0,25 o ligeramente superior, que es un valor limitante intrínseco.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, el metal noble elegido es rodio, que puede precipitarse fácilmente en una distribución monodispersa sobre soportes de carbono activo haciendo reaccionar un precursor noble adecuado con una especie tiónica, como se describe en el documento US 6.967.185, cuando las condiciones de reacción son adecuadas. Cuando se incorporan en un electrodo de difusión de gas, los catalizadores de sulfuro de rodio de la invención muestran una actividad superior hacia la RRO a cargas de metal noble mucho más bajas (tan bajas como 0,5 a 3 g/m^2) con respecto a los catalizadores de sulfuro de rodio de la técnica anterior, lo que permite una reducción sustancial de costes.

En una realización preferida, el carbono activo elegido como soporte de catalizador es Vulcan XC-72 comercializado por Cabot Corp., debido a la estrecha dispersión de su área específica en torno al valor de 250 m^2/g, normalmente en un intervalo entre 200 y 300 m^2/g. El sulfuro de rodio dispersado sobre dicho carbono alcanza la relación de superficie requerida de sulfuro a carbono para cargas específicas del 12 a 18 % de Rh metálico, pero un experto en la técnica puede deducir fácilmente el valor óptimo para otros carbonos de superficie conocida.

Los siguientes ejemplos se refieren a sulfuros metálicos de rodio monodispersos dada la relevancia industrial del proceso de electrólisis del ácido clorhídrico en el que se utilizan, pero será evidente para los expertos en la técnica que la misma enseñanza se puede aplicar a otros electrocatalizadores de sulfuro de metal noble para su uso en otros campos, por ejemplo como pilas de combustible de alcohol directo.

En otro aspecto, la invención consiste en un electrodo de difusión de gas que incorpora nuevos catalizadores de sulfuro de metal noble soportados sobre carbono, por ejemplo un cátodo de difusión de gas para la electrólisis con ácido clorhídrico. El electrodo de difusión de gas de la invención se obtiene sobre una banda eléctricamente conductora, por ejemplo una tela de carbono tejida o no tejida o papel carbono u otro soporte poroso adecuado, provisto opcionalmente de capas de difusión de gas, por ejemplo, que consisten en mezclas de aglutinante de carbono-hidrófobo como es conocido en la técnica. En una realización preferida, la carga de metal noble sobre el electrodo de difusión de gas de la invención está comprendida entre 3 y 5 g/m^2.

En aún otro aspecto, la invención consiste en un método para producir un catalizador de sulfuro de metal noble monodisperso sobre un soporte de carbono activo que controla los parámetros de tamaño de partícula y de área específica, de manera que la relación de área superficial de partículas de sulfuro de metal noble a partículas de carbono activo es de al menos 0,20 y preferentemente de al menos 0,25.

La presente invención se describirá a continuación haciendo referencia a las siguientes figuras, que no se pretende que sean una limitación de la misma.

Breve descripción de las figuras

- La FIG. 1 muestra el tamaño medio de partícula de un catalizador de sulfuro de rodio soportado sobre carbono Vulcan XC-72 a diferentes cargas específicas
- La FIG. 2 muestra la actividad RDE hacia la RRO de catalizadores de sulfuro de rodio soportados sobre carbono a diferentes cargas específicas en electrolito de HCl 1 M saturada en O_2.
- La FIG. 3 muestra la actividad electroquímica específica en masa hacia la RRO de catalizadores de sulfuro de rodio soportado sobre carbono Vulcan XC-72 a diferentes cargas específicas
- La FIG. 4 muestra la relación del área específica de las partículas de sulfuro de metal noble a las partículas de carbono activo para los catalizadores de sulfuro soportado sobre carbono a diferentes cargas específicas
- La FIG. 5 muestra la actividad electroquímica específica en masa hacia la RRO de diferentes catalizadores de metal noble soportados sobre carbono, como una función de la relación de área superficial de las partículas de sulfuro de metal noble a partículas de carbono activo

Descripción detallada de las figuras

La FIG. 1 informa sobre el tamaño medio de partícula de los catalizadores de sulfuro de rodio soportados sobre carbono obtenidos por precipitación a partir de $RhCl_3$ y una especie tiónica adecuada de acuerdo con el método de la patente de los Estados Unidos n.º 6.967.185, que se incorpora en el presente documento en su totalidad. En este caso, se utilizó $(NH_4)_2S_2O_3$ como agente reaccionante tiónico y Vulcan XC-72 como soporte de carbono, caracterizado por un área específica de 250 m^2/g. Los catalizadores obtenidos están indicados por la fórmula

