

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2004-576

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C 25 B 11/04

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **07.11.2002**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **07.11.2001 08.05.2002**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2001/344761 2002/141108**

(33) Země priority: **US US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.09.2004**

(Věstník č. 9/2004)

(86) PCT číslo: **PCT/EP2002/012436**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2003/040435**

(71) Přihlašovatel:

DE NORA ELETTRODI S.P.A., Milan, IT

(72) Původce:

Tsou Yu-Min, Princeton, NJ, US

Deng Hua, Warrington, PA, US

Martelli Gian Nicola, Vimodrone, IT

Allen Robert J., Saugus, MA, US

De Castro Emory S., Nahant, MA, US

(74) Zástupce:

Švorčík Otakar JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Rhodiový elektrokatalyzátor a způsob jeho
přípravy**

(57) Anotace:

Elektrokatalyzátor sulfidu rhodia pro redukci kyslíku v průmyslových elektrolyzérech, který je vysoce odolný vůči korozi a znečištění organickými látkami. Způsob výroby tohoto elektrokatalyzátoru spočívá v tom, že se zahřívá roztok soli rhodia pod refluxem, načež se do roztoku vstříkují sirovodík. S výhodou je sulfid rhodia uložen na uhlíkovém prášku.

CZ 2004 - 576 A3

~~VYLEPŠENÍ~~ RHODIOVÝ ELEKTROKATALYZÁTOR A ZPŮSOB JEHO PŘÍPRAVY

Dosavadní stav techniky

Elektrolýza vodných roztoků HCl je dobře známý způsob pro získávání vysoce hodnotného plynného chlóru. Vodná kyselina chlorovodíková vzniká v hojném množství jako chemický vedlejší produkt, zvláště v chemických kolonách používající jako reaktant chlór: v tomto případě může být chlór obsažený v anodovém prostoru elektrolyzátoru recyklován jako nástřík do chemické kolony. Elektrolýza se stane velmi přitažlivou, když je standardní katoda obklopená vodíkem nahrazena plynovou difúzní elektrodou spotřebovávající kyslík, vzhledem k výraznému poklesu ve spotřebě energie. Schopnost difúzní plynové elektrody fungovat úspěšně v tomto kontextu je zásadně závislá na povaze a výkonu katalyzátoru a také na struktuře plynové difúzní elektrody.

Za nejefektivnější katalyzátor se obecně považuje platina vzhledem k elektroredukci kyslíku v širokém rozsahu podmínek. Aktivace plynových difúzních elektrod katalyzátory založenými na platině je v oboru dobře známá a nachází široké uplatnění v palivových článcích a elektrolyzérech mnoha druhů. Avšak případ elektrolýzy vodné HCl přináší některé vážné nedostatky používání platiny jako katalyzátoru katody, protože je pro plynovou difúzní katodu nevyhnutelné, aby přišla nejméně částečně do styku s kapalným elektrolytem, který obsahuje ionty chlóru a rozpuštěný chlór. Platina je především citlivá na zamoření chloridovými ionty, které negativně ovlivňují její aktivitu u redukce

05.05.04

kyslíku. Druhý zdroj zamoření představuje kontaminace složkami, zvláště organickými složkami, které jsou ve většině případů rozpuštěny v kyselině chlorovodíkové coby vedlejším produktu podstupujícím elektrolýzu.

Co je ještě důležitější, kombinované komplexotvorné působení kyseliny chlorovodíkové a rozpuštěného plynného chlóru mění kovovou platinu na rozpustnou sůl, která se rozpustí a znehodnotí tento materiál pro použití v plynových difúzních elektrodách. Dále je třeba při pravidelných odstávkách elektrolyzérů dbát vysoce opatrných opatření, jinak způsobí náhlý posun v potenciálu katody kombinovaný s vysoce agresivním chemickým prostředím rozpuštění významného množství katalyzátorů a částečnou deaktivaci zbývající části. Zatímco pro další náklady mohou být na míru navrženy postupy pro plánované odstávky elektrolyzérů, v případě náhlých, neřízených odstávek způsobených nepředvídatelnými příčinami, jako je nedostatek výkonu v elektrické síti, je možno udělat jen málo, nebo vůbec nic.

