



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0027148

(51)⁷ C25B 11/04; B01J 27/045

(13) B

(21) 1-2009-01227

(22) 28/11/2007

(86) PCT/EP2007/062942 28/11/2007

(87) WO2008/065137 05/06/2008

(30) 60/861,635 29/11/2006 US

(45) 25/01/2021 394

(43) 25/01/2010 262A

(73) INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (IT)

Via Bistolfi 35, I-20134 Milano, Italy

(72) Andrea F. GULLA (US); Robert J. Allen (US).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) CHẤT XÚC TÁC ĐỂ KHỬ OXY DẠNG ĐIỆN HÓA VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT CHÚNG

(57) Sáng chế đề cập đến chất điện xúc tác kim loại quý sulfua có nền cacbon được cải tiến thích hợp để kết hợp trong các cấu trúc điện cực khuếch tán khí, cụ thể trong catốt khuếch tán khí khử oxy để điện phân axit clohydric trong nước. Các hạt kim loại quý sulfua được đơn phân tán trên các hạt cacbon hoạt tính và tỷ lệ diện tích bề mặt của các hạt kim loại quý sulfua đối với các hạt cacbon hoạt tính ít nhất là 0,20.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất điện xúc tác, cụ thể đề cập đến chất xúc tác kim loại quý sulfua có nền cacbon thích hợp để khử oxy dạng điện hóa, ví dụ trong quá trình điện phân axit clohydric trong nước.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Hoạt tính của các sulfua của kim loại quý, đặc biệt là rodi và ruteni sulfua, với phản ứng khử oxy dạng điện hóa (oxygen reduction reaction - ORR) và độ ổn định của chúng trong môi trường ăn mòn hóa chất là đã biết. Hai tính chất này khiến chúng đặc biệt có ích trong việc tạo thành catốt, đặc biệt là catốt khuếch tán khí, đối với các ứng dụng điện phân axit clohydric được khử cực, như được nêu trong US 6,149,782, US 6,402,930 hoặc WO 2004/106591.

Tính chất có ích khác của chất điện xúc tác kim loại quý sulfua là độ dung nạp cao của chúng đối với các chất gây độc, cụ thể là với các phân tử hữu cơ, điều này làm cho chúng trở nên có ích trong một số ứng dụng pin nhiên liệu như pin nhiên liệu còn trực tiếp.

Ngày nay, rodi sulfua là lựa chọn ưu tiên đối với các ứng dụng thương mại do có độ bền cao hơn đối với các môi trường clohydric được clo hóa, mặc dù giá thành của Rh rất cao dẫn đến chi phí lớn về mặt kinh tế chung của quy trình; các điện cực khuếch tán khí thương mại thường được hoạt hóa với khoảng 10 g/m² Rh được thể hiện dưới dạng kim loại để đạt được hoạt tính điện hóa thích hợp, ngoài ra còn bởi vì một lượng Rh được khử ổn định ở giai đoạn hoạt động ban đầu. Hiện tượng sau cùng rất có thể do việc tạo thành sản phẩm phụ rodi kim loại trong phản ứng sulfua hóa. Các ruteni sulfua hai thành phần và ba thành phần (ví dụ, Ru-Co sulfua) là lựa chọn rẻ hơn đáng kể do hoạt tính của chúng đối với ORR cao, tuy nhiên, việc sử dụng chúng chưa được thương mại hóa vì ít nhất hai lý do: thứ nhất, độ ổn định của chúng trong môi trường điện phân HCl là thấp hơn so với độ ổn định của Rh sulfua và thứ hai là, chỉ thu được chúng thông qua quá trình sulfua hóa trực tiếp với H₂S, đây rõ ràng là quy

trình nguy hiểm và không thân thiện với môi trường. Ngược lại Rh sulfua có thể thu được một cách hiệu quả nhờ phương pháp hoá học ướt trong môi trường không có sulfua như được bộc lộ trong US 6,967,185. Quy trình này không tạo ra các kết quả tốt với ruteni, do chất kết tủa Ru sulfua tương ứng ở trạng thái hoá trị hỗn hợp có sự tạo thành các pha hỗn hợp của Ru_xS_y và Ru_xO_y , có mức độ hoạt động và độ ổn định khác nhau trong môi trường pin thực tế.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất chất xúc tác kim loại quý sulfua có nền cacbon có hoạt tính cao đối với phản ứng khử điện hoá oxy, và phương pháp chế tạo chúng.

Theo khía cạnh khác, mục đích của sáng chế là đề xuất chất xúc tác kim loại quý sulfua có nền cacbon có độ ổn định cao trong môi trường ăn mòn hóa chất, như axit clohydric tùy ý có mặt clo tự do, và phương pháp chế tạo chúng.