general Rh_xS_y ya que consisten en varias fases, entre las que prevalecen $Rh_{17}S_{15}$ y Rh_3S_4. Como se indica en la figura, el diámetro medio de las partículas de catalizador aumenta con la carga total de Rh_xS_y como se esperaba; de las micrografías de SEM se desprende una distribución de catalizadores (Rh_x-S_y) enormemente modificada y estrechamente relacionada con el grado de dispersión de cada uno de los catalizadores preparados, es decir, la distribución intrínseca de los cúmulos catalíticos que va desde una gran distribución de grupos de tipo bimodal (carga del 30 % en peso) hasta una distribución de unimodal muy fina a cargas bajas (carga del 15 % en peso). Además, en el caso de la carga al 15 % en peso, la muy buena distribución en los copos de Vulcan no solo permite un ahorro efectivo del 50 % en la cantidad de catalizador usado sino que, de forma más importante, permite aproximadamente dos veces más valor para la densidad superficial en número de partículas para este último. El tamaño de partícula típico de los cristalitos redondos de sulfuro se mide, en su mayor parte, entre 8,3 ± 6,7 nm y 5,6 ± 2,1 nm, para las muestras del 30 % en peso y del 15 % en peso, respectivamente. De acuerdo con los datos anteriores, el área específica (física) final que exponen los cristalitos de Rh_xS_y son muy similares para ambos electrocatalizadores, por consiguiente, la dispersión de Rh es mucho mayor en la muestra del 15 % en peso comparada con el 30 % en peso de material. Este comportamiento es muy importante desde la perspectiva tanto de la actividad como de la exposición de masa del catalizador sobre el soporte. La monodispersión de sulfuro para catalizadores de baja carga puede obtenerse seleccionando adecuadamente las condiciones de fabricación: el método para preparar el catalizador de la invención proporciona la preparación de una solución de un precursor de metal noble soluble, en este caso RhCl3, dispersando una cantidad predeterminada de carbono activo en polvo para obtener la carga requerida, añadiendo una solución de un reactivo tiónico, en este caso $(NH_4)_2S_2O_3$, de una manera escalonada y opcionalmente calentando la solución para reducir el tiempo de precipitación. El producto filtrado y secado se puede tratar térmicamente como es conocido en la técnica hasta alcanzar el grado requerido de cristalinidad para la aplicación diana, por ejemplo a una temperatura de 150 a 700 ºC.

Además de las características morfológicas más beneficiosas, la cristalografía/química (superficial) también contribuye a una mayor utilización de metales nobles en los electrocatalizadores de Rh_xS_y al 15 % en peso en comparación con el sistema al 30 % en peso. Las cargas electroquímicas asociadas con la oxidación/reducción superficial son casi dos veces más altas para la muestra del 15 % en peso que para la muestra estándar del 30 % en peso.

La Figura 2 muestra la actividad de RDE hacia la RRO de dos catalizadores de sulfuro de rodio soportados sobre carbono. Para obtener estas gráficas, se sonicó una suspensión de catalizador a base de isopropanol y se dispersó un volumen de alícuota (18 µl) de la misma sobre la superficie del disco de carbono vítreo a través de una micro-jeringa y en tres etapas a tiempos regulares. Las suspensiones se prepararon para obtener una carga de Rh_xS_y/C de 50 µg sobre la superficie del disco de 0,5 cm2 (carga específica de 0,2 mg/cm2) tanto para el sistema catalizador al 15 % en peso como al 30 % en peso. Después de dejar que la suspensión se secara sobre el disco a temperatura moderada bajo una lámpara de calor, se formó una fina capa de cobertura aplicando 116 µl de una solución de Nafion al 5 % en peso diluida 200 veces. Los experimentos RDE se llevaron a cabo en una célula electroquímica de tres electrodos normales que contenían la solución de ácido clorhídrico 1 M saturada en oxígeno. Se utilizaron un cable de Pt y un electrodo Ag/AgCl (NaCl 3M) como electrodos contador y de referencia, respectivamente. Todos los potenciales de los electrodos descritos en este documento, sin embargo, se representan frente a RHE (0,24 V frente a Ag/AgCl (NaCl 3M)).

Las curvas de polarización se tomaron a una velocidad de rotación de 900 rpm mientras se exploraba el potencial del electrodo a una velocidad de 20 mV/s.

Otros datos de RDE recogidos como se ha descrito anteriormente para tres conjuntos de catalizadores de sulfuro de metal noble de diferente carga se representan en la Figura 3: las tres series se refieren respectivamente a un primer catalizador de sulfuro de rodio soportado sobre carbono activo Vulcan XC 72, a un segundo catalizador de sulfuro de rodio soportado sobre carbono Ketjen Black de 900 m^2/g de área activa, y a un catalizador de sulfuro de rutenio, de nuevo sobre Vulcan XC 72. Como se puede observar, se obtienen gráficas de Vulcan muy acentuadas indicando que, en lo que se refiere a los catalizadores soportados sobre Vulcan, las composiciones de aproximadamente el 15 % de M_xS_y sobre carbono (M que se usa genéricamente para el metal noble) son sorprendentemente activas en términos de potencial de media onda determinado para RDE, y en general que en todo el intervalo del 12 al 18 % en peso M_xS_y muestra una actividad catalítica mejorada; fuera de este intervalo, es más probable que la carga del catalizador sea demasiado baja para soportar la RRO eficazmente o demasiado alta para preservar la distribución de partículas monodispersadas. Se observa una tendencia similar para el catalizador de Rh_x-S_y soportado por Ketjen; sin embargo, la actividad máxima se observa a una carga de aproximadamente el 60 % en peso debido al área específica más alta de este carbono.

