



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0507119-4 B1



(22) Data de Depósito: 25/01/2005

(45) Data da Concessão: 04/08/2015
(RPI 2326)

(54) Título: MÉTODO PARA PRODUZIR UM CATALISADOR DE SULFETO DE METAL NOBRE.

(51) Int.Cl.: B01J21/18; B01J27/045; B01J27/051; H01M4/00; C25B11/00

(30) Prioridade Unionista: 24/06/2004 US 10/877,005, 28/01/2004 US 60/539,627

(73) Titular(es): De Nora Elettrodi S.P.A.

(72) Inventor(es): Andrea F. Gulla, Robert J. Allen

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MÉTODO PARA PRODUZIR UM CATALISADOR DE SULFETO DE METAL NOBRE"**.

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção refere-se a um catalisador, em particular a um eletrocatalisador a base de sulfeto de metais nobres, e a um método para produzir o mesmo.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

10 Os calcogênios de metais nobres são amplamente conhecidos no ramo da eletrocatalise; em particular, os eletrocatalisadores a base de sulfetos de ródio e de rutênio são atualmente incorporados em estruturas de eletrodo de difusão de gás empregados como catodos de redução de oxigênio em ambientes altamente agressivos, tais como a eletrólise despolarizada de ácido clorídrico.

15 Os sulfetos de metais nobres utilizados na eletrocatalise são preparados borrifando sulfeto de hidrogênio em uma solução aquosa de um precursor do metal nobre correspondente, geralmente um cloreto, por exemplo como descrito em US 6.149.782 em relação a um catalisador de sulfeto de ródio. A síntese dos catalisadores de sulfetos de metais nobres com sulfeto de hidrogênio em soluções aquosas é convenientemente efetuada na
20 presença de um veículo condutor, que na maioria dos casos consiste em partículas de carbono. Deste modo, o sulfeto de metais nobres é precipitado seletivamente na superfície da partícula de carbono, e o produto resultante é um catalisador suportado no carbono, particularmente adequado para ser
25 incorporado nas estruturas de eletrodo de difusão de gás caracterizadas por uma elevada eficiência à cargas reduzidas de metal nobre. Negros de carbono de alta superfície, tais como Vulcan XC-72 de Cabot Corp./USA. são particularmente adequados para o escopo.

30 Um procedimento diferente para a preparação de catalisadores de sulfetos de metais nobres suportados no carbono consiste na impregnação à humidade incipiente do veículo de carbono com sal precursor do metal nobre, por exemplo um cloreto de metal nobre, seguida pela evaporação do

solvente e uma reação em fase gasosa sob sulfeto de hidrogênio diluído à temperatura ambiente ou à alta temperatura, onde o sulfeto é formado em uma fase estável. Isto é, por exemplo, descrito no concomitante pedido de patente provisional Serial 60/473.543, relativo a um catalisador de sulfeto de rutênio.

No caso do ródio, antes da sua utilização, os catalisadores de sulfetos de metais nobres assim obtidos são submetidos a um adequado tratamento térmico de estabilização, à uma temperatura geralmente entre 300 e 700°C. Em outros casos, uma temperatura tão baixa quanto 150°C pode ser suficiente para um tratamento térmico adequado.

Embora estes catalisadores mostrem bons desempenhos em termos de atividade na redução do oxigênio e de estabilidade em ambientes altamente agressivos, tornando-os praticamente os únicos materiais admissíveis para os catalisadores de redução de oxigênio nas eletrólises de ácido clorídrico, sua produção através da rota do sulfeto de hidrogênio é afetada por alguns inconvenientes.

Em primeiro lugar, o uso de uma espécie altamente perigosa como o sulfeto de hidrogênio, que é um gás inflamável e nocivo, em sua síntese comporta sérios problemas ambientais e de saúde humana. A manipulação do sulfeto de hidrogênio é uma questão muito delicada que pode ser enfrentada somente recorrendo à custosas medidas de segurança.

Em segundo lugar, em um ambiente onde estão presentes sulfetos livres de íons pode conduzir a formação de compostos com estequiometria variável, e isto pode prejudicar a reproducibilidade do catalisador requerido, especialmente com certos metais nobres; os íons sulfeto são além disso uma espécie tóxica e hostil para o meio ambiente.

Outros reagentes comuns para a precipitação de sulfetos, tais como polissulfetos, ácido tioacético ou tioacetamida, são menos perigosos que o sulfeto de hidrogênio, mas o caminho da reação em um ambiente aquoso comporta porém uma etapa de pré-ionização ou hidrolisação destes compostos para fornecer indesejáveis íons sulfeto livres.