Theo khía cạnh khác, mục đích của sáng chế là đề xuất cấu trúc điện cực khuếch tán khí kết hợp chất xúc tác kim loại quý sulfua có nền cacbon mới.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất chất xúc tác kim loại quý sulfua được mang trên các hạt cacbon hoạt tính được đặc trưng bởi sự kiểm soát chặt chẽ các thông số về cỡ hạt và diện tích bề mặt, sao cho tỷ lệ diện tích trên bề mặt của các hạt kim loại quý sulfua so với diện tích trên bề mặt của cacbon hoạt tính được chọn ít nhất là 0,20, và tốt hơn là lớn hơn 0,25. Tác giả sáng chế bất ngờ quan sát được là khi chất xúc tác kim loại quý sulfua được sản xuất bởi quy trình cho phép kiểm soát cỡ hạt của chúng và phân tán chúng một cách thích hợp trên nền cacbon, sao cho đạt được sự phân bố một kiểu duy nhất (hoặc đơn phân tán trong đó các hạt có cùng kích thước trong pha phân tán) của chúng, bề mặt chất xúc tác lớn hơn được tiếp xúc với các chất phản ứng với lượng đã cho và hệ số sử dụng của chất xúc tác tăng lên đột ngột. Kết quả là, trong khi đối với các kim loại sulfua của giải pháp đã biết hoạt tính chung thường tăng lên theo tổng lượng kim loại quý cho đến khi đạt đến giá trị tiệm cận, chất xúc tác đơn phân tán theo sáng chế có lượng kim loại quý tối ưu đặc trưng là hàm của diện tích bề mặt của nền cacbon được chọn: khi lượng kim loại quý vượt quá giá trị cụ thể, sự phân bố đơn phân tán của các hạt kim loại quý sulfua bị mất, và tổng diện tích bề mặt của

chúng giảm mạnh. Do đó, lượng kim loại quý sulfua tối ưu phụ thuộc vào các đặc tính của nền cacbon hoạt tính, và nói chung là cần có lượng cao hơn đối với các hạt cacbon có diện tích bề mặt lớn hơn để đạt được giá trị tối ưu.

Các sulfua của kim loại quý đều được đặc trưng bởi hình học là khối đa diện có tám mặt tam giác và sáu mặt vuông giống nhau, vì vậy khi đạt được sự đơn phân tán thích hợp trên các hạt cacbon, tỷ lệ diện tích bề mặt thu được của các hạt kim loại quý sulfua đối với các hạt cacbon hoạt tính là lớn hơn hoặc nhỏ hơn so với của toàn bộ nhóm kim loại quý. Không phụ thuộc vào kim loại quý được chọn, chất xúc tác theo sáng chế được đặc trưng bởi tỷ lệ diện tích bề mặt của các hạt kim loại quý sulfua đối với các hạt cacbon hoạt tính ít nhất là 0,20, tốt nhất là 0,25 hoặc lớn hơn một chút, là giá trị giới hạn nội tại.

Theo một phương án được ưu tiên theo sáng chế, kim loại quý được chọn là rođi, nó có thể kết tủa dễ dàng trong phân bố đơn phân tán trên các nền cacbon hoạt tính bằng cách cho tiền chất kim loại quý thích hợp phản ứng với các loại hợp chất chứa lưu huỳnh, như được nêu trong US 6,967,185, khi các điều kiện phản ứng được lựa chọn thích hợp. Khi được kết hợp trong điện cực khuếch tán khí, chất xúc tác rođi sulfua theo sáng chế thể hiện hoạt tính cao hơn với ORR ở các lượng kim loại quý thấp hơn nhiều (từ 0,5 đến 3 g/m²) so với chất xúc tác rođi sulfua của giải pháp đã biết, nhờ đó cho phép giảm đáng kể chi phí.

Theo một phương án được ưu tiên, cacbon hoạt tính được chọn làm nền của chất xúc tác là Vulcan XC-72 được đưa ra thị trường bởi Cabot Corp., do sự phân tán hẹp của diện tích bề mặt của nó quanh giá trị 250 m²/g, thường trong khoảng từ 200 đến 300 m²/g. Rođi sulfua được phân tán trên cacbon như vậy thu được tỷ lệ diện tích bề mặt sulfua so với cacbon cần thiết đối với các khối lượng cụ thể từ 12 đến 18% không có kim loại Rh, nhưng người có kiến thức trung bình trong lĩnh vực có thể dễ dàng suy ra giá trị tối ưu đối với các nguyên tử cacbon khác có diện tích bề mặt đã biết.

Các ví dụ sau liên quan tới các kim loại rođi sulfua đơn phân tán phù hợp công nghiệp với quy trình điện phân axit clohydric mà trong đó, chúng được sử dụng, nhưng người có kiến thức trung bình trong lĩnh vực sẽ hiểu rõ rằng có thể áp dụng sáng chế

cho các chất điện xúc tác kim loại quý sulfua khác để sử dụng trong các lĩnh vực khác, ví dụ, pin nhiên liệu còn trực tiếp.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất điện cực khuếch tán khí kết hợp với các chất xúc tác kim loại quý sulfua có nền cacbon mới, ví dụ catốt khuếch tán khí để điện phân axit clohydric. Điện cực khuếch tán khí theo sáng chế thu được trên mạng dẫn điện, ví dụ vải cacbon được dệt hoặc không được dệt hoặc giấy cacbon hoặc vật mang dạng xốp thích hợp khác, tùy chọn được bố trí các lớp khuếch tán khí ví dụ, gồm các hỗn hợp chất kết dính kỵ nước-cacbon như đã biết trong lĩnh vực. Theo một phương án được ưu tiên, lượng kim loại quý trên điện cực khuếch tán khí theo sáng chế được bao gồm trong khoảng từ 3 đến 5 g/m².

Theo khía cạnh khác nữa, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất chất xúc tác kim loại quý sulfua đơn phân tán trên nền cacbon hoạt tính kiểm soát các thông số về cỡ hạt và diện tích bề mặt, nhờ đó tỷ lệ diện tích bề mặt của các hạt kim loại quý sulfua so với các hạt cacbon hoạt tính ít nhất là 0,20, và tốt hơn nếu ít nhất là 0,25.