Este comportamiento se entiende mejor observando la representación gráfica de la Figura 4, en la que la relación superficial de sulfuro de metal noble respecto al área específica de carbono se presenta como una función de la carga específica. Se puede observar que la tendencia de esta relación de área superficial en función de la carga de sulfuro sobre el soporte de carbono es muy similar a la tendencia del potencial de media onda determinada por RDE en la Figura 2. Desde el punto de vista cualitativo, se puede observar que se obtienen los catalizadores más activos cuando se maximiza la relación superficial del sulfuro de metal noble a carbono; además, se puede observar que los valores máximos de dicha relación son superiores a 0,20 para todo el catalizador considerado, superando

ligeramente el valor de 0,25 en el caso del catalizador más activo. Dichos valores generalmente son típicos para todos los catalizadores de sulfuro de metal noble soportados sobre carbono.

La Figura 5 muestra una correlación directa entre el catalizador de sulfuro y la relación de área superficial de soporte de carbono y la actividad catalítica determinada por RDE: hay una tendencia definida de aumento de la actividad a relaciones de área específica más alta, con los catalizadores que tienen una relación de área superficial mayor de 0,20 que son mucho más preferidos en términos de actividad catalítica.

La formulación de catalizadores muy activos con una carga específica reducida de metales nobles tiene una consecuencia importante en la carga de metal noble total requerida para los electrodos de difusión de gas que incorporan los mismos: los electrodos de difusión de gas para aplicaciones industriales realmente se obtienen recubriendo una capa delgada de catalizador sobre una banda conductora adecuada, y la carga específica de metal noble sobre carbono es directamente proporcional a la cantidad mínima de metal requerida para la formación de una capa activa continua. En la técnica anterior, se ha descrito un 30 % de Rh_xS_y sobre Vulcan XC-72 como catalizador preferido para la RRO en la electrólisis despolarizada con ácido clorhídrico y éste ha sido el único electrocatalizador de sulfuro de metal noble empleado hasta ahora en aplicaciones comerciales; la enseñanza de la presente invención permite seleccionar una carga específica óptima reduciendo de este modo la cantidad total de metal noble simplemente controlando la relación de área superficial de partículas de sulfuro de metal noble a partículas de carbono activo, disminuyendo así el coste del catalizador mientras se aumentan las prestaciones electroquímicas, como se muestra en el siguiente ejemplo.

Ejemplo

Dos catalizadores de sulfuro de rodio sobre Vulcan XC-72 de 250 m^2/g de área activa se prepararon a dos cargas específicas diferentes de metales nobles, respectivamente el 30 y el 15 % en peso, por medio de los siguientes procedimientos:

- Catalizador al 30 %

7,5 g de $RhCl_3 \cdot H_2O$ se disolvieron en 0,5 litros de agua desionizada, y la solución se sometió a reflujo; se añadieron 7 g de negro de humo Vulcan XC-72 de Cabot Corporation a la solución, y la mezcla se sometió a ultrasonidos durante 1 hora a 40 ºC; 8,6 g de $(NH_4)_2S_2O_3$ se diluyeron en 60 ml de agua desionizada, después de lo cual se determinó un pH de 1,64.

La solución de rodio/Vulcan se calentó a 70 ºC mientras se agitaba y se controlaba el pH. Una vez alcanzados 70 ºC, se añadió la solución de tiosulfato en cuatro partes alícuotas equivalentes (7,5 ml cada una), una cada 2 minutos. Entre cada adición, se verificó la constancia del pH, la temperatura y el color de la solución.

Después de que se hubo añadido la última parte alícuota de solución de tiosulfato, la solución resultante se calentó a 100 ºC y se mantuvo esa temperatura durante 1 hora. La reacción se controló comprobando los cambios de color: el color rosa/naranja intenso inicial, viró progresivamente a marrón a medida que progresaba la reacción, y por último se volvió a incoloro tras la finalización de la reacción, indicando así una absorción total de los productos sobre el carbono. También se llevaron a cabo pruebas puntuales en esta fase en diversos tiempos con un papel de acetato de plomo, lo que confirmó que no había presente ion sulfuro libre en el entorno de reacción en cualquier momento. El precipitado se dejó sedimentar y a continuación se filtró; el filtrado se lavó con 1000 ml de agua desionizada para eliminar cualquier exceso de reactivo, a continuación se recogió una torta de filtración y se secó al aire a 110 ºC durante toda la noche. El producto seco se sometió finalmente a un tratamiento térmico en atmósfera de argón que fluye durante 1 hora a 650 ºC, resultando en una pérdida de peso de 22,15 %.