Uma rota sintética alternativa para a produção de sulfetos de

metais nobres para ser usada em catalisadores de redução de oxigênio, na ausência de íons sulfeto livres e especialmente do altamente inflamável e tóxico sulfeto de hidrogênio, é conseqüentemente uma exigência estrita para escalar com êxito a produção de catalisadores de sulfetos de metais nobres, e eventualmente para a comercialização de processos eletroquímicos potencialmente amplos tais como a eletrólise despolarizada de ácido clorídrico.

OBJETIVOS DA INVENÇÃO

É um objetivo da presente invenção fornecer um catalisador de sulfeto de metais nobres, opcionalmente suportado em partículas de carbono, por precipitação em um ambiente aquoso isento de sulfeto de hidrogênio, e essencialmente isento de espécies íon sulfeto.

É um outro objetivo da presente invenção fornecer um método para produzir catalisadores a base de sulfetos de metais nobres em um ambiente aquoso evitando o uso de espécies altamente inflamáveis e altamente tóxicas.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

Sob um aspecto, a invenção é relativa a um catalisador de sulfeto de metais nobres, preferivelmente suportado em um negro de carvão de elevada área superficial, obtido pela reação de um precursor de metal nobre correspondente, preferivelmente um cloreto, com uma espécie tiônica em uma solução aquosa; por negro de carvão de elevada área superficial se entende uma espécie de negro de carvão cuja área superficial excede 50 m²/g. Por espécie tiônica se entende qualquer espécie química que contém uma função tio, tais como tiosulfatos, os ácidos tiônicos e seus derivados. Em uma modalidade preferida, a reação é efetuada em uma solução aquosa essencialmente isenta de íons sulfeto. O catalisador da invenção pode ser o sulfeto de qualquer metal nobre ou também um sulfeto misto de ao menos um metal nobre e um ou mais co-elementos; em uma modalidade preferida, tal metal nobre é selecionado entre o grupo do rutênio, ródio, platina, irídio e paládio.

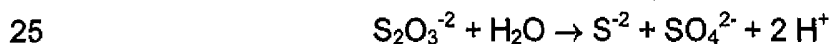
Em uma modalidade mais preferida, o catalisador da invenção é submetido a um tratamento térmico à uma temperatura de 150 a 700°C an-

tes do seu uso.

O catalisador da invenção é particularmente apropriado para ser incorporado em estruturas de eletrodo de difusão de gás produzidas sobre telas condutoras tais como tecidos de carbono ou malhas metálicas, especialmente em catodos de difusão de gás para eletrólise despolarizada de ácido clorídrico ou outros catodos de consumo de oxigênio em ambientes altamente agressivos.

Sob outro aspecto, a invenção é relativa a um método para a produção de um catalisador de sulfeto de metal nobre na ausência de sulfeto de hidrogênio, e essencialmente em um ambiente isento de íons sulfeto livres, que compreende a reação de uma solução de um precursor de metal nobre, opcionalmente um cloreto, com uma solução aquosa que contenha uma espécie tiônica, preferivelmente uma solução de tiosulfato ou tetratio-
nato de sódio ou de amônio. O catalisador de sulfeto de metal nobre da invenção pode compreender o sulfeto de um único metal nobre, ou o sulfeto misto de um metal nobre e de outros metais, nobres ou não nobres. A solução precursora de metal nobre pode então compreender precursores de outros metais, nobres ou não nobres. Alternativamente, um catalisador de sulfeto misto pode ser preparado pela reação da solução precursora de um metal nobre e uma espécie tiônica que contenha um segundo metal, nobre ou não nobre.

Sabe-se que, geralmente, o ânion tiosulfato pode formar sulfetos por meio de uma desproporção, dando como produtos um íon sulfeto e um sulfato:

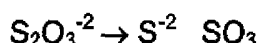


No entanto, os inventores descobriram que, em certas condições, a síntese dos sulfetos de metais nobres (por exemplo ródio, rutênio, irídio, platino o paládio) a partir de tiosulfatos procede sem nenhuma liberação determinável de íons sulfetos livres.

Sem querer limitar a presente invenção à alguma teoria particular, pode-se presumir que o processo ocorre pela reação direta do íon de metal com um dos dois átomos de enxofre, resultando na separação da por-

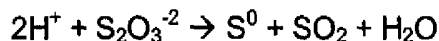
ção restante.

Mais precisamente, no exemplo relatado daqui por diante, os inventores observaram que o caminho preferido é aquele da desproporção parcial também conhecida como metátese da espécie $S_2O_3^{-2}$ que os dois átomos de enxofre são não equivalentes de acordo com a seguinte estequiometria:



Os inventores observaram em particular que os tiossulfatos reagem com alguns metais de transição a um pH compreendido entre 0.1 e 4.0 formando sulfetos metálicos quando a solução aquosa que contém o reagente é levada à ebulição ou a temperaturas compreendidas entre 50 e 100°C.

Quando tiossulfatos são utilizados para a precipitação de sulfetos, a ordem