

KIVONAT

A találmány tárgyát ipari elektrolizálóberendezésekben oxigén redukálására szolgáló olyan új továbbfejlesztett ródiump-szulfid katalizátor képezi, amely a korrózióval, valamint a szerves vegyületek okozta mérgeződéssel szemben rendkívül ellenálló, ami ezen katalizátort különösen alkalmassá teszi vizes sósav elektrolízisében való alkalmazásra még olyan esetekben is, amikor szerves szennyezőanyagokat tartalmazó műszaki minőségű sósavat használnak. Az előállítási eljárás módosításával a katalizátor aktivitása és állaga lényegesen javul.

10

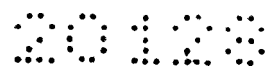
full. abra &
fig

ELEKTROKATALIZÁTOR, KÜLÖNÖSKÉPPEN RÓDIUM-SZULFID
ELEKTROKATALIZÁTOR, VALAMINT ELJÁRÁS ANNAK LÉTREHOZÁSÁRA

Az értékes klórgáz kinyerésére jól ismert módszer a vizes HCl oldatok elektrolízise. A vizes sósav egy bőséges mennyiségben rendelkezésre álló vegyi melléktermék, különösen a klórt reagensként alkalmazó vegyi üzemekben; ilyen esetben az elektrolizálóberendezés anódterében képződött klór nyersanyag formájában visszatáplálható a vegyi üzembe. Az energiafelhasználásban mutatkozó jelentős mértékű csökkenés következtében az elektrolízis rendkívül vonzóvá válik, ha a hagyományos hidrogénfejlesztő katódot oxigénfogyasztó gázdifúziós elektródra cserélik. A gázdifúziós elektród ilyen körülmények közötti sikeres működése alapvetően függ a katalizátor jellegétől és teljesítményétől, továbbá a gázdifúziós elektród szerkezetétől.

Általában a platinát az oxigén elektrolitikus redukálásához széles feltétel-tartományban a leghatékonyabb katalizátornak tartják. A gázdifúziós elektródok platinaalapú katalizátorokkal történő aktiválása a területen járatos szakember számára jól ismert, és az azt üzemanyagcellákban, valamint a különböző típusú elektrolizálóberendezésekben széles körben alkalmazzák. Mindazonáltal a vizes HCl elektrolízise a platina katódkatalizátorként való alkalmazása szempontjából néhány komoly hátrányt vet fel, mivel a gázdifúziós katód számára elkerülhetetlen, hogy a kloridionokat és az oldott klórt tartalmazó folyékony elektrolittal legalább részlegesen érintkezésbe kerüljön. A platina mindenekelőtt rendkívül hajlamos a kloridion-mérgeződésre, ami károsan befolyásolja oxigénredukáló képességét. A mérgeződés egy másik forrását a szennyező elemek, különösen a szerves elemek képezik, amelyek az esetek többségében az elektrolízisen áteső sósav melléktermékben oldott állapotban vannak jelen.

Ennél fontosabb azonban, hogy a sósav és az oldott klórgáz egyesített komplexképző hatása a platina fémet oldható sóvá változtatja, ami feloldódik és így a platinát a gázdifúziós elektródokban történő használatra alkalmatlanná teszi. Emellett az elektrolizálóberendezések időszakos leállításainál különös gondossá-
gú óvintézkedések szükségesek, különben a katódfeszültségben fellépő hirtelen



eltolódás az erősen reakcióképes vegyi környezettel együtt a katalizátor jelentős mennyiségének a feloldódását, valamint a megmaradó rész részleges inaktiválódását okozza. Míg az elektrolizálóberendezések tervezett leállításaihoz járulékos költségek megjelenése mellett egyedi módszerek dolgozhatók ki, az előre nem látható események, például a villamos hálózatban bekövetkező áramszünet okozta hirtelen, szabályozás nélküli leállások esetén semmit vagy csak nagyon keveset lehet tenni.

Úgy tűnik, a platinacsoportba tartozó további fémek sorsa ehhez hasonló. Például Pourbaix *Vizes oldatokbeli elektrokémiai egyensúlyok atlasza* című munkája szerint a finomra darabolt ródium fém forró tömény kénsavban, királyvízben és oxigéneztet sósavban könnyedén oldódik. Ehhez hasonlóan a (hidratált) $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ HCl-ben, valamint egyéb savakban könnyen oldódik. Ezen problémák az US-5,958,197 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalomban tárgyalt ródium/ródium-oxid alapú katalizátorral részben enyhítésre kerültek. Speciálisan, a ródium/ródium-oxid rendszer – bár az oxigén redukálása tekintetében a platinánál valamelyest kisebb aktivitással bír – a kloridionok által nem mérgeződik. A platinához képest a kis mennyiségben oldott klórt tartalmazó vizes sósavval szembeni kémiai ellenállóképesség is érzékelhetően növekszik. Mindazonáltal ahhoz, hogy a szóban forgó katalizátor egy elegendően aktív és stabil formájához eljussunk, egy aktiválási lépés végrehajtására van szükség, és amikor egy ilyen katalizátort gázdifúziós elektród részévé kell tenni, bizonyos korlátozások merülnek fel. Példának okáért a katalizátor kémiai és elektronállapota a gázdifúziós elektród napjainkban ismert gyártásának egyik nagyon elterjedt lépését képező levegőben végzett szinterelés során megváltozik. Ezen lépés helyettesítésére vagy a katalizátor aktív és stabil formájának az ezen lépést követő visszaállításához fáradságos és/vagy költséges műveleteket kell végrehajtani, amint azt az US-5,958,197 sz. szabadalom ismerteti. A fent említett ródiummal/ródium-oxiddal együtt járó korlátozásokat az US-6,149,782 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalom szerinti új ródium-szulfid katalizátor legyőzte. Vizsgálataink során azt találtuk, hogy a gyártási eljárásba beiktatott néhány változtatás következtében az US-6,149,782 sz. szabadalom szerinti kitanításhoz képest a teljesítményben és az állagban váratlan javulások jelentkeznek.