- Catalizador al 15 %

3,75 g de $RhCl_3 \cdot H_2O$ se disolvieron en 0,3 litros de agua desionizada, y la solución se sometió a reflujo; se añadieron 8,5 g de negro de humo Vulcan XC-72 de Cabot Corporation a la solución, y la mezcla se sometió a ultrasonidos durante 1 hora a 40 ºC; se diluyeron 4,3 g de $(NH_4)_2S_2O_3$ en 30 ml de agua desionizada, después de lo cual se determinó un pH de 1,84.

La solución de rodio/Vulcan se calentó a 70 ºC mientras se agitaba y se controlaba el pH. Una vez alcanzados 70 ºC, se añadió la solución de tiosulfato en cuatro partes alícuotas equivalentes (15 ml cada una), una cada 2 minutos. Entre cada adición, se verificó la constancia del pH, la temperatura y el color de la solución.

Después de que se hubo añadido la última parte alícuota de solución de tiosulfato, la solución resultante se calentó a 100 ºC y se mantuvo esa temperatura durante 1 hora. La reacción se controló comprobando los cambios de color: el color rosa/naranja intenso inicial, viró progresivamente a marrón a medida que

progresaba la reacción, y por último se volvió a incoloro tras la finalización de la reacción, indicando así una absorción total de los productos sobre el carbono. También se llevaron a cabo pruebas puntuales en esta fase en diversos tiempos con un papel de acetato de plomo, lo que confirmó que no había presente ion sulfuro libre en el entorno de reacción en cualquier momento. El precipitado se dejó sedimentar y a continuación se filtró; el filtrado se lavó con 1000 ml de agua desionizada para eliminar cualquier exceso de reactivo, a continuación se recogió una torta de filtración y se secó al aire a 110 ºC durante toda la noche. El producto seco se sometió finalmente a un tratamiento térmico en atmósfera de argón que fluye durante 2 horas a 650 ºC, resultando en una pérdida de peso del 17,5 %.

También se comprobaron los rendimientos en la electrólisis de ácido clorhídrico de los catalizadores anteriores incorporados en una estructura de difusión de gas en una tela conductora como se conoce en la técnica. Se obtuvieron capas de catalizador/aglomerante con una carga de metal noble, respectivamente, de 10 y 4,5 g/m^2 para muestras del 30 % y el 15 % de Rh_xS_y/C en un difusor de gas a base de tejido de carbono ELAT® producido por De Nora North America/EE. UU.; como aglutinante se utiliza PTFE de una suspensión acuosa. Los electrodos de difusión de gas así obtenidos se sinterizaron a 340 ºC bajo ventilación forzada, y a continuación se utilizaron como cátodos de reducción de oxígeno en una célula de electrólisis de ácido clorhídrico de laboratorio. No se observó una disminución notable en el rendimiento de las células al pasar de un GDE que tiene un 10,0 g/m^2 (30 % en peso de Rh_XS_y) de carga a uno que tiene un 5,0 g/m^2 de carga (15 % en peso de Rh_XS_y). La carga más alta de los GDE de Rh_xS_y disponibles en el mercado no parece mejorar adicionalmente el rendimiento global de la célula; por el contrario, la actividad del electrodo alcanza una meseta. Este resultado es de gran importancia práctica, ya que muestra que el catalizador de electrodo poco cargado (15 % en peso de Rh_xS_y) puede tener un coste competitivo con respecto a al GDE tradicional (30 % en peso de Rh_xS_y). El aumento de la actividad catalítica del 15 % en peso de Rh_xS_y/C es aún más visible por debajo de la 4 kA/m^2 (región cinética); a esta densidad de corriente se registró una tensión de la célula de 1,1 ± 0,1 V para la muestra del 30 % en peso y de 1,1 ± 0,1 V para el 15 % en peso después de un período de acondicionamiento inicial durante una operación de dos semanas.

La descripción anterior no debe tener como objetivo limitar la invención, que se puede poner en práctica según diferentes formas de realización sin apartarse de los alcances de la misma, y cuya extensión está únicamente definida por las reivindicaciones adjuntas.

En toda la descripción y reivindicaciones de la presente solicitud, el término “comprender” y variaciones del mismo, tal como “que comprende” y “comprende” no pretenden excluir la presencia de otros elementos o aditivos.

La discusión de documentos, actos, materiales, dispositivos, artículos y similares se incluye en esta memoria descriptiva únicamente con el fin de proporcionar un contexto para la presente invención. No se sugiere o se representa que cualquiera o todas estas materias formen parte de la base de la técnica anterior o fueran el conocimiento general común en el campo relevante para la presente invención antes de la fecha de prioridad de cada reivindicación de esta solicitud.

REIVINDICACIONES

1. Catalizador para la reducción electroquímica de oxígeno que comprende un sulfuro de metal noble soportado sobre carbono activo, **caracterizado por que** las partículas de sulfuro de metal noble están monodispersas sobre las partículas de carbono activo y la relación de área superficial de las partículas de sulfuro de metal noble a las partículas de carbono activo es de al menos 0,20.

2. El catalizador de la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho sulfuro de metal noble es un sulfuro de rodio.

3. El catalizador de la reivindicación 2, **caracterizado por que** la carga específica de dicho sulfuro de rodio es del 12 al 18 % en peso sobre un carbono activo de 200 a 300 m^2/g de superficie.