Sáng chế sẽ được mô tả sau đây thông qua các hình vẽ mà không nhằm giới hạn sáng chế.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 thể hiện cỡ hạt trung bình của chất xúc tác rođi sulfua có nền cacbon Vulcan XC-72 ở các khối lượng riêng khác nhau;

Fig.2 thể hiện hoạt tính RDE với ORR của chất xúc tác rođi sulfua có nền cacbon ở các khối lượng riêng khác nhau trong chất điện phân 1M HCl bão hoà O₂;

Fig.3 thể hiện hoạt tính điện hóa riêng theo khối lượng đối với ORR của chất xúc tác rođi sulfua có nền cacbon Vulcan XC-72 ở các khối lượng riêng khác nhau;

Fig.4 thể hiện tỷ lệ diện tích trên bề mặt của các hạt kim loại quý sulfua so với các hạt cacbon hoạt tính cho chất xúc tác sulfua có nền cacbon ở các khối lượng riêng khác nhau;

Fig.5 thể hiện hoạt tính điện hóa riêng theo khối lượng với ORR của các chất xúc tác kim loại quý có nền cacbon khác nhau dưới dạng hàm của tỷ lệ diện tích trên bề mặt của các hạt kim loại quý sulfua so với các hạt cacbon hoạt tính.

Mô tả chi tiết sáng chế

Fig.1 thể hiện cỡ hạt trung bình của chất xúc tác rođi sulfua có nền cacbon thu được bằng cách kết tủa RhCl_3 và loại hợp chất chứa lưu huỳnh thích hợp theo phương pháp trong US 6,967,185. Trong trường hợp này, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ được sử dụng làm chất phản ứng chứa lưu huỳnh và Vulcan XC-72 làm nền cacbon, được đặc trưng bởi diện tích bề mặt là $250 \text{ m}^2/\text{g}$. Chất xúc tác thu được được chỉ ra bởi công thức chung Rh_xS_y do chúng bao gồm một số pha, trong số đó $\text{Rh}_{17}\text{S}_{15}$ và Rh_3S_4 chiếm ưu thế. Như được thể hiện trên Fig này, đường kính trung bình của các hạt chất xúc tác tăng lên theo tổng lượng Rh_xS_y như dự kiến; ảnh hiển vi SEM cho thấy sự phân bố chất xúc tác (Rh_xS_y) bị thay đổi rất lớn liên quan chặt chẽ tới mức độ phân tán của mỗi chất xúc tác được điều chế, nghĩa là, sự phân bố nội tại của các nhóm xúc tác đi từ phân bố nhóm loại hai phương thức lớn (lượng 30% khối lượng) tới phân bố đơn phương thức rất mịn ở các lượng thấp (lượng 15% khối lượng). Ngoài ra, trong trường hợp lượng 15% khối lượng, sự phân bố rất tốt trên các vảy Vulcan không chỉ cho phép tiết kiệm một cách hiệu quả 50% lượng chất xúc tác sử dụng mà quan trọng hơn còn cho phép giá trị mật độ số diện tích của các hạt lớn hơn hai lần. Cỡ hạt thông thường của các vi tinh thể sulfua tròn, đối với phần lớn nhất, được đo là từ $8,3 \pm 3,7 \text{ nm}$ đến $5,6 \pm 2,1 \text{ nm}$, đối với mẫu 30% khối lượng và 15% khối lượng. Theo các dữ liệu trên, diện tích bề mặt (vật lý) sau cùng mà các vi tinh thể Rh_xS_y bộc lộ là rất giống nhau đối với cả hai chất điện xúc tác, do đó, sự phân tán Rh cao hơn nhiều trong mẫu 15% khối lượng so với nguyên liệu 30% khối lượng. Tính chất này là rất quan trọng đối với cả hoạt tính và sự bộc lộ khối lượng của chất xúc tác trên nền. Sự đơn phân tán sulfua đối với chất xúc tác có lượng thấp có thể thu được bằng cách lựa chọn một cách thích hợp các điều kiện sản xuất: phương pháp điều chế chất xúc tác theo sáng chế điều chế dung dịch chứa tiền chất của kim loại quý tan được, trong trường hợp này là RhCl_3 , phân tán lượng định sẵn của bột cacbon hoạt tính để thu được lượng cần thiết, bổ sung dung dịch chứa chất phản ứng chứa lưu huỳnh, trong trường hợp này là $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, theo kiểu từng bậc và tùy ý đun nóng dung dịch để giảm thời gian kết tủa. Sản phẩm được lọc và làm

khô có thể được xử lý nhiệt như đã biết trong lĩnh vực cho đến khi thu được độ kết tinh cần thiết đối với ứng dụng mong muốn, ví dụ ở nhiệt độ từ 150 đến 700°C.

Ngoài các đặc tính hình thái có ích hơn, tinh thể học/hoá học (bề mặt) còn góp phần vào việc sử dụng kim loại quý cao hơn trong các chất điện xúc tác Rh_xS_y 15% khối lượng là so với hệ thống có 30% khối lượng. Điện tích điện hoá do phản ứng oxy hoá/khử bề mặt đối với mẫu 15% khối lượng gần như cao gấp hai lần so với mẫu 30% khối lượng chuẩn.