A jelen találmánnyal célunk erősen korrozív közegek esetében kívánatos és előre nem várt kémiai stabilitással rendelkező, oxigén redukálására szolgáló javított katalizátor létrehozása, amelynél az említett javulásokat a kiindulási anyagok előkezelésén keresztül érjük el.

- 5 A találmánnyal további célunk szerves szennyezők jelenlétében kívánatos és előre nem várt elektrokatalitikus aktivitást mutató, oxigén redukálására szolgáló javított katalizátor létrehozása is.

- 10 A jelen találmánnyal emellett további célunk még kívánatos és előre nem várt elektrokatalitikus tulajdonságokkal, valamint kisebb és jóval állandóbb üzemi feszültséget mutató, javított katalizátorral ellátott új gázdifúziós elektródok létrehozása is.

A találmánnyal emellett további célunk még egy, a találmány szerinti gázdifúziós elektródot tartalmazó elektrolizáló cella megvalósítása, valamint a sósav klórrá való elektrolizálására szolgáló javított eljárás kidolgozása is.

- 15 A találmány most bemutatott, valamint további céljai és előnyei az alábbi részletes kitanításból válnak majd nyilvánvalóvá.

- 20 A találmány szerinti új elektrokémiai katalizátor ródiум-szulfidot tartalmaz, amely elrendezhető villamosan vezető inert hordozón vagy lehet hordozótól mentes. Ezen katalizátor a felhasználását megelőzően semmilyen aktiválási lépést nem igényel, továbbá kloridionok, valamint szerves molekulák jelenlétében az oxigén redukálására irányuló elektrokatalitikus aktivitását meglepő módon teljes egészében megtartja. Sőt mi több, a találmány szerinti katalizátor a vizes sósav-klór keverékek komplexképző hatására meglepő módon nem oldódik, így sósavas elektrolizálóberendezésekben való alkalmazása esetén a leállások folyamán
25 semmilyen különleges óvintézkedésre nincs szükség.

- 30 A találmány szerinti katalizátor előnyösen szövetek legalább egyik oldalára van felhordva és használható önmagában, kötőanyaggal együtt, villamosan vezető hordozóval és kötőanyaggal keverve vagy villamosan vezető hordozóra felhordva és kötőanyaggal egyesítve. A kötőanyag lehet hidrofób vagy hidrofil, továbbá a keverék felhordható a szövetek egyik vagy mindkét oldalára. A szöveteket képezheti szőtt vagy nemszőtt vagy szénből készített anyag, karbonpapír vagy tet-

szőleges villamosan vezető, korrozív hatású elektrolitoldatokkal szemben ellenálló fémháló.

A nagy felületi területtel rendelkező hordozók közé tartozik például a grafit, a szén különféle formái, valamint az egyéb finomra feldarabolt hordozók, előnyös
5 azonban a korom.

Az ilyen katalizátorral bevont szövetedékeket hagyományos üzemi körülmények között, különösen erősen reakcióképes környezetben és alacsony tisztaságú reagenseket használva, például a melléktermékként keletkező sósav elektrolízise esetén, korábban el nem érhető cellafeszültségekkel, áramsűrűségekkkel, valamint
10 élettartammal bíró gázdiffúziós katódokként alkalmazhatjuk.

A találmány szerinti katalizátor előállításánál a továbbfejlesztések egyike abban áll, hogy először a ródium-klorid elővegyületet refluxálás mellett az egyensúlyi izomereioszlás eléréséig hevítjük. Az egyensúlyi állapot elérésének bizonyítására a ródium-klorid izomereioszlásának fejlődését ultraibolya/látható fény spektroszkópiával követjük nyomon. Amint azt a felvett félhullám-feszültség adatokban
15 jelentkező növekedés mutatja, az eredményül kapott ródium-szulfidnak javult a teljesítménye.

A ródium-szulfid elektrokatalizátornál további javulás akkor jelentkezik, ha az elektrokatalizátort erősen diszpergált koromra ülepítjük, függetlenül attól, vajon
20 a ródium-szulfidot refluxálásnak alávetettük-e.

A ródium-klorid sóval való összekeverést megelőzően a kormot nagyenergiás keverőkkel diszpergáljuk. Az eljárások egyikét mikroszkópikus fluidizációs egységgel valósítjuk meg, amely egy nyomáshajtott rendszer és például a Microfluidics (Newton, MA, USA) cégtől szerezhető be.