Zdá se, že ostatní kovy z platinové skupiny sdílejí stejný osud. Například podle Pourbaixova „Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions“ jemně rozdělený kov rhodium se rozpouští v horké koncentrované kyselině sírové, lučavce královské a okysličené kyselině chlorovodíkové. Stejně tak hydratovaný $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se snadno rozpouští v HCl a jiných kyselinách. Tyto problémy byly částečně zmírněny uvedením katalyzátoru založeným na systému rhodia / oxidu rhodia popsaného US Patentu č. 5 958 197. Konkrétně, přestože je systém rhodium / oxid rhodia u redukce kyslíku o něco méně aktivní než platina, nezamořuje se chloridovými ionty. Také chemická rezistance k vodné kyselině chlorovodíkové s malými objemy rozpuštěného chlóru

je vzhledem k platině citelně zvýšena. Avšak pro získání dostatečně aktivní a stabilní formy tohoto katalyzátoru je potřeba aktivační krok a když se má tento katalyzátor zahrnout do plynové difúzní elektrody, vyvstávají určitá omezení. Například při sintraci ve vzduchu, což je velmi běžný krok při přípravě plynové difúzní elektrody známe v oboru, se mění chemický a elektronický stav katalyzátoru. Pro nahrazení tohoto kroku je třeba provádět obtížné a/nebo drahé postupy, nebo je třeba následně obnovit aktivní a stabilní formu katalyzátoru, jak se uvádí v US Patentu 5 958 197. Vrozená omezení s výše zmíněným rhodiem / oxidem rhodia byla překonána novým katalyzátorem sulfidu rhodia uvedeným v US Patentu 6 149 782. Objevili jsme, že zavedením určitých změn do způsobu přípravy se získají některé nečekané zisky ve výkonu a konzistenci, oproti tomu, co uvádí US Patent 6 149 782.

Podstata vynálezu

Cílem tohoto vynálezu je poskytnout vylepšený katalyzátor pro redukci kyslíku s požadovanou a neočekávanou chemickou stabilitou u vysoce korozivních médií, přičemž těchto vylepšení se dosahuje úpravou výchozích materiálů předem.

Jiným cílem tohoto vynálezu je poskytnout vylepšený katalyzátor pro redukci kyslíku s požadovanou a neočekávanou elektrokatalytickou aktivitou za přítomnosti organických kontaminantů.

Jiným cílem tohoto vynálezu je poskytnout nové plynové difúzní elektrody s vylepšeným katalyzátorem a tím pádem

s požadovanými a neočekávanými elektrokatalytickými vlastnostmi, stejně jako se s nižšími a konzistentnějšími provozními napětími.

Jiným cílem tohoto vynálezu je poskytnout elektrolytickou buňku obsahující plynovou difúzní elektrodu podle tohoto vynálezu a poskytnout vylepšený způsob elektrolýzy kyseliny chlorovodíkové na chlór.

Tyto a ostatní cíle a výhody tohoto vynálezu budou zřejmé z následujícího podrobného popisu.

Popis vynálezu

Nový elektrochemický katalyzátor podle tohoto vynálezu se skládá ze sulfidu rhodia, který může být buď nesený vodivým inertním nosičem, nebo nenesený. Tento katalyzátor nevyžaduje před svým použitím žádný aktivační krok a překvapivě si ponechává veškerou svoji elektrokatalytickou aktivitu u redukce kyslíku za přítomnosti chloridových iontů a organických molekul. Navíc se katalyzátor překvapivě nerozpouští komplexotvorným působením vodné kyseliny chlorovodíkové - směsmi chlóru, čímž při použití v elektrolyzérech kyseliny chlorovodíkové nevyžaduje žádná zvláštní opatření během odstávek.

Katalyzátor je přednostně potažen nejméně na jedné straně sítě a může se použít samostatně, s vázacím činidlem, ve směsi s vodivým nosičem a vázacím činidlem, nebo může být nesený vodivým nosičem a kombinovaný s vázacím činidlem. Vázací činidlo může být hydrofobní nebo hydrofilní a směs může být potažená na jedné, nebo na obou stranách sítě. Síť

může být tkaná, nebo netkaná, nebo vyrobená z uhlíkového plátna, uhlíkového papíru nebo jakékoliv vodivé kovové síťoviny odolné vůči korozivním elektrolytickým roztokům.

Příklady nosičů s vysokým povrchovým obsahem zahrnují grafit, různé formy uhlíku a ostatní jemně rozmělněné nosiče, ale upřednostňuje se uhlíkový prášek.

Takové katalyzátorové potahované sítě se mohou použít jako plynové difúzní katody vykazující napětí buněk, proudové hustoty a životnost, kterých nebylo v minulosti za běžných provozních podmínek možno dosáhnout, zvláště při použití ve vysoce agresivních prostředích a s málo čistými reaktanty, jako v případě elektrolýzy vedlejšího produktu kyseliny chlorovodíkové.

Jedno vylepšení při přípravě katalyzátoru se nejprve skládá ze zahřátí výchozí látky, chloridu rhodia, při refluxu, dokud se nedostane distribuce izomerů v ustáleném stavu. Izomerická distribuce chloridu rhodia je následována UV/VIS, aby se zajistilo, že se dosáhlo ustáleného stavu. Výsledný sulfid rhodia má zlepšené chování, což je možné vidět na vzrůstu výsledků půlvlnných potenciálů.

Jiné vylepšení elektrokatalyzátoru sulfidu rhodia nastane, když se elektrokatalyzátor uloží na uhlíkovém prášku, který byl vysoce rozmělněn, ať už se sulfid rhodia refluxoval, nebo ne.