Fig.2 thể hiện hoạt tính RDE với ORR của hai chất xúc tác rođi sulfua có nền cacbon. Để thu được các sơ đồ này, huyền phù của chất xúc tác gốc isopropanol được nghiền siêu âm và thể tích phần phân ước (18 μ L) của nó được phân tán trên bề mặt của đĩa cacbon thuỷ tinh qua bơm phun cực nhỏ và trong ba bước được định thời gian đều nhau. Huyền phù được điều chế để thu được lượng 50 μ g Rh_xS_y/C trên bề mặt đĩa 0,5 cm^2 (khối lượng riêng 0,2 mg/cm^2) đối với cả hai hệ thống chất xúc tác 15% khối lượng và 30% khối lượng. Sau khi để cho giọt huyền phù khô trên đĩa với nhiệt độ vừa phải dưới đèn đốt nóng, lớp phủ mỏng được tạo thành bằng cách sử dụng 116 μ L dung dịch 5% khối lượng Nafion được pha loãng 200 lần. Thực hiện các thử nghiệm RDE trong pin điện hoá có ba điện cực thông thường chứa dung dịch axit clohydric 1M bão hoà oxy. Sử dụng dây điện Pt và điện cực Ag/AgCl (NaCl 3M) lần lượt làm bộ đếm và điện cực đối chiếu. Tuy nhiên, tất cả thế điện cực được ghi lại ở đây được đối chiếu với RHE (0,24 V với Ag/AgCl (NaCl 3M)).

Đường cong phân cực được lấy ở tốc độ quay 900 vòng/phút trong khi quét thế điện cực ở tốc độ 20 mV/s.

Ngoài ra, dữ liệu RDE được thu thập như mô tả ở trên đối với ba bộ chất xúc tác kim loại quý sulfua được nạp khác nhau được lập đồ thị trên Fig.3: ba nhóm lần lượt chỉ chất xúc tác rođi sulfua thứ nhất có nền cacbon hoạt tính Vulcan XC 72, chất xúc tác rođi sulfua thứ hai có nền cacbon Ketjen Black có diện tích hoạt động 900 m^2/g , và chất xúc tác ruteni sulfua, vẫn trên Vulcan XC 72. Như có thể thấy là, các biểu đồ núi lửa rất nhọn thu được chỉ ra rằng, đối với chất xúc tác có nền Vulcan, các hợp phần quanh khoảng 15% M_xS_y trên cacbon (M nói chung chỉ kim loại quý) hoạt động đáng ngạc nhiên về thế nửa sóng được xác định-RDE, và nói chung là toàn bộ

khoảng từ 12 đến 18% khối lượng M_xS_y thể hiện hoạt tính xúc tác được tăng cường; ngoài khoảng này, lượng chất xúc tác có vẻ quá thấp để mang ORR một cách hiệu quả, hoặc có thể quá cao để duy trì phân bố hạt đơn phân tán. Quan sát được xu hướng tương tự đối với chất xúc tác Rh_xS_y có nền Ketjen, tuy nhiên hoạt tính pic được quan sát thấy ở lượng khoảng 60% khối lượng do diện tích trên bề mặt cao hơn của cacbon này.

Tính chất này được hiểu rõ hơn khi quan sát biểu đồ trên Fig.4, trong đó tỷ lệ diện tích trên bề mặt của kim loại quý sulfua so với diện tích trên bề mặt của cacbon được báo cáo dưới dạng hàm của khối lượng riêng. Có thể thấy là xu hướng của tỷ lệ diện tích bề mặt dưới dạng hàm của khối lượng sulfua trên nền cacbon có vẻ rất giống với xu hướng của thể nửa sóng được xác định-RDE được ghi lại trên Fig.2. Về mặt chất lượng, có thể thấy rằng thu được chất xúc tác hoạt động hơn khi tỷ lệ diện tích trên bề mặt kim loại quý sulfua so với nền cacbon được làm cực đại; hơn nữa, có thể thấy là các giá trị lớn nhất của tỷ lệ này lớn hơn 0,20 đối với tất cả chất xúc tác được xem xét, cao hơn một chút so với giá trị 0,25 trong trường hợp chất xúc tác hoạt động nhất. Nói chung, các giá trị này đặc trưng cho tất cả các chất xúc tác kim loại quý sulfua có nền cacbon.

Fig.5 thể hiện mối tương quan trực tiếp giữa tỷ lệ diện tích bề mặt của chất xúc tác sulfua với nền cacbon và hoạt tính xúc tác được xác định RDE: có xu hướng rõ ràng là hoạt tính tăng ở các tỷ lệ diện tích bề mặt lớn hơn, với chất xúc tác có tỷ lệ diện tích bề mặt lớn hơn 0,20 được ưu tiên hơn nhiều về hoạt tính xúc tác.