Egyéb módszerek forgórészt/állórészt használnak, ahol a lapátok egyik sorozata rögzített, míg a lapátok másik sorozata a rögzített sorozat körül nagy sebességgel forog. Egy ilyen művelet a mintára nagy nyírást fejt ki. A forgórészes/állórészes módszert gyakran szakaszos üzemmódban végezzük. Egy lehetséges további eszközt egy olyan malom képvisel, amelynél a nyíróenergia oldatba
25 táplálását lemezekkel ellátott forgó dob valósítja meg. A Kady Company (Scarborough, ME, USA) cég ilyen gépek széles skáláját biztosítja. Az ilyen és ehhez hasonló eszközöket „homogenizátoroknak” hívják, azok a szilárdanyag fo-



lyadékokba történő egyenletes és állandó diszpergálásának alapvető feladatát hajtják végre. A következőkben bemutatásra kerülő példák részletesen tárgyalnak majd egy ilyen előállítást, és emellett olyan ródium-szulfid katalizátorra vonatkozó eredményekről számolnak be, amely eredmények koromdiszperzió előállítására 5 irányuló egyszerű keverés esetében előre nem várhatóak.

A legjobb eredményeket a két tulajdonság kombinálásával kapjuk, vagyis egyetlen ródium-klorid izomer erősen diszpergált koromra történő ülepítésével, ami egy, a félhullám-feszültséget jelentős mértékben megnövelő elektrokatalizátort eredményez.

10 A refluxált ródium-klorid oldatkeveréket diszpergált korommal keverjük össze, majd egy ultrahangos lépésnek vetjük alá. Ezt követően hidrogén-szulfid gázt vízben oldható ródiumsó vizes oldatába bekeverve ródium-szulfid komplexet állítunk elő. A hidrogén-szulfid hordozójaként nitrogéngázt használunk, továbbá a reakció befejeződését követően a feleslegben jelen lévő hidrogén-szulfid kiöblíté-
15 séhez előnyösen tiszta nitrogénáramot használunk. Az eredményül kapott szilárdanyagot szűrés, mosás és például 125°C hőmérsékleten történő állandó tömegre szárítás útján nyerjük ki. A ródium-szulfid eredményül kapott formáját a ródium-szulfid katalizátor jól meghatározott kristályos formájának elérése céljából inert atmoszférában 550-650°C, előnyösen legalább 600°C hőmérsékleten hevítésnek
20 kell alávetni. A hevítést az adag méretétől függően néhány órán át végezhetjük, a hőmérséklet megválasztása az elegendően stabil és aktív katalizátor képződése szempontjából kritikus.

Ha a hőmérséklet túlságosan alacsony, például 300°C, az eredményül elő-
álló kristályok nem élesen meghatározottak és a katalizátor stabilitása nem kielé-
25 gítő. Ha a hőmérséklet túlságosan magas, vagyis 725°C, a hordozótól mentes katalizátor ugyan kiváló savstabilitással rendelkezik, ám elektrokémiai aktivitása nem megfelelő.

A találmányt a következőkben a csatolt rajzra hivatkozással ismertetjük részletesen, ahol az

30 – 1. ábra forgó korongelektród (RDE) csúcsán elhelyezett és feszültségolvasásnak alávetett ródium-szulfid katalizátor minta esetében nyert jellegzetes hidrodinamikai voltammogramot ábrázol. A háromelektródos összeállítás egy telített

kalom referencia elektródot (SCE), valamint egy platinahuzal ellenelektródot alkalmaz. Az oldatot 5%-os HCl képezi, a vizsgálatot szobahőmérsékleten, levegővel telített állapotban végezzük. A fél platómagasságnál lévő 1/2-hullám helyet tekintjük az analitikai feszültségnek; a

- 5 – 2. ábra HCl-ből oxigéndepolarizált gázdifúziós elektród alkalmazásával történő Cl_2 fejlesztésnél használt, gázdifúziós elektródok vizsgálatára szolgáló áramlási összeállítás vázlatos rajza; a
- 3. ábra az 1. példa vagy az 1. ellenpélda szerinti eljárások alkalmazásával előállított és a 2B példa szerinti gázdifúziós elektródokba behelyezett katalizátorok sorozatán felvett görbe, ahol az egyes katalizátorokat először forgó korongelektródot használva, majd ezt követően a 2. ábrán szemléltetett összeállításban vizsgált gázdifúziós elektródban értékeltük. A görbe a forgó korongelektródos vizsgálatban nyert analitikai feszültséget hasonlítja össze az ugyanazon katalizátorra a laboratóriumi cellában nyert analitikai feszültséggel; a
- 10 – 4. ábra az 1. ellenpélda szerinti katalizátor, a kiindulási sót kizárólag refluxálásnak alávetve előállított katalizátor, a kormot kizárólag diszpergálva és a keveréket akusztikusan besugározva készített katalizátor, valamint a refluxálás és a diszpergálás/akusztikus besugárzás kombinálásával nyert katalizátor esetében jelentkező 1/2-hullám helyeket hasonlítja egymással össze; míg az
- 15 – 5. ábra $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ oldatokon közvetlenül az oldatba vitelt, illetve 2,5 órányi refluxálást követően felvett jellegzetes ultraibolya/látható spektrumot szemléltet.
- 20

Az alábbi példákban a találmány néhány előnyös példakénti kiviteli alakját mutatjuk be, a találmány azonban nem korlátozódik csupán ezen speciális kiviteli alakokra.