Před smícháním se solí chloridu rhodia se uhlíkový prášek rozptýlí ve vysokoenergetických mixérech. Jeden způsob se provádí v mikrofluidiséro, což je tlakem poháněný systém a je k dispozici od společností, jako je

Microfluidics (Newton, MA, USA).

Jiné metodologie používají metodologii stator/rotor, přičemž jedna sada čepelí je pevná a druhá sada se otáčí vysokými otáčkami okolo pevné sady. Takovýto postup vytváří ze vzorku drobnou drť. Funkce statoru/rotoru se často provádějí v dávkovém režimu. Jiné zařízení je mlýn, kde otáčející se buben s plátý dodává do roztoku drtící energii. Řadu těchto přístrojů dodává Kady Company (Scarborough, ME, USA). Těmto a podobným zařízením se říká „homogenizéry“ a provádějí základní funkci pro vmíchání pevných látek do rozpouštědel jednolitým a konzistentním způsobem. Následující část příkladů bude popisovat takovou přípravu a popíše výsledky pro katalyzátor sulfidu rhodia, které jsou jednoduchým smícháním neočekávané a vytváření disperzi s uhlíkovým práškem.

Nejlepších výsledků se dosáhne kombinací dvou rysů, jmenovitě jednoduchého isomeru chloridu rhodia uloženého na vysoce rozptýleném uhlíkovém prášku, jejichž výsledkem je elektrokatalyzátor s podstatným nárůstem půlvlnného potenciálu.

Směs roztoku refluxovaného chloridu rhodia se smíchá s rozptýleným uhlíkovým práškem a vystaví se kroku ultrazvuky. Komplex sulfidu rhodia se poté připraví postříkáním plynným sirovodíkem ve vodném roztoku vodou rozpustné soli rhodia. Jako nosič sirovodíky se může použít plynný dusík a s výhodou je po dokončení reakce možno použít proud čistého dusíku pro vyčištění přebytečného sirovodíku. Výsledné pevné látky se získají filtrací, promýváním a vysoušením na konstantní hmotnost, například při 125 °C. Výsledná forma sulfidu rhodia se musí zahřát v inertní

atmosféře na 550 až 650 °C a přednostně nad 600 °C, aby se vytvořila dobře zřetelná forma katalyzátoru sulfidu rhodia. Zahřívání může trvat několik hodin v závislosti na velikosti dávky a výběr teploty je klíčový pro vytvoření dostatečně stabilního a aktivního katalyzátoru.

Pokud je teplota příliš nízká, například 300 °C, výsledné krystalky nejsou dobře zřetelné a stabilita katalyzátoru není dostatečná. Pokud je teplota příliš vysoká, např. 725 °C, má nenesený katalyzátor skvělou stabilitu vůči kyselinám, ale nemá odpovídající elektrochemickou aktivitu.

Přehled obrázků na výkresech

Vynález bude blíže vysvětlen prostřednictvím konkrétních příkladů provedení znázorněných na výkresech, na kterých představuje

obr. 1 typický hydrodynamický voltamogram získaný pro vzorek katalyzátoru sulfidu rhodia neseného na špičce rotační diskové elektrody (RDE) a vystavený snímání napětí. Soustava tří elektrod používá nasycenou kalomelovou referenční elektrodu (SCE) a opačnou elektrodu z platinového drátu. Roztok je 5% HCl a zkouška probíhá při pokojové teplotě na vzduchu. Jako analytické napětí je použita pozice $\frac{1}{2}$ vlny v poloviční výšce ploché části.

obr. 2 schéma průtokového systému pro zkoušení plynových difúzních elektrod používaných při

vytváření Cl_2 z HCl pomocí kyslíkových depolarizovaných plynových difúzních elektrod.

obr. 3 graf získaný z řady katalyzátorů připravených pomocí způsobů buď podle Příkladu 1, nebo podle srovnávacího příkladu 1, a začleněných do plynových difúzních elektrod z Příkladu 2B. každý katalyzátor byl ohodnocen RDE a poté ohodnocen v plynové difúzní elektrodě zkoušené v sestavě z obr. 2. Graf srovnává analytické napětí z RDE ($E_{1/2}$) s tím, které bylo získáno pro stejný katalyzátor z laboratorní buňky.

obr. 4 srovnání $\frac{1}{2}$ vlnných pozic pro katalyzátor srovnávacího příkladu 1, katalyzátor připravený pouze refluxem počáteční soli, katalyzátor připravený pouze roptýlením uhlíkového prášku a sonikací směsi a katalyzátor připravený kombinací refluxu a rozptýlení/sonikace.

obr. 5 typické UV/VIS spektrum získané z roztoků $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ihned po rozpuštění a po 2,5 hodinách refluxu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

100 gramová dávka sulfidu rhodia na uhlíku se připraví následujícím způsobem. Do deionizované vody se dá takové množství chloridu rhodia, aby vznikla koncentrace kovového Rh přibližně 69g/l. Roztok se přes noc refluxuje (95-

100 deg C), tj. přibližně 16 hodin. Vývoj při refluxu sledujeme UV-VIS spektrem. Poměr absorpce na 470-475 nm a na 374-380 nm by měl být v rozsahu 0,9-1,1 a přednostněji 1, když reflux skončí. Pro typické spektrum získané po 2,5 hodinách refluxu viz obr. 5.