Công thức của chất xúc tác hoạt động mạnh có khối lượng riêng của kim loại quý giảm đóng vai trò quan trọng đối với tổng khối lượng kim loại quý cần thiết cho các điện cực khuếch tán khí chứa chúng: điện cực khuếch tán khí cho các ứng dụng công nghiệp trong thực tế thu được bằng cách phủ lớp chất xúc tác mỏng lên trên mạng dẫn điện thích hợp, và khối lượng riêng của kim loại quý trên cacbon tỷ lệ thuận với lượng kim loại tối thiểu cần thiết để tạo thành lớp hoạt động liên tục. Trong giải pháp đã biết, 30% Rh_xS_y trên Vulcan XC-72 được mô tả là chất xúc tác được ưu tiên cho ORR trong điện phân khử cực axit clohydric, và nó là chất điện xúc tác kim loại quý sulfua duy nhất được sử dụng trong các ứng dụng thương mại; phần mô tả của sáng chế cho phép lựa chọn khối lượng riêng tối ưu nhờ đó làm giảm tổng lượng kim

loại quý bằng cách kiểm soát đơn giản tỷ lệ diện tích bề mặt của các hạt kim loại quý sulfua so với các hạt cacbon hoạt tính, nhờ đó làm giảm giá thành chất xúc tác trong khi làm tăng hiệu quả điện hoá, như được thể hiện trong ví dụ sau.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Hai chất xúc tác rodi sulfua trên Vulcan XC-72 có diện tích hoạt động 250 m²/g được điều chế ở hai khối lượng riêng của kim loại quý khác nhau, lần lượt là 30 và 15% khối lượng, theo các quy trình sau:

▪ chất xúc tác 30%

Hoà tan 7,5 g RhCl₃.H₂O trong 0,5 lít nước đã khử ion, và dung dịch được cho hồi lưu; thêm 7 g muối cacbon Vulcan XC-72 từ Cabot Corporation vào dung dịch, và hỗn hợp được nghiền siêu âm trong 1 giờ ở 40°C; pha loãng 8,6 g (NH₄)₂S₂O₃ trong 60 ml nước đã khử ion, sau đó xác định được độ pH là 1,64.

Dung dịch rodi/Vulcan được gia nhiệt lên tới 70°C trong khi khuấy và kiểm soát độ pH. Khi đạt đến 70°C, thêm dung dịch thiosulphat vào trong bốn phần phân ước tương đương (mỗi phần 7,5 ml), cứ 2 phút một phần. Giữa mỗi lần thêm vào, kiểm tra sự ổn định của độ pH, nhiệt độ và màu của dung dịch.

Sau khi bổ sung phần phân ước cuối cùng của dung dịch thiosulphat, dung dịch thu được được gia nhiệt lên tới 100°C và nhiệt độ được giữ trong 1 giờ. Phản ứng được kiểm soát bằng cách kiểm tra sự thay đổi màu: màu hồng đậm/da cam ban đầu, thay đổi từ từ thành màu nâu khi phản ứng diễn ra, sau cùng chuyển thành không màu khi hoàn thành phản ứng, nhờ đó nó chỉ ra lượng hấp thụ toàn bộ của các sản phẩm trên cacbon này. Các thử nghiệm đốm cũng được thực hiện trong pha này tại các thời điểm khác nhau với giấy chì axetat, xác nhận là không có ion sulfua tự do trong môi trường phản ứng tại thời điểm bất kỳ. Chất kết tủa được để lắng và sau đó được lọc; dịch lọc được rửa bằng 1000 ml nước đã khử ion để loại bỏ chất phản ứng thừa bất kỳ, sau đó bã lọc được gom lại và làm khô trong không khí ở 110°C qua đêm. Sau cùng, sản phẩm khô được xử lý nhiệt trong môi trường khí argon thổi qua trong 1 giờ ở 650°C, làm hao hụt 22,15% khối lượng.

▪ chất xúc tác 15%

3,75 g $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ được hòa tan trong 0,3 lít nước đã khử ion, và dung dịch được cho hồi lưu; 8,5 g muối cacbon Vulcan XC-72 từ Cabot Corporation được thêm vào dung dịch, và hỗn hợp được nghiền siêu âm trong 1 giờ ở 40°C ; pha loãng 4,3 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ trong 30 ml nước đã khử ion, sau đó xác định độ pH là 1,84.

Dung dịch rodi/Vulcan được gia nhiệt lên tới 70°C trong lúc khuấy và kiểm soát độ pH. Khi đạt tới 70°C , dung dịch thiosulphat được thêm vào trong bốn phần phân ước tương đương (mỗi phần 15 ml), cứ 2 phút một phần. Giữa mỗi lần thêm vào, kiểm tra sự ổn định của độ pH, nhiệt độ và màu của dung dịch.

Sau khi bổ sung phần phân ước cuối cùng của dung dịch thiosulphat, dung dịch thu được được gia nhiệt lên tới 100°C và nhiệt độ được giữ trong 1 giờ. Phản ứng được kiểm soát bằng cách kiểm tra sự thay đổi màu: màu hồng đậm/da cam ban đầu, thay đổi từ từ thành màu nâu khi phản ứng xảy ra, sau cùng chuyển thành không màu khi hoàn thành phản ứng, nhờ đó nó chỉ ra sự hấp thụ toàn bộ của các sản phẩm trên cacbon. Các thử nghiệm đốt cũng được thực hiện trong pha này tại các thời điểm khác nhau với giấy chì axetat, xác nhận là không có ion sulfua tự do trong môi trường phản ứng tại thời điểm bất kỳ. Chất kết tủa được để lắng và sau đó được lọc; rửa dịch lọc bằng 1000 ml nước đã khử ion để loại bỏ chất phản ứng thừa bất kỳ, sau đó bã lọc được gom lại và làm khô trong không khí ở 110°C qua đêm. Sau cùng, sản phẩm khô được xử lý nhiệt trong môi trường khí argon thối qua trong 2 giờ ở 650°C , làm hao hụt 17,5% về khối lượng.