25

1. PÉLDA

Szénen lévő ródium-szulfid 100 grammnyi adagját készítjük el az alábbiak szerint. Deionizált vízhez körülbelül 69 g/l Rh fém koncentráció elérése céljából adott mennyiségű ródium-klorid sót adunk. Az oldatot egy éjszakán keresztül, vagyis körülbelül 16 órán át (95-100°C hőmérsékleten) refluxálásnak vetjük alá. A refluxálás előrehaladását ultraibolya/látható (UV/VIS) spektrumon követjük nyomon. A 470-475 nm-nél és a 374-380 nm-nél tekintett abszorpciók hányadosa a 0,9-1,1 tartományban kell legyen, és a refluxálás befejeződésekor előnyösen ép-

30

pen 1 kell legyen. A 2,5 órányi refluxálást követően felvett jellegzetes spektrumot az 5. ábra mutatja.

Egy ettől független művelet keretében 64,0 g Vulcan XC-72 anyagot egy nagy (körülbelül 4 literes) főzőpohárban elhelyezett 2,0 l deionizált vízzel keverünk össze. A keveréket egy Silverson® típusú rotoros keverővel nagy nyírást megvalósító keverésnek vetjük alá. A keveréket 6500-9000 1/perc fordulatszámon vízszintes és függőleges irányban egyaránt erősen keverjük 15 percig. A nagy nyírást megvalósító keverést követően a diszpergált szénkeveréket nagy keverőrúddal ellátott edénybe továbbítjuk és a 69 g/l koncentrációjú RhO oldatból 400 ml-t (vagyis 27,6 g Rh fémet) adunk hozzá. Ezt követően az oldatot a mágneses keverő-
lapon legalább 5 percig keverjük.

A fém és a korom keverékének további feldolgozása keretében az edényt 20 percre ultrahangos fürdőbe helyezzük, majd 30-60 percig körülbelül 30 liter/óra átömlés mellett nitrogénnel fúvatjuk át. Ezt követően az edényen keresztül a kívánt, jellemzően mintegy 8-9 liter/óra átömlés mellett H₂S-t buborékoltatunk át, miközben a nitrogén 30 liter/óra átömlését továbbra is fenntartjuk. 5 órával a H₂S buborékoltatásának a megkezdését követően az oldatkeverékből mintát veszünk, amit átszűrünk és amelynek Rh-tartalmát a termék szénhordozón való adszorpciójának megerősítése végett XRF vagy UV/VIS módszerrel ellenőrizzük. A termék szénen való teljes adszorpciójának megerősítését követően a hidrogén-szulfid áramot megszakítjuk, a nitrogénnel végzett átfúvatást azonban egész éjjel folytatjuk. A katalizátort a következő napon vákuumszivattyút használva Buchner-féle tölcséren szűrjük keresztül, az edény kismértékű (körülbelül 30 ml) kiöblítésétől eltekintve átmosás nélkül. Az átszűrt közbenső terméket egy éjszakára körülbelül 120°C hőmérsékletű szárítószekrénybe helyezzük. A szárítást követően 1 órán keresztül argonnal szobahőmérsékleten történő átfúvatással kemencét preparálunk. A kemence hőmérsékletét az inert gázos átfúvatás mellett szobahőmérsékletről 1 óra alatt 650°C-ra növeljük, majd 2 órán keresztül 650°C-on tartjuk. A fűtőegység kikapcsolását követően a kemencét egy éjszakán át argonban hagyjuk szobahőmérsékletre lehűlni. A katalizátort kemencéből való eltávolítását követően elemzésnek vetjük alá és gázdiffúziós elektróddá vagy membránelektrod-szerkezetté dolgozzuk fel.

1. ELLENPÉLDA

Az alábbi folyamattal 100 g, hordozót tartalmazó ródiium-szulfidot készítetünk: 57,3 g $\text{RhCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ -t (39,88% ródiium fémet) pH-beállítás nélkül 2 l deionizált vízben oldottunk fel, majd ehhez 53,4 g Vulcan XC-72 aktív szenet adtunk és a
5 keveréket mágneses keverővel zagyosítottuk.

Ezt követően a szuszpenzió keresztül környezeti hőmérsékleten hordozógázként nitrogént alkalmazva hidrogén-szulfid gázt buborékolattunk át. A keveréket az előzőekben leírtak szerint 7 órán át hagytuk reagálni. A reakció lejátszódását követően a visszamaradt H_2S eltávolítása céljából a rendszeren nitrogént fúvattunk át. A szilárdanyag elválasztása céljából a visszamaradt oldatot vákuumszűrésnek vetettük alá, majd ezt követően a szilárdanyagot deionizált vízzel átmostuk és 125°C -on állandó tömegre szárítottuk.
10

Az eredményül kapott katalizátorpogácsát végezetül finom porrá őröltük és áramló argon mellett 2 órán át 650°C hőmérsékletnek vetettük alá. A szénen ródi-
15 um fémként számítva 27-28% katalizátormennyiséget kaptunk.

2. PÉLDA

A fentiekben előállított katalizátorokat, valamint a kereskedelmi forgalomban (például az E-TEK, Inc. cégtől) beszerezhető Vulcan XC-72 anyagon elrendezett platínát az alábbiak szerint több különböző elrendezésben hasznosíthatjuk. A
20 találmány szerinti katalizátort a gázdifúziós elektród felépítése nem korlátozza.