Jako oddělený krok smíchejte 64,00 g Vulcan XC-72 ve 2 litrech deionizované vody umístěné ve velké (přibližně 4 litrové) kádince. Směs se vystaví vysokorychlostnímu drtícímu mísení rotor-staterem Silverson®. Směs se prudce protřepává ve vodorovném i svislém směru při 6500-9000 ot/min po dobu 15 minut. Po vysokorychlostním drtícím mísení se rozptýlená směs uhlíků přenese do nádoby s velkou mísicí lištou a přidá se 400 ml roztoku RhO 69 g/l (27,6 g kovového Rh). Roztok míchejte na magnetické mísicí desce nejméně 5 minut.

Dále zpracujte směs kovu a uhlíkového prášku tak, že na 20 minut umístíte nádobu do ultrazvukové lázně. Proplachujte nádobu 30-60 minut dusíkem průtokem přibližně 30 l/hod. Začněte nádobou probublávat H₂S požadovaným průtokem, typicky přibližně 8-9 l/hod, zatímco dusík pokračuje při 30 l/hod. Pět hodin potom, co začne probublávání H₂S, byste měli odebrat malý vzorek směsi roztoku. Ten se odfiltruje a XFR nebo UV-VIS se zkontroluje koncentrace Rh pro potvrzení adsorpce produktu neseném na uhlíku. Proplachování dusíkem pokračuje přes noc. Další den se katalyzátor profiltruje Buchnerovou nálevkou pomocí vakuové pumpy bez promývání s výjimkou malého vymytí nádoby (~30 ml). Odfiltrovaný přechodný produkt se umístí přes noc do pece při teplotě ~120 °C. Po vysušení se pec připraví proplachováním argonem po dobu 1 hodiny při pokojové teplotě. Za stálého inertního promývání se teplota pece za jednu hodinu zvýší z pokojové

teploty na 650 °C. Teplota se na 650 °C drží 2 hodiny. Potom, co se ohřev vypne, se pec nechá přes noc v argonu ochladit na pokojovou teplotu. Jakmile se vyjme z pece, katalyzátor se zanalyzuje a vytvoří se z něj plynová difúzní elektroda nebo celek membrány elektrody.

Srovnávací příklad 1

Sto gramů neseného sulfidu rhodia se připravilo následujícím postupem: 57,3 gramů $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (39,88 % dodáno jako kovové rhodium) bylo rozpuštěno ve 2 litrech deionizované (DI) vody bez jakékoliv úpravy pH. Přidalo se 53,4 gramů aktivního uhlíku Vulcan XC-72 a ze směsi se magnetickým míchátkem vytvořila kašovitá směs.

Potom se skrz směs profoukal plynný sirovodík při pokojové teplotě použitím dusíku jako plynného nosiče. Směsi se poté umožnilo reagovat, jak bylo popsáno, po dobu 7 hodin. Po skončení reakce se systém propláchl dusíkem pro odstranění zbytkového H_2S . Zbývající roztok se vakuově odfiltroval pro izolování pevných látek, které byly poté promyty deionizovanou vodou a při 125 °C vysušeny na konstantní hmotnost.

Výsledný koláč katalyzátoru se nakonec rozemlel na jemný prášek a po dvě hodiny se vystavil 650 °C v atmosféře argonu. Získala se vrstva katalyzátoru na uhlíku v množství 27-28 % ve formě kovového rhodia.

Příklad 2

Katalyzátory ze všech výše uvedených příkladů, stejně jako komerčně dostupné na produktu Vulcan XC-72 (například od E-TEK, Inc.) se mohou použít v řadě různých konfigurací, jak je uvedeno níže. Katalyzátor podle tohoto vynálezu není omezen strukturou plynové difúzní elektrody.