4. El catalizador de la reivindicación 3, **caracterizado por que** dicho carbono activo es Vulcan XC-72.

5. El catalizador de las reivindicaciones 3 o 4, **caracterizado por que** dicha relación de área superficial de sulfuro de metal noble a carbono activo es de al menos 0,25.

6. Electrodo de difusión de gas que comprende el catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores sobre una banda conductora.

7. El electrodo de difusión de gas de la reivindicación 6, en el que la carga de dicho sulfuro de metal noble por unidad de área está comprendida entre 3 y 5 g/m^2.

8. Método para la fabricación de un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende las etapas de:

- preparar una solución de un compuesto precursor de dicho metal noble
- dispersar dichas partículas de carbono activo en dicha solución de compuesto precursor
- preparar una solución de un compuesto tiónico seleccionado del grupo de tiosulfatos y tionatos
- hacer reaccionar paso a paso dicha solución de compuesto tiónico con dicha solución precursora que contiene carbono en una proporción predeterminada.

9. El método de la reivindicación 8, que comprende además la etapa de someter el producto filtrado y secado a un tratamiento térmico a una temperatura de 150 a 700 ºC.

10. El método de las reivindicaciones 8 o 9, en el que dicho compuesto precursor es un cloruro.

11. Proceso de electrólisis de soluciones acuosas de ácido clorhídrico en el que la mejora comprende usar como cátodo el electrodo de difusión de gas de las reivindicaciones 6 o 7.