(a) ELAT[®] elektród: a kereskedelmi forgalomban beszerezhető termékek közül 254-381 μm vastag, egységnyi fonal/töltőanyag hányadossal rendelkező és milliméterenként 1-2 szál fonalat tartalmazó, továbbá 97-99% széntartalmú szénszövet szöveteket választottunk. Céljainknak előnyösen 127-1270 μm vastag szénszövet is megfelelt volna. A szénszövet mindkét oldalára fluorral kezelt polimer (DuPont cég által Teflon[®] védjegy alatt forgalmazott poli(tetrafluor-etilén)) és Shawinigan acetilénkorom (forgalmazó: Cabot Corp.) keverékét hordtuk fel 8-10 mg/cm^2 összmenyiségű bevonat eléréséig, az egyes rétegek felhordását követően szobahőmérsékleten végrehajtott természetes szárítás mellett. Ezt követően a
25 szénszövet egyik oldalára a porrá őrölt katalizátor és Teflon[®] keverékét hordtuk fel
30 több rétegben négyzetcentiméterenként 0,5-2 mg katalizátort tartalmazó réteg el-

éréséig. Az utolsó réteg felhordását követően a szénszövetet 20 percig 340°C-ra hevítettük.

(b) Egyoldalas ELAT[®] elektród: az ELAT[®] elektród előállítására szolgáló fenti eljárást ismételtük meg azzal a különbséggel, hogy az acetilénkorom/Teflon[®] keveréket a szénszövetnek csupán az egyik oldalára hordtuk fel 4-5 mg/cm² összmenyiségben. Ezt követően a katalizátorréteget ugyanezen oldalra, az acetilénkorom/Teflon[®] réteg tetejére vittük fel.

(c) Átfolyó elektród: az ELAT[®] elektródhoz felhasznált szénszövettel azonos jellemzőkkel rendelkező szénszövetet választottunk, amelynek egyik oldalára a katalizátorpor és a Teflon[®] keverékének 2-5 rétegét hordtuk fel. A bevonattal ellátott szövetet ezt követően 1,03 mg/cm² ródiom fém elérése érdekében körülbelül 20 percig 340°C hőmérsékleten hevítettük. Úgy gondoljuk, hogy az utolsó hevítési vagy szinterelési lépés a Teflon[®]-t megolvasztja és a szénkatalizátoron szétoszlatja. Mindazonáltal ezen elektród esetében a szinterelési lépést akár el is hagyhatjuk.

(d) Membránelektrod-szerkezet: 3 rész katalizátort és (szárazanyagtartalmát tekintve) 1 rész, például a Solutions Technology (Mendenhall, Penns., USA) cég által forgalmazott Nafion[®] ionomert tartalmazó festéket állítottunk össze szuszpenzió formájában víz és kis szénatomszámú alifás alkoholok, például metanol, propanol és/vagy butanol keverékében. A festéket ezt követően a DuPont cég által forgalmazott, melegített vákuumos asztallal a helyén tartott Nafion[®]-324 ioncserélő membránra hordtuk fel szórás vagy festés útján. A területen járatos szakember előtt ismeretes egyéb ioncserélő membránt szintén alkalmazhattunk volna. A festék egymás utáni rétegeit 0,05-1 mg fém (vagy 0,05-1 mg/cm² katalizátor) ülepitésének az eléréséig hordtuk fel. A szerkezetet az oldószerek eltávolítása céljából hevítésnek is alávetettük és megfelelő, például az US-6,103,077 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalomban tárgyalt elektród hátlappal szereltük össze. A bemutatott katalizátorfestéket felhordhattuk volna egy olyan elektród hátlapra is, amelyet ezt követően az oldószerek eltávolítása céljából hevítésnek vethettünk volna alá, majd egy egyenértékű membránelektrod-szerkezet kialakítása céljából ioncserélő membránnal szerelhetünk volna össze.

3. PÉLDA

Az 1. példában ismertetett módon előállított katalizátor állagának szemléltetésére, valamint a továbbfejlesztett eljárást alkalmazva előállított több katalizátorsorozatnak az 1. ellenpéldában ismertetett módon előállított katalizátorral való összevetése céljából a laboratóriumi cellás vizsgálatoktól független elektrokémiai adatok származtatásához a forgó korongelektrodát használtuk fel. Ehhez 33 mg hordozót tartalmazó katalizátort 25 ml izopropil alkohollal és 25 ml deionizált vízzel összekeverve szénen lévő ródiium-szulfid hig festékét állítottuk elő. Ezen festék 1 µl-nyi összmenyiségét 2-3 rétegben üveges szén forgóelektrod (6 mm átmérőjű) csúcsára hordtuk fel. A festék megszáradását követően 5%-os Nafion® ionomer oldat 10 µl-nyi mennyiségét felhasználva egy további réteget hordtunk fel és pároltunk be. Az elektrodát 5%-os szobahőmérsékletű HCl oldatba helyeztük. A forgó korongelektroddal együtt egy platina ellenelektrodát, valamint egy telített kalom referencia elektrodát PAR 373 Potentiostat eszközhöz csatlakoztattunk. Eltérő forgási sebességek mellett feszültségleolvasást hajtottunk végre, amivel egy, az oldott oxigén csökkenését jelentő platót vettünk fel. A katalizátor oxigénredukáló reakciójának analitikai jelzőjeként a plató magasságának a felénél fellépő hullámfeszültséget (lásd az 1. ábrát) használtuk. A pozitívabb potenciálok nagyobb oxigénredukációs képességet jelölnek.