a) Elektroda ELAT®: Síťová uhlíková látka s jednotkovým poměrem warp-to-fill a přibližně 25 až 50 vláken na palec (10-20 vláken na cm) a 97-99 % obsahu uhlíku se vybralo z komerčně dostupného výrobku s tloušťkou 10 až 15 mils (257-381 μm). Pro tento účel by bylo možné s výhodou použít uhlíkovou látku s tloušťkou 5 až 50 mils (127-1270 μm). Směs fluorovaného polymeru (polytetrafluorethylen, PTFE, obchodně využívaný firmou DuPont pod obchodní značkou Teflon® a Shawinigan Acetylene Black (SAB) uhlík, obchodně využívaný firmou Cabot Corp., byla nanášena ve formě potahu na každou stranu uhlíkové látky, po každém nanášení usušena na vzduchu při pokojové teplotě, dokud se nedosáhlo celkové vrstvy 8 až 10 mg/cm^2 . Směs práškového katalyzátoru a Teflonu® se poté nanášela na jednu stranu uhlíkové sítě v několikanásobných povlácích, dokud nevznikla vrstva 0,5 až 2 mg katalyzátoru na čtvereční cm. Po posledním nanášení potahu se uhlíková látka zahřála na dvacet minut na 340 °C.

b) Jednostranná elektroda ELAT®: Zopakoval se výše uvedený postup pro elektrodu ELAT® kromě toho, že se směs SAB/Teflon® nanášela pouze na jednu stranu uhlíkové látky v množství 4 až 5 mg/cm^2 . Na stejnou stranu se nanášel povlak katalyzátoru, navrch vrstvy SAB/Teflon®.

c) Průtoková elektroda: Zvolí se uhlíkové plátno se

stejnými parametry jako u elektrody ELAT® a na jeho jednu stranu se nanese 2 až 5 povlaků směsi práškového katalyzátoru a Teflonu®. Potažená látka se poté na přibližně 20 minut zahřeje na 340 °C, čímž se získá 1,03 mg/cm² kovového rhodia. Má se za to, že poslední krok zahřátí nebo sintrace roztaví Teflon® a roznese ho uhlíkatým katalyzátorem. Avšak pro tuto elektrodu lze krok sintrace s úspěchem vynechat.

d) Celek membránové elektrody: Vytvořil se inkoust skládající se z přibližně 3 dílů katalyzátoru a 1 dílu (suché hmotnosti) ionomeru Nafion®, jako se například prodává u Solutions Technology (Mendenhall, Penn., USA) jako suspenze ve směsi vody a nízkých alifatických alkoholů, jako je methanol, propanol a/nebo butanol. Inkoust se nanese na membránu Nafion® 324 pro iontovou výměnu, kterou komerčně využívá firma DuPont, udržovanou na místě zahřátou vakuovou stolicí, nastříkáním nebo natřením. Alternativně by bylo možné použít i jiné membrány pro iontovou výměnu, které jsou v oboru známy. Následně se vrstvy inkousty nanášely, dokud nevzniklo 0,05 až 1 mg kovu/mg/cm² katalyzátoru. Celek se dále zahřál, aby se odstranila rozpouštědla, a spojil se s odpovídajícím elektrodovým podkladem, jak je uvedeno v US patentu 6 103 077. Inkoust katalyzátoru, jak je popisován, by mohl být případně nanesen na podklad elektrody, následně zahřát pro odstranění rozpouštědel a spojen s membránou pro iontovou výměnu pro vytvoření ekvivalentního celku membránové elektrody.

Příklad 3

Pro demonstraci konzistence katalyzátoru připraveného

podle Příkladu 1 a pro srovnání více dávek katalyzátoru připraveného pomocí vylepšeného způsobu od způsobu podle srovnávacího příkladu 1 se použila rotační disková elektroda (RDE) pro získání elektrochemických dat nezávisle na zkouškách v laboratorních buňkách. Roztok inkoustu sulfidu rhodia na uhlíku se připraví smísením 33 mg neseného katalyzátoru s 25 ml isopropyl alkoholu a 25 ml DI vody. Celkem 1 mikrolitr tohoto inkoustu se nanese ve dvou až třech vrstvách povlaku na špičku skleněné uhlíkové rotační elektrody (průměr 6 mm). Jakmile inkoust uschne, nanese se další vrstva 5% roztoku Nafion® ionomeru (10 mikrolitrů) a odpaří se dosucha. Elektroda se umístí do roztoku 5% HCl, která má pokojovou teplotu. Platinová opačná elektroda a saturovaná calomelová referenční elektroda (SCE) se společně s rotační diskovou elektrodou připojí k Potenciostatu PAR 373. Při různých rychlostech otáčení se uskutečňuje snímání potenciálu, čímž se zaznamená plochá část, která představuje snížení rozpouštěného kyslíku. Vlnový potenciál v jedné polovině výšky ploché části (viz obr. 1) se použije jako analytický indikátor pro katalyzovanou reakci redukce kyslíku. Pozitivnější potenciály indikují větší snadnost pro redukci kyslíku.