Ngoài ra, tiến hành kiểm tra hiệu suất trong điện phân axit clohydric của các chất xúc tác trên được kết hợp trong cấu trúc khuếch tán khí trên mạng dẫn điện như đã biết trong lĩnh vực. Các lớp chất xúc tác/chất liên kết có khối lượng kim loại quý lần lượt là 10 và 4,5 g/m² thu được cho các mẫu có 30% và 15% $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}$ trên bộ khuếch tán khí gốc vải cacbon ELAT[®] được sản xuất bởi De Nora North America/USA; PTFE từ huyền phù nước được dùng làm chất liên kết. Điện cực khuếch tán khí thu được như vậy được thiêu kết ở 340°C trong điều kiện thông gió cưỡng bức, và sau đó được sử dụng làm catốt khử oxy trong pin thí nghiệm điện phân axit clohydric. Không quan sát thấy sự giảm đi đáng kể về hiệu suất của pin khi đi từ GDE có khối lượng 10,0 g/m² (30% khối lượng Rh_xS_y) tới phần có khối lượng 5,0 g/m² (15% khối lượng Rh_xS_y). Khối lượng cao hơn của Rh_xS_y GDE có trên thị trường không làm tăng thêm hiệu suất

pin nói chung; ngược lại, hoạt động của điện cực đạt được trạng thái ổn định. Kết quả này có ý nghĩa thực tiễn cao, do nó thể hiện là chất xúc tác điện cực được nạp thấp (15% khối lượng Rh_xS_y) có thể có giá thành cạnh tranh so với GDE thông thường (30% khối lượng Rh_xS_y). Sự tăng hoạt tính xúc tác của 15% Rh_xS_y/C là rõ ràng hơn dưới 4 kA/m^2 (vùng động học); ở mật độ dòng này điện áp pin là $1,1 \pm 0,1 \text{ V}$ trong mẫu c30% khối lượng và $1,1 \pm 0,1 \text{ V}$ với 15% khối lượng được ghi lại sau thời gian có điều kiện ban đầu trong hai tuần hoạt động.

Phần mô tả trên không nhằm giới hạn sáng chế, nó có thể được thực hiện theo các phương án thực hiện khác nhau mà không lệch khỏi phạm vi của sáng chế, và phạm vi của sáng chế chỉ được xác định bởi các yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Trong toàn bộ phần mô tả và yêu cầu bảo hộ của sáng chế, thuật ngữ "bao gồm" và các biến đổi của nó như "gồm" và "gồm có" không nhằm loại trừ sự có mặt của các thành phần hoặc chất phụ gia khác.

Phân thảo luận về các tài liệu, hoạt động, nguyên liệu, thiết bị, vật phẩm và dạng tương tự được bao gồm trong bản mô tả này chỉ nhằm mục đích tạo ngữ cảnh cho sáng chế. Không được đề xuất hoặc thể hiện là bất kỳ hoặc tất cả các tài liệu này tạo thành một phần của tình trạng kỹ thuật hoặc là hiểu biết chung trong lĩnh vực liên quan đến sáng chế trước ngày ưu tiên của mỗi điểm yêu cầu bảo hộ trong sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất xúc tác để khử oxy dạng điện hóa bao gồm kim loại quý sulfua có nền cacbon hoạt tính, trong đó các hạt kim loại quý sulfua được đơn phân tán trên các hạt cacbon hoạt tính và tỷ lệ diện tích bề mặt của các hạt kim loại quý sulfua đối với các hạt cacbon hoạt tính ít nhất là 0,20.
2. Chất xúc tác theo điểm 1, trong đó kim loại quý sulfua là rodi sulfua.
3. Chất xúc tác theo điểm 2, trong đó khối lượng riêng của rodi sulfua nằm trong khoảng từ 12 đến 18% khối lượng trên cacbon hoạt tính có diện tích bề mặt nằm trong khoảng từ 200 đến 300m²/g.
4. Chất xúc tác theo điểm 3, trong đó cacbon hoạt tính là muội cacbon.
5. Chất xúc tác theo điểm 3 hoặc 4, trong đó tỷ lệ diện tích bề mặt của kim loại quý sulfua đối với cacbon hoạt tính ít nhất là 0,25.
6. Điện cực khuếch tán khí bao gồm chất xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên trên mạng dẫn điện.
7. Điện cực khuếch tán khí theo điểm 6, trong đó khối lượng của kim loại quý sulfua trên mỗi đơn vị diện tích nằm trong khoảng từ 3 đến 5 g/m².
8. Phương pháp sản xuất chất xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, phương pháp này bao gồm các bước:
 - điều chế dung dịch chứa hợp chất tiền chất của kim loại quý;
 - phân tán các hạt cacbon hoạt tính vào trong dung dịch chứa hợp chất tiền chất;
 - điều chế dung dịch chứa hợp chất chứa lưu huỳnh được chọn từ nhóm bao gồm thiosulfat và thionat;
 - cho dung dịch chứa hợp chất chứa lưu huỳnh phản ứng từng bậc với dung dịch tiền chất chứa cacbon theo tỷ lệ định sẵn.

9. Phương pháp theo điểm 8, trong đó phương pháp này còn gồm bước đưa sản phẩm đã lọc và làm khô vào xử lý nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150 đến 700°C.
10. Phương pháp theo điểm 8 hoặc 9, trong đó hợp chất tiền chất là clorua.
11. Quy trình điện phân dung dịch nước chứa axit clohydric, trong đó quy trình này khác biệt ở chỗ, bao gồm bước sử dụng điện cực khuếch tán khí theo điểm 6 hoặc 7 làm catôt.