Az 1. példa vagy az 1. ellenpélda szerinti eljárásokkal előállított katalizátorokat felhasználva legyártottuk a 2B példában bemutatott gázdiffúziós elektrodok egy sorozatát. Az eredményül kapott gázdiffúziós elektrodokat az alábbiakban részletesen ismertetésre kerülő laboratóriumi vizsgálati cellát felhasználva vizsgáltuk. Az elektrolízisre szolgáló laboratóriumi vizsgálatot a 2. ábrán szemléltetett elrendezésnek megfelelően végeztük. A szabad elektrodfelület nagysága 100 cm² volt, a membránt Nafion®-324 képezte. Az anódot ruténium-oxid katalizátorral aktivált titánháló képezte. A katódhoz legfeljebb 2,5-szeres sztöchiometrikus többletnek megfelelő ütemben, körülbelül 5 cm magas vízszlop nyomásának megfelelő nyomáson oxigént tápláltunk be, míg az anódhoz 13-15%-os vizes hidrogén-klorid elektrolitot tápláltunk be. Az elektrolit időegységenkénti átömlése 20 kPa ellennyomás mellett 0,372 m³/óra/cm² volt. A cellafeszültségeket 4 kA/m² áramsűrűség mellett 3 nap működést követően vettük fel, hacsak az ettől való eltérésre külön

nem utalunk. Az áramszedő ellenállása tekintetében valamennyi feszültségérték korrigálatlan volt. A cella és az elektrolit hőmérsékletét $55^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ értéken tartottuk.

A 3. ábra a forgó korongelektrod fél platómagasságnál tekintett hullámfeszültségét mutatja a laboratóriumi cella feszültségének függvényében. Figyelembe véve egy laboratóriumi vizsgálati cella statisztikai reprodukálhatóságához képest a gázdifúziós elektrod gyártásának reprodukálhatóságából származó változók tartományát, a fél platómagasságnál tekintett hullámfeszültség és a laboratóriumi cella feszültsége közötti korreláció azt mutatja, hogy a forgó korongelektrodos módszer rendkívül jó. A forgó korongelektrod analitikai jellemzőjének a pozitív potenciálok felé történő elmozdulásával egyidejűleg a laboratóriumi cella üzemi feszültsége csökken. Ezen korreláció megerősíti, hogy a tényleges rendszerekben az analitikai jellemző a katalizátorteljesítmény releváns mérését szolgáltatja.

A forgó korongelektrodos módszert felhasználva több katalizátorsorozatot vizsgáltunk meg, és az 1. ellenpéldában bemutatott eljárás alkalmazásával készített 15 sorozat átlagát összehasonlítottuk az 1. példa szerinti eljárással előállított 10 sorozattal. A forgó korongelektrodos módszerrel nyert eredményeket az alábbi 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. TÁBLÁZAT. 1/2 platómagasságnál tekintett forgó korongelektrodos csúcsok helye (a telített kalom referencia elektródra vonatkoztatva).

ródium-szulfid előállítási eljárása	1. ellenpélda	1. példa	δ
minták száma	15	10	
a fél magasságnál tekintett csúcs helye a telített kalom referencia elektródra vonatkoztatva	160 mV	230 mV	70 mV
szórás	24	19	
relatív eltérés	15%	8,3%	

Az 1. táblázat egyértelműen mutatja, hogy a szén diszpergálása, a ródium-só elővegyület refluxálása, továbbá az ultrahangnak a szén és a fémsó keverékén való alkalmazása képviselte továbbfejlesztések mind a teljesítmény (félhullámban 70 mV nagyságú átlagos növekedés), mind pedig az állag (a relatív eltérés 15%-ról 8,3%-ra csökkenése) tekintetében javított katalizátort biztosítanak.

4. PÉLDA

Kizárólag refluxálást vagy kizárólag diszpergálást (diszpergálást és ultrahangot) használva előállított katalizátort szintén vizsgáltunk.

5 A 4. ábra az egyes eljárásmodosítások hatására jelentkező jellemző javulásokat szemlélteti. Azzal együtt, hogy csupán a kiindulási só refluxálását vagy csupán a korom diszpergálását használva látható javulás figyelhető meg, a legnagyobb mértékű javulást ezen járulékos lépések együttes alkalmazása szolgáltatja.

10 A területen járatos szakember számára nyilvánvaló, hogy a találmány szerinti elektrokatalizátornak számos, a találmányi gondolatot és az igényelt oltalmi kört meg nem haladó módosítása lehetséges, továbbá nyilvánvaló, hogy a találmány szerinti megoldásokat csupán az alábbi igénypontokkal megvont oltalmi kör korlátozza.



SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Ródium-szulfid elektrokatalizátor, *azzal jellemezve*, hogy ródiumsó vizes oldatát egyensúlyi izomereioszlás eléréséig hevítve, majd ezt követően az oldatba hidrogén-szulfidot belekeverve van létrehozva.

5 2. Az 1. igénypont szerinti elektrokatalizátor, *azzal jellemezve*, hogy a hevítés refluxálás mellett zajlik.

3. Az 1. vagy a 2. igénypont szerinti elektrokatalizátor, *azzal jellemezve*, hogy villamosan vezető inert hordozón van elrendezve.

10 4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti elektrokatalizátor, *azzal jellemezve*, hogy erősen diszpergált koromra van ülepítve.

5. A 3. igénypont szerinti elektrokatalizátor, *azzal jellemezve*, hogy a villamosan vezető inert hordozó erősen diszpergált korom.