Řada plynových difúzních elektrod, jak je popsáno v Příkladu 2B, se vyrábí s katalyzátorem připraveným podle způsobů buď z Příkladu 1, nebo ze srovnávacího příkladu 1. Výsledné plynové difúzní elektrody se zkouší pomocí laboratorních zkušebních buněk, jak je popsáno níže. Elektrolytická laboratorní zkouška se navrhne podle schématu z obr. 2. Aktivní povrch elektrody měl obsah 100 cm^2 a membrána byla Nafion 324. Anoda byla titanová mřížka aktivovaná oxidem ruthenia jako katalyzátorem. Ke katodě byl přiváděn kyslík rychlostí odpovídající až 2,5-násobnému

stochiometrickému překyvů při tlaku ~5 cm vodního sloupce (~0,5 kPa) a na anody byl přiváděn 13-15% vodný roztok kyseliny chlorovodíkové. Průtoková rychlost elektrolytu byla 0,372 m³/hod/cm² při podtlaku 200 mbar (20 kPa). Pokud není uvedeno jinak, napětí buněk jsou zaznamenávána při 4 kA/m² po třech dnech provozu. Všechna napětí nebyla korigována pro odpor proudového kolektoru. Teplota buňky a elektrolytu byla udržována na 55 °C ± 5 °C.

Na obr. 3 je ukázán graf RDE vlnového napětí v ½ výšky proti napětí na laboratorní buňce. Vezmeme-li v úvahu rozsah proměnných vyplývající z reprodukovatelnosti výroby plynové difúzní elektrody vzhledem ke statistické reprodukovatelnosti laboratorní zkušební buňky, tak je korelace mezi vlnovým napětí a ½ výšky a napětím laboratorní buňky indikované RDE metodou velmi dobrá. Zatímco se analytický indikátor pro RDE pohybuje k pozitivním potenciálům, provozní napětí laboratorní buňky klesá. Tato korelace potvrzuje, že analytický indikátor představuje relevantní měření pro výkon katalyzátorů u reálných systémů. Pomocí RDE metodologie se zkouší řada dávek katalyzátorů a pomocí způsobu podle srovnávacího příkladu 1 se připraví průměr z 15 dávek, který se srovná s 10 dávkami připravenými způsobem podle Příkladu 1. Tabulka 1 shrnuje výsledky získané RDE metodou.

TABULKA 1: RDE pozice peaků ve výšce 1/2 ploché části (oproti SCE)

Způsob přípravy sulfidu rhodia	Srovnávací příklad 1	Příklad 1	delta
Počet vzorků	15	10	
Pozice peaku v polovině výšky	160 mV	230 mV	70 mV

oproti SCE			
Směrodatná odchylka	24	19	
Relativní směr. odch.	15 %	8,3 %	

Tato tabulka demonstruje, že zlepšení při rozptylování uhlíku, refluxu prekursoru soli rhodia a použití ultrazvuku na směs uhlíku a soli kovu přináší zlepšení katalyzátoru jak ve výkonu (průměrný nárůst na půl vlně o 70 mV), tak v konzistenci (pokles v relativní směrodatné odchylce z 15 na 8,3 %).

Příklad 4

Zkoušel se také katalyzátor připravený inkrementálně buď pouze refluxem, nebo pouze rozptýlením (rozptýlení a ultrazvuk).

Obr. 4 ukazuje typická možná zlepšení pro každou modifikaci postupu. Zatímco použití pouze refluxu počáteční soli, nebo pouze rozptýlením uhlíkového prášku, zřetelně ukazuje vylepšení, kombinace těchto dodatečných kroků postupu poskytují zisk největší.

Bez odchýlení od podstaty nebo rozsahu vynálezu lze provádět různé modifikace elektrokatalyzátoru podle tohoto vynálezu a tento vynález nemá být omezen pouze na definici v příložených nárocích.

Zastupuje:

Dr. Otakar Švorčík v.r.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Elektrokatalyzátor sulfidu rhodia vytvořený zahřátím vodného roztoku soli rhodia, dokud není dosaženo ustáleného stavu distribuce isomerů, a poté vstříknutím sirovodíku do roztoku pro vytvoření sulfidu rhodia.
2. Katalyzátor podle nároku 1, který se zahřívá při refluxu.
3. Elektrokatalyzátor podle nároku 1 nesený na vodivém, inertním nosiči.
4. Elektrokatalyzátor sulfidu rhodia uložený na vysoce rozptýleném uhlíkovém prášku.
5. Elektrokatalyzátor sulfidu rhodia podle nároku 3, ve kterém je vodivý, inertní nosič vysoce rozptýlený uhlíkový prášek.
6. Elektrokatalyzátor vytvořený zahřátím vodného roztoku soli rhodia, dokud se nezíská ustálený stav distribuce izomerů, a poté vstříknutím sirovodíku do roztoku, který je uložen na vysoce rozptýleném uhlíkovém prášku.
7. Způsob vytvoření elektrokatalyzátoru obsahující vytvoření roztoku rozpustné soli rhodia, zahřátí roztoku pro získání ustáleného stavu distribuce isomerů rhodia, vstříknutí sirovodíku do výsledného roztoku pro vysrážení sulfidu rhodia a jeho získání.