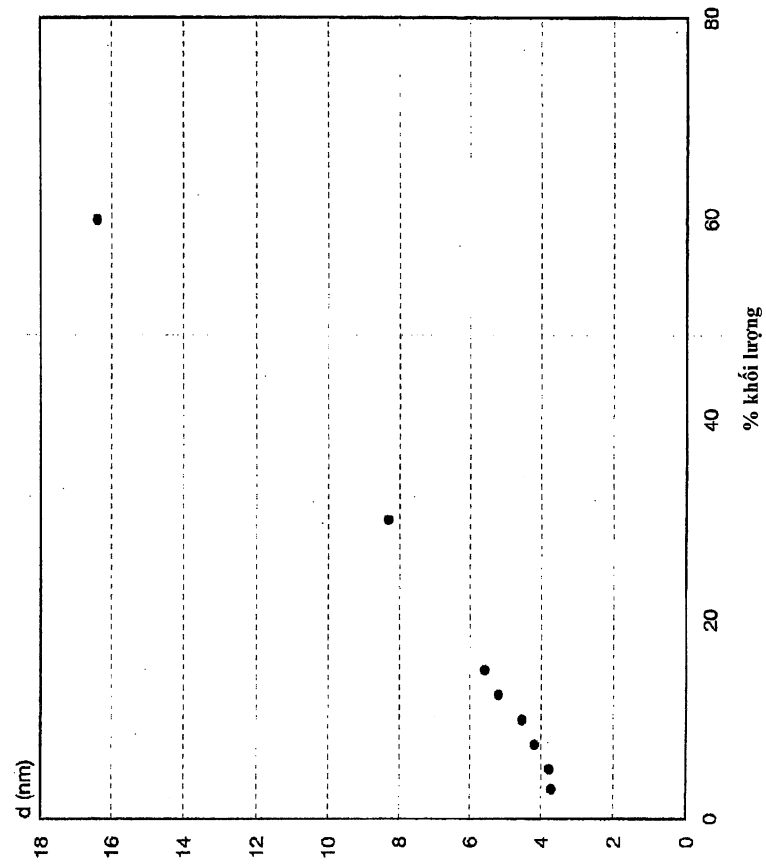


Fig. 1

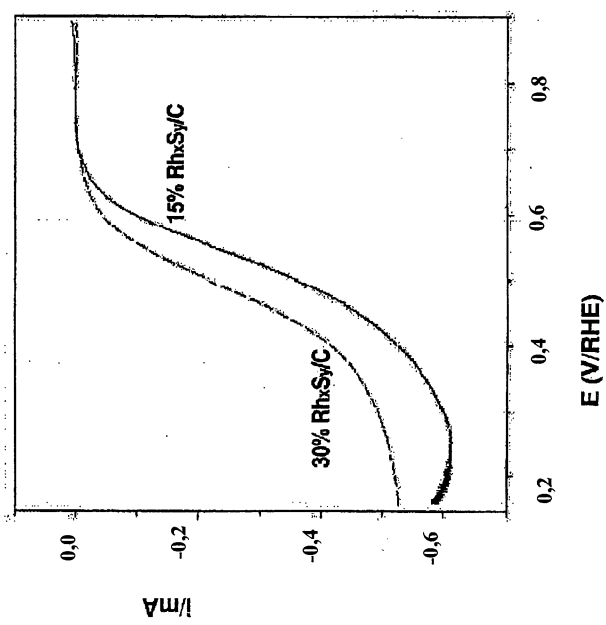


Fig. 2

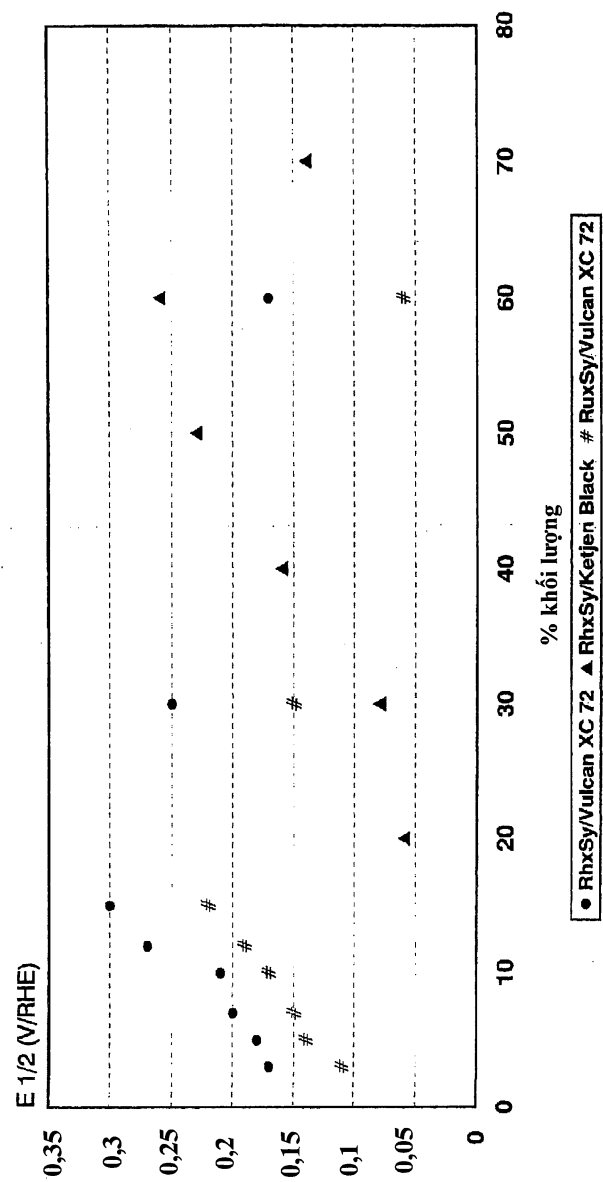