15 6. Elektrokatalizátor, *azzal jellemezve*, hogy ródiumsó vizes oldatát egyensúlyi izomereioszlás eléréséig hevítve, majd ezt követően az oldatba hidrogén-szulfidot belekeverve, erősen diszpergált koromra ülepített formában van létrehozva.

20 7. Eljárás elektrokatalizátor létrehozására, *azzal jellemezve*, hogy oldható ródiumsó oldatát állítjuk elő, az oldatot egyensúlyi ródiumizomer-eloszlás eléréséig hevítjük, az így nyert oldatba hidrogén-szulfidot keverünk bele, miáltal a ródium-szulfidot kicsapjuk és a ródium-szulfidot kinyerjük.

8. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a ródium-szulfidot erősen diszpergált koromra ülepítjük.

25 9. Membránelektród-szerkezet, *azzal jellemezve*, hogy villamosan vezető inert hordozóra felhordott 1-5. igénypontok bármelyike szerinti elektrokatalizátor-üledékkel rendelkező elektródja van.

10. A 9. igénypont szerinti membránelektród-szerkezet, *azzal jellemezve*, hogy a hordozó korom.

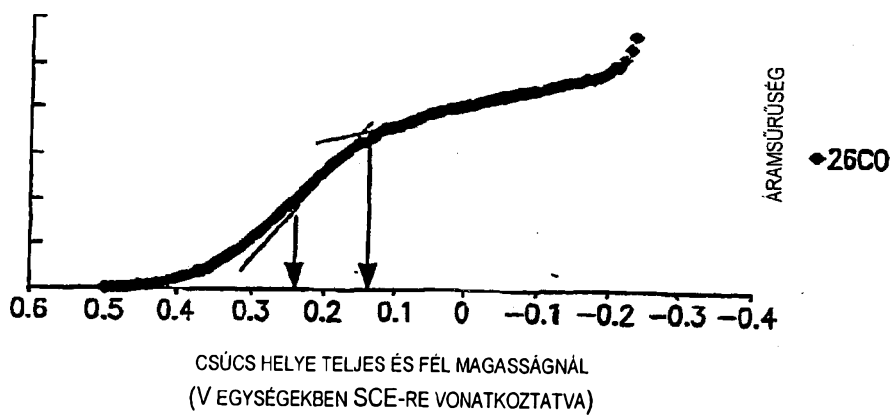
11. A 10. igénypont szerinti membránelektród-szerkezet, *azzal jellemezve*, hogy a korom erősen diszpergált.

30 12. Sósav elektrolizálóberendezésben fogatosított elektrolízisének folyamata, *azzal jellemezve*, hogy a 9. igénypont szerinti membránelektród-szerkezet alkalmazása kiváltotta javulást mutatja.

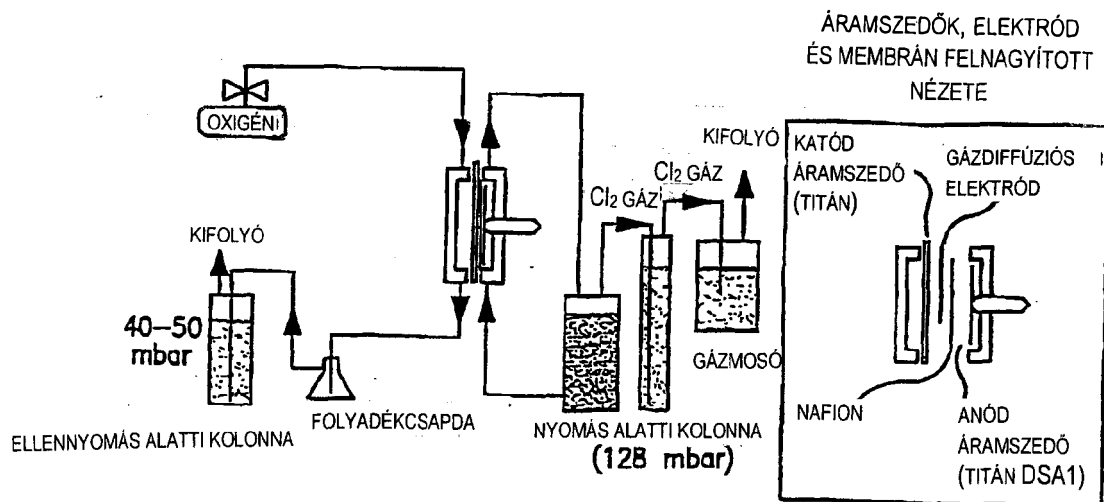
13. Sósav elektrolizálóberendezésben fogatosított elektrolízisének folyamata, *azzal jellemezve*, hogy a 11. igénypont szerinti membránelektrod-szerkezet alkalmazása kiváltotta javulást mutatja.

14. Elektrokatalizátor, *azzal jellemezve*, hogy ródiomsó vizes oldatát
5 egyensúlyi izomereioszlás eléréséig hevítve, majd ezt követően az oldatba hidrogén-szulfidot belekeverve van létrehozva.