8. Způsob podle nároku 7, ve kterém je sulfid rhodia uložen na vysoce rozptýleném uhlíkovém prášku.

9. Celek membránové elektrody s elektrodou s elektrokatalyzátorem podle nároku 1 uloženým na vodivém inertoním nosiči.

10. Celek podle nároku 9, ve kterém je nosič uhlíkový prášek.

11. Celek podle nároku 10, ve kterém je uhlíkový prášek vysoce rozptýlen.

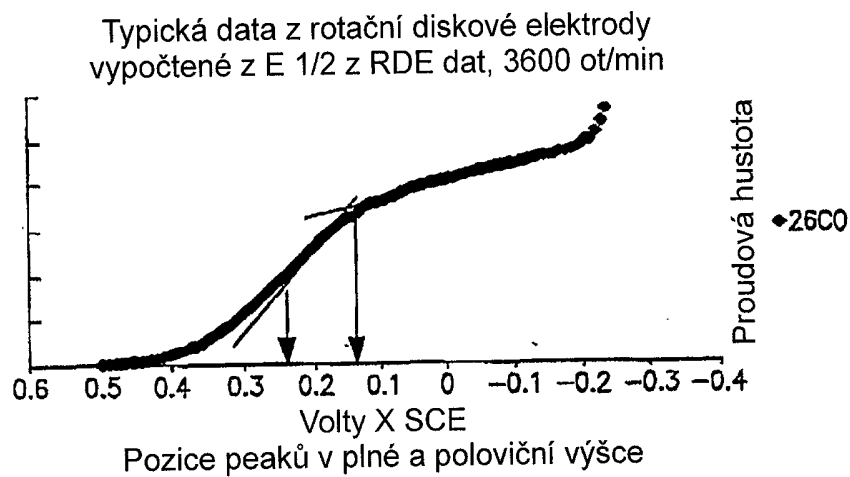
12. Ve způsobu elektrolýzy kyseliny chlorovodíkové v elektrolyzáru vylepšení zahrnující použití celku membránové elektrody podle nároku 9.

13. Ve způsobu elektrolýzy kyseliny chlorovodíkové v elektrolyzáru vylepšení zahrnující použití celku membránové elektrody podle nároku 11.

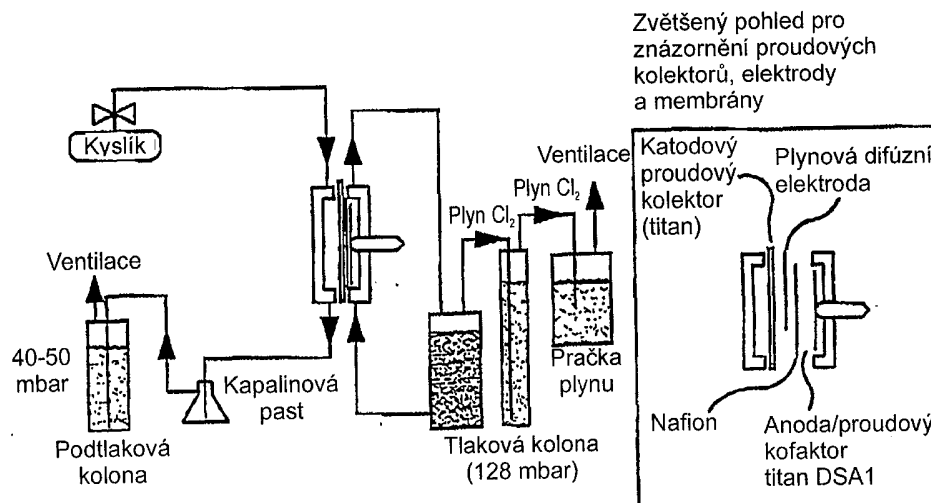
14. Elektrokatalyzátor vytvořený zahřátím vodného roztoku soli rhodia, dokud se nezíská ustálený stav distribuce isomerů, a poté vstříknutí sirovodíku do roztoku pro vytvoření elektrokatalyzátoru.

Zastupuje:

Dr. Otakar Švorčík v.r.