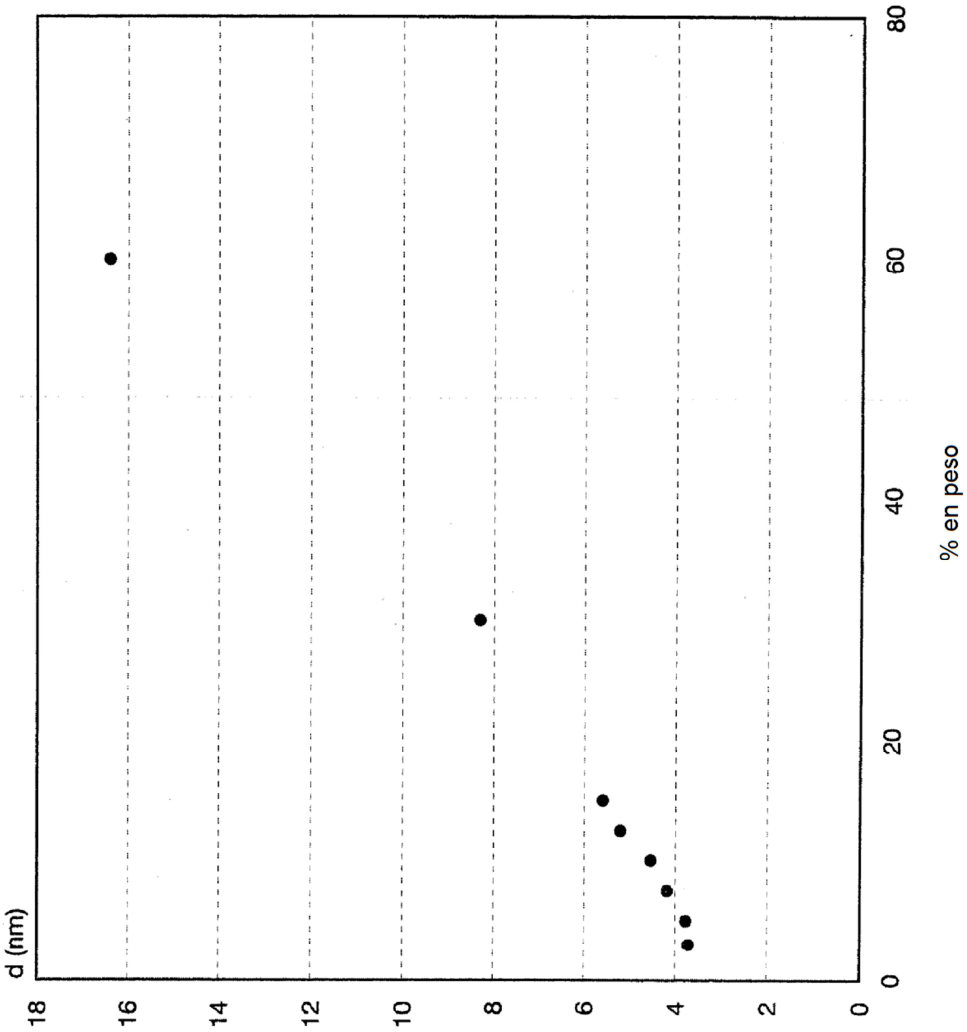


Fig. 1

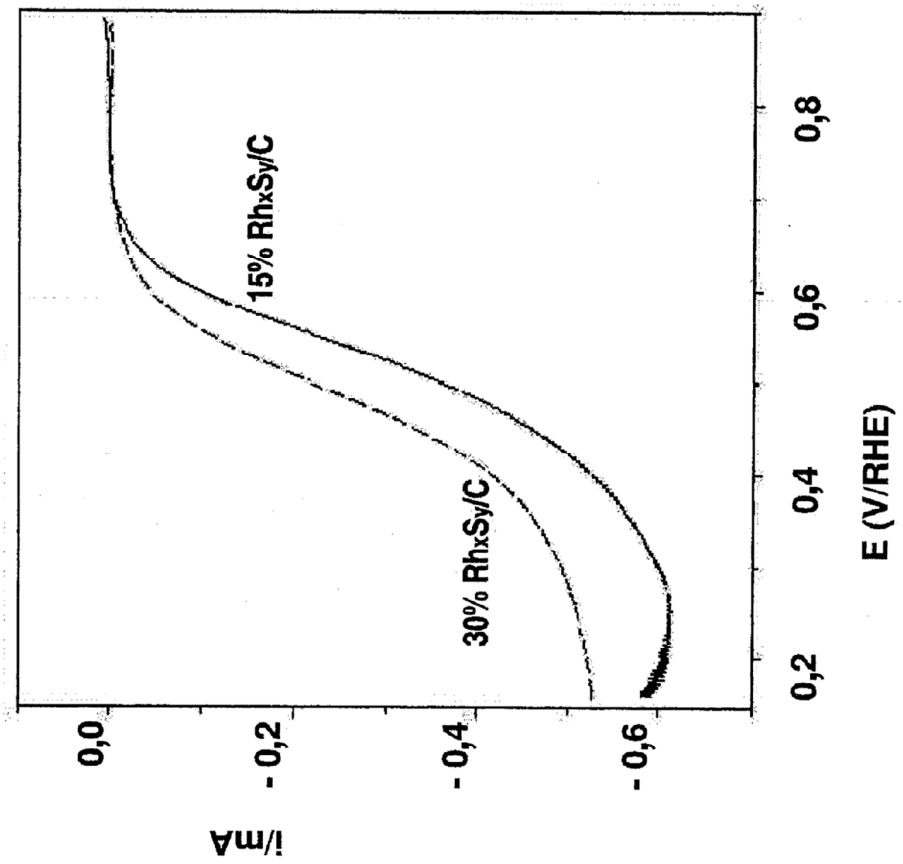


Fig. 2

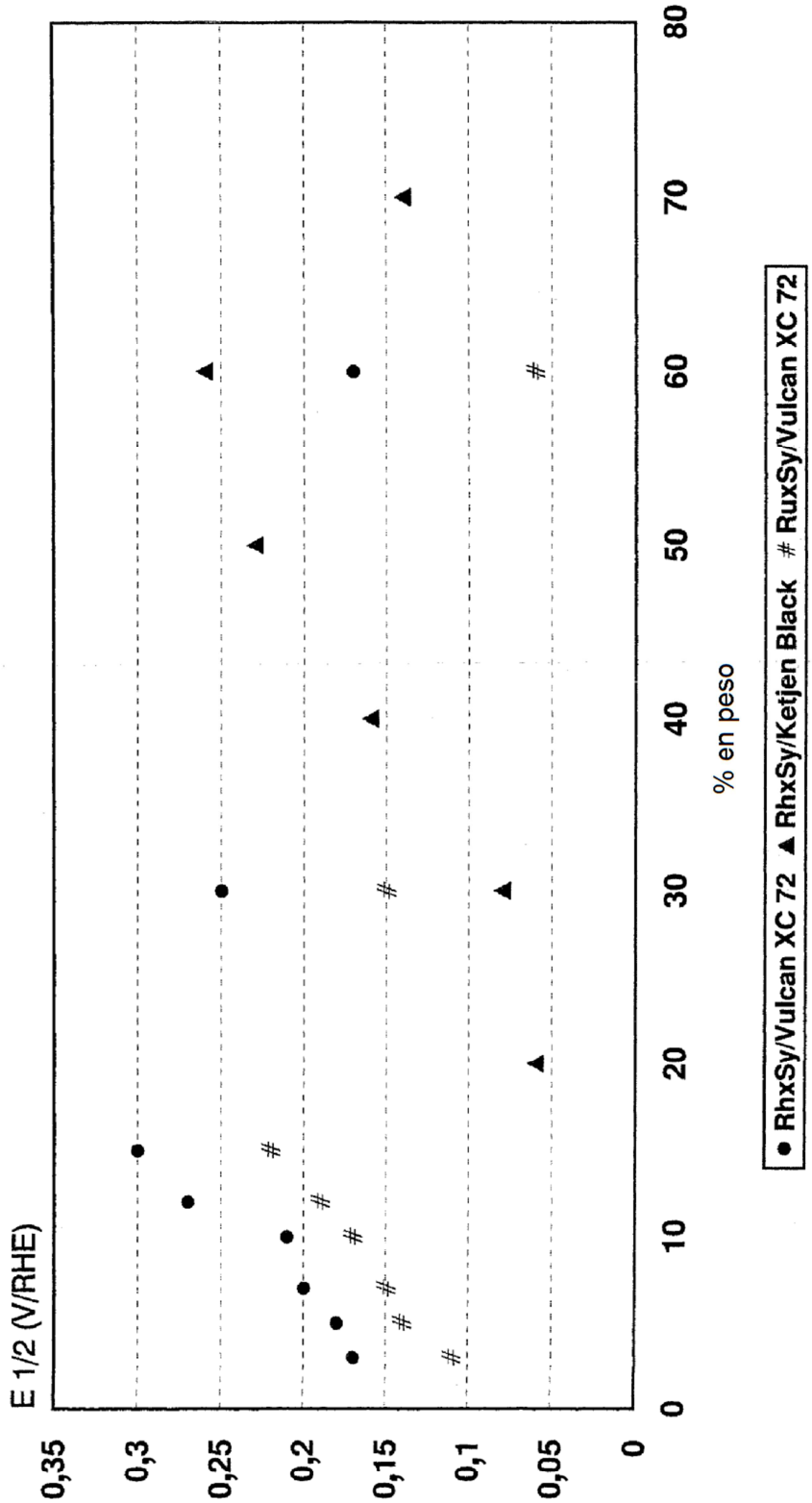

E 1/2 (V/RHE)
0,35
0,3
0,25
0,2
0,15
0,1
0,05
0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
% en peso