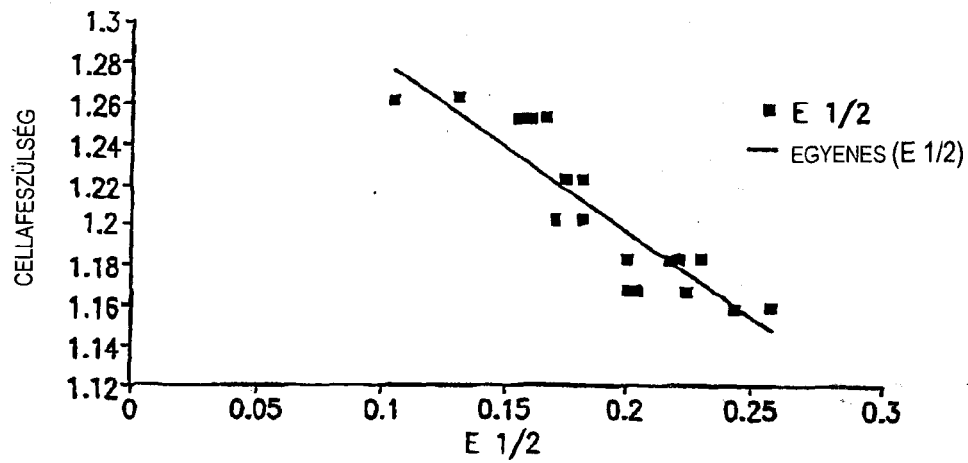
Abraham : I ábra (3 lap)
Jfy



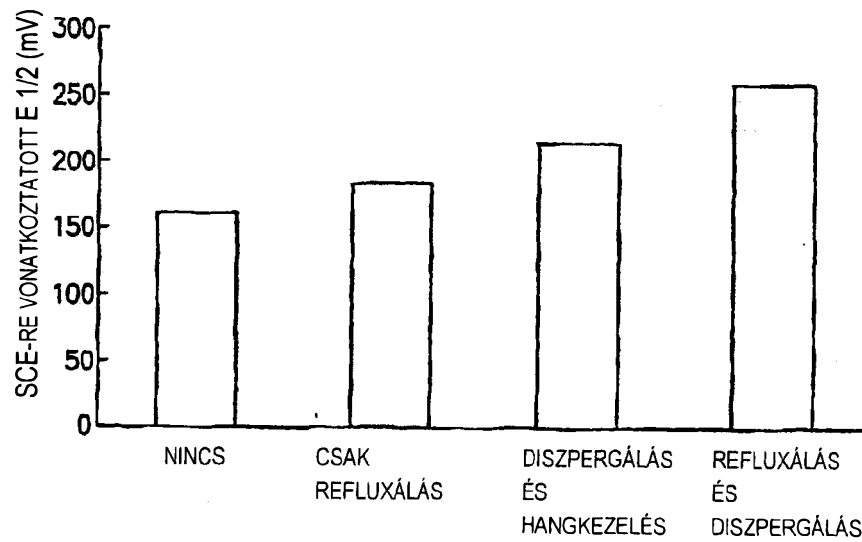
1. ábra



2. ábra



3. ábra



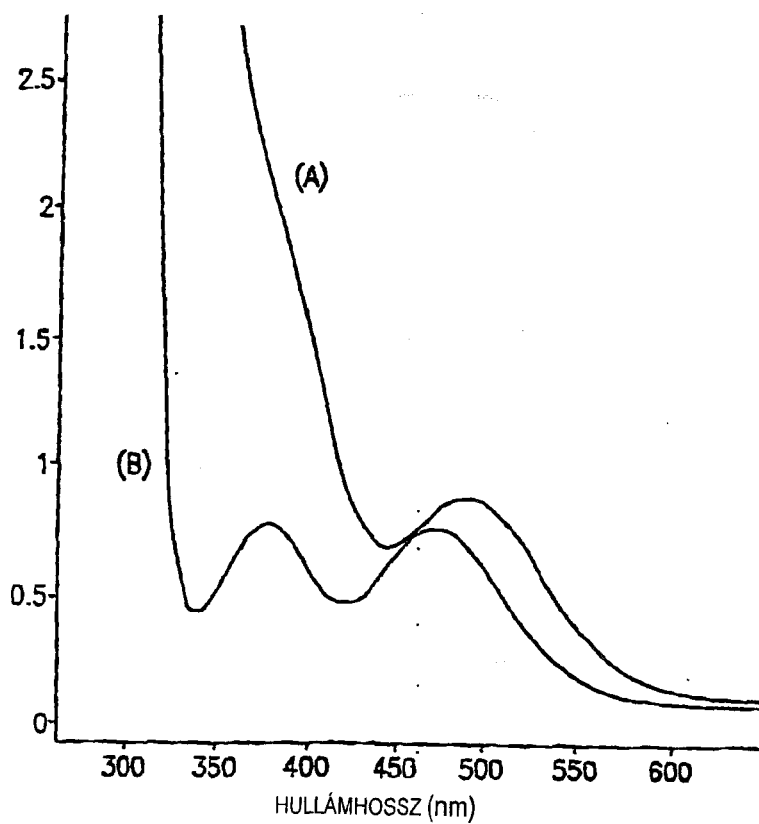
ELJÁRÁS MÓDOSÍTÁSA

4. ábra

KÖZZÉTÉTELI FELDÁNY

OLDATREFLUXÁLÁS HATÁSA AZ $\text{RhCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ OLDAT SPEKTRUMÁRA

- (A) SPEKTRUM KÖZVETLENÜL AZ ELKÉSZÍTÉS KÖVETŐEN
- (B) SPEKTRUM $90-95^\circ\text{C}$ HŐMÉRSÉKLETEN 2,5 ÓRÁN ÁT VÉGZETT REFLUXÁLÁST KÖVETŐEN



5. ábra