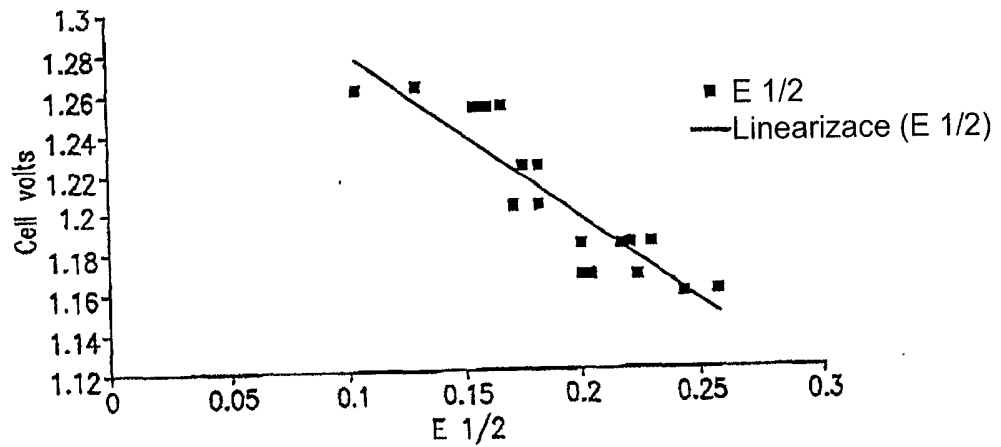


Obr. 1



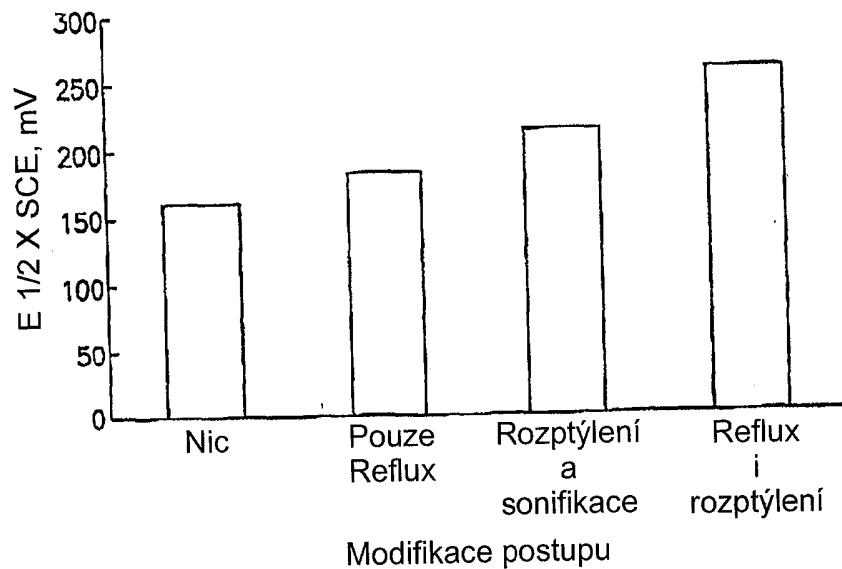
Obr. 2

Napětí laboratorní buňky X Naměřený RDE poloviční
potenciál - $E_{1/2}$ (RDE $E_{1/2}$ při 3600 ot/min)



Obr. 3

Modifikace postupu X $E_{1/2}$ RDE

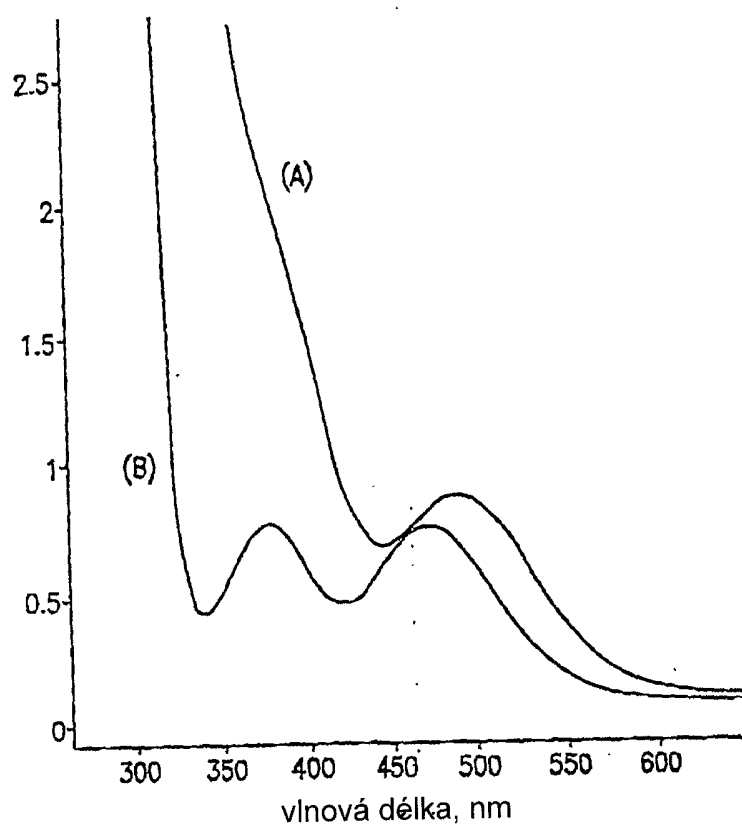


Obr. 4

Výsledek refluxu roztoku na spektru roztoku $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

(A) Ihned po přípravě

(B) Reflux 2,5 hodiny při 90 - 95 °C



Obr. 5