● RhxSy/Vulcan XC 72 ▲ RhxSy/Ketjen Black # RuxSy/Vulcan XC 72

Fig. 3

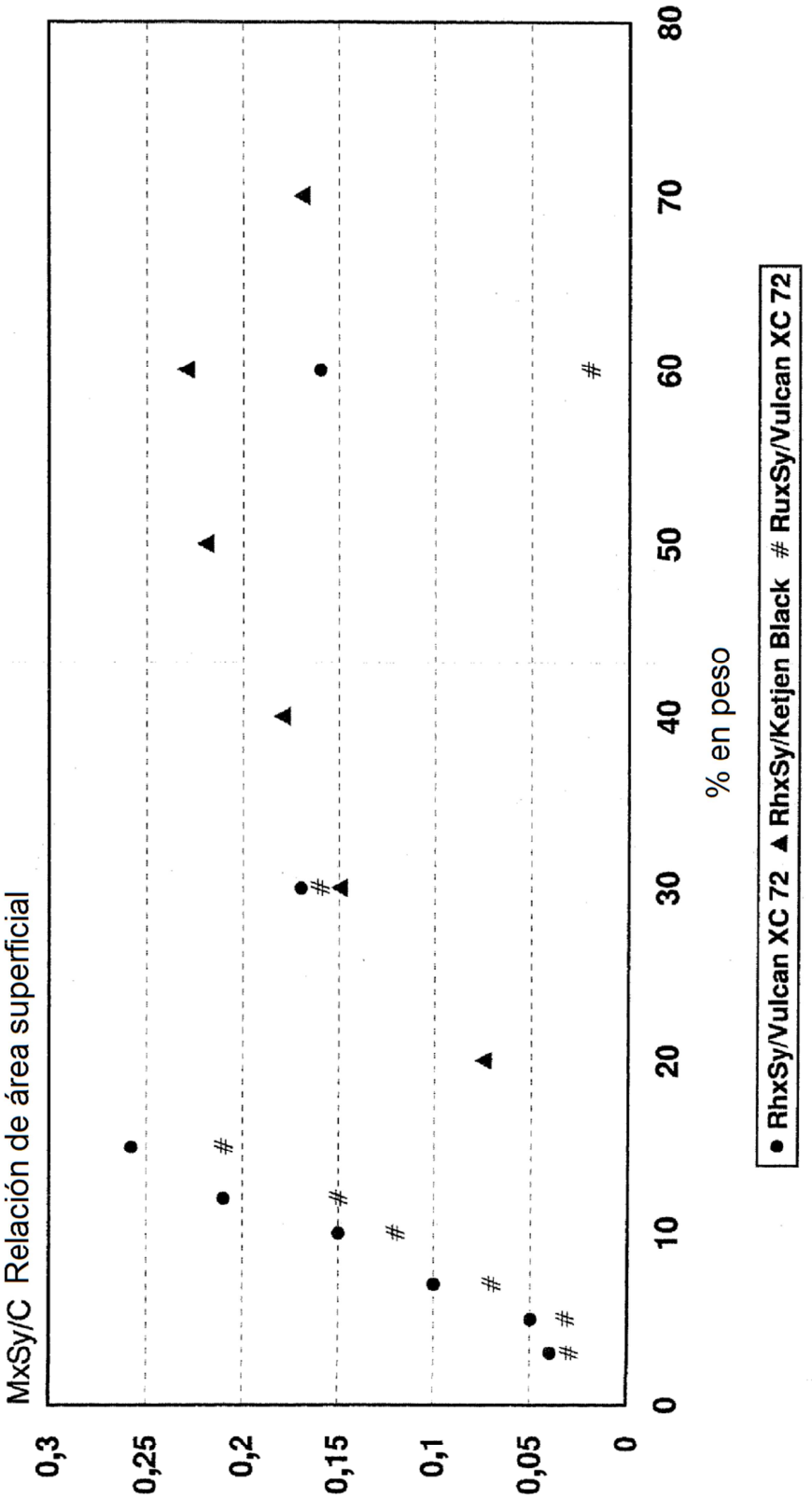

MxSy/C Relación de área superficial
0,3
0,25
0,2
0,15
0,1
0,05
0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
% en peso
● RhxSy/Vulcan XC 72 ▲ RhxSy/Ketjen Black # RuxSy/Vulcan XC 72