Fig. 3

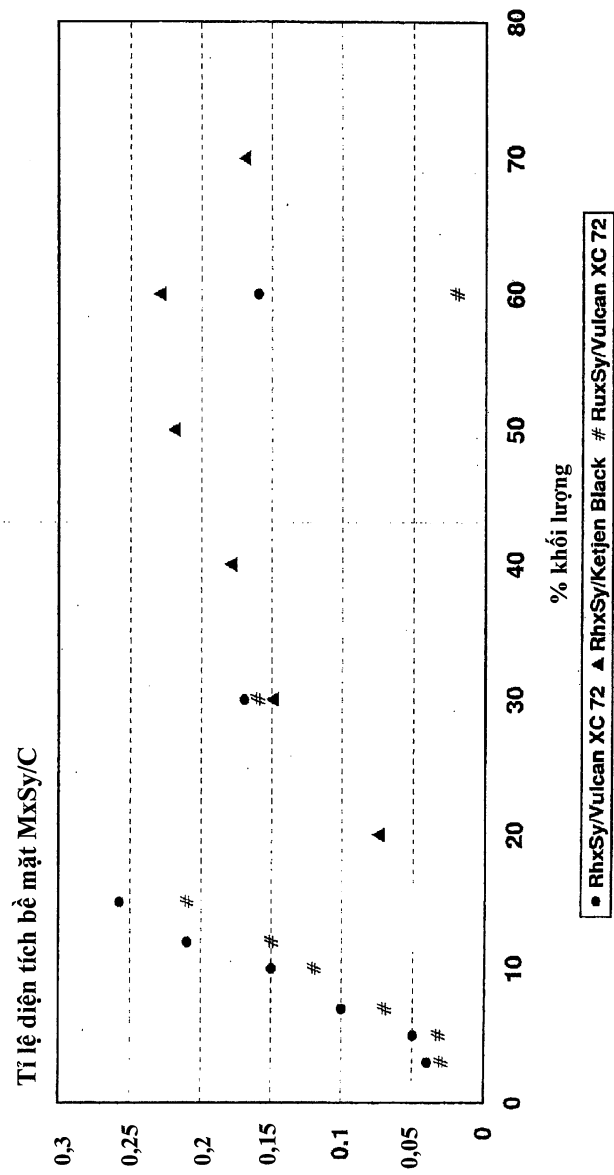


Fig. 4

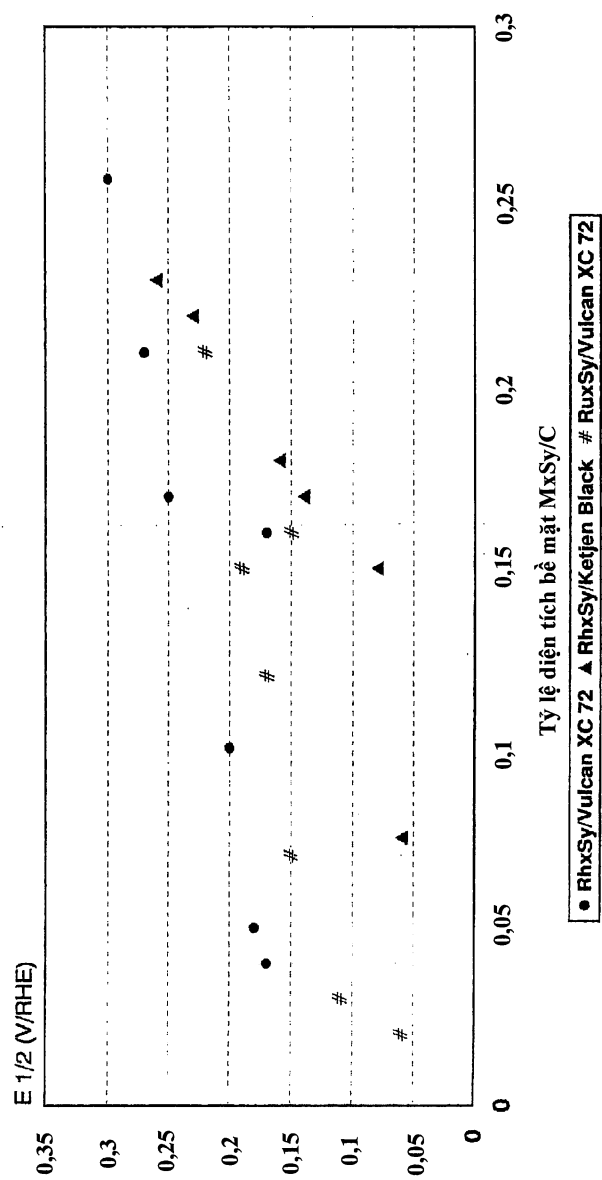


Fig. 5