Fig. 4

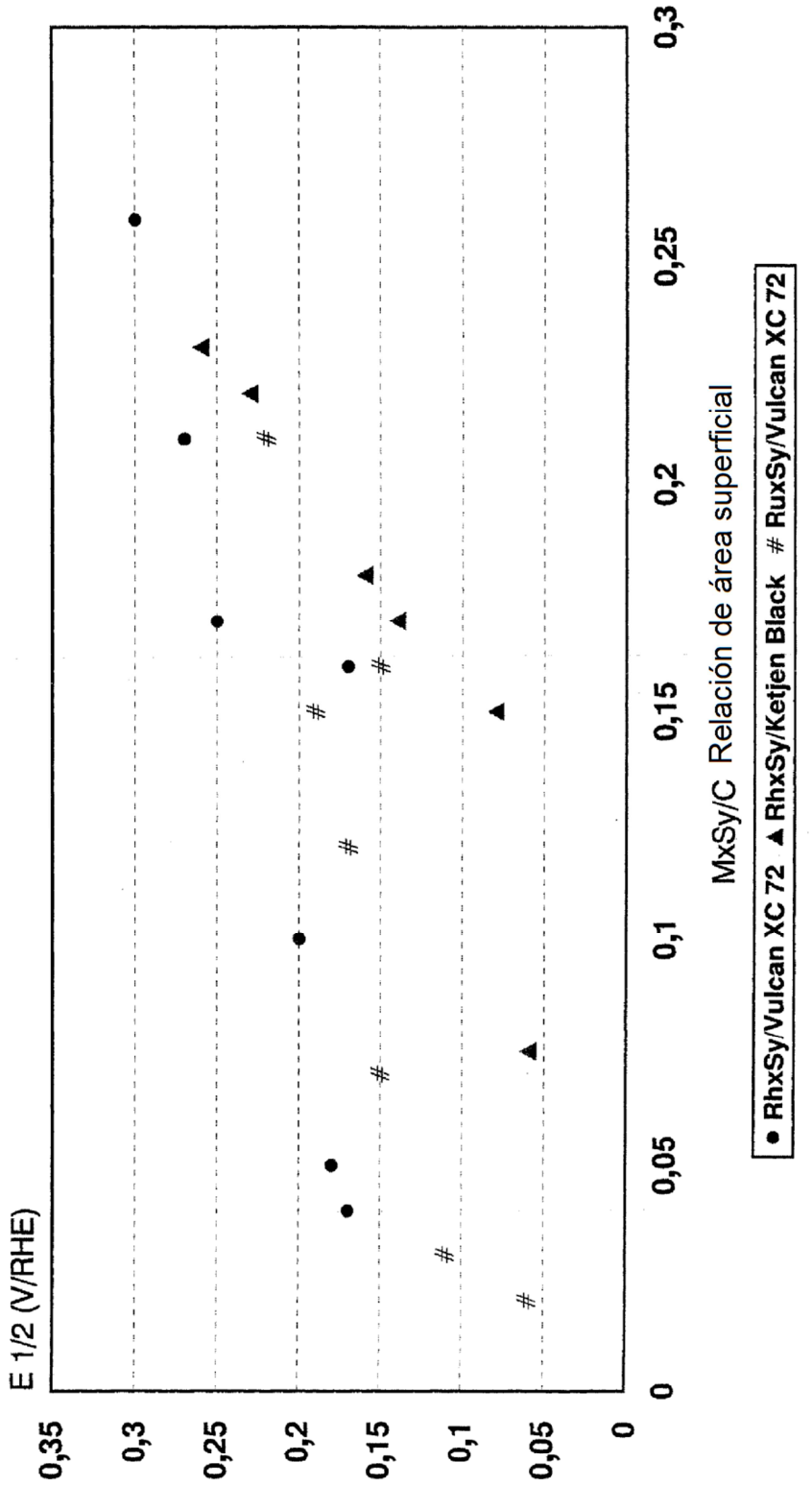

E 1/2 (V/RHE)
0,35
0,3
0,25
0,2
0,15
0,1
0,05
0
0
0,05
0,1
0,15
0,2
0,25
0,3
MxSy/C Relación de área superficial
● RhxSy/Vulcan XC 72 ▲ RhxSy/Ketjen Black # RuxSy/Vulcan XC 72

Fig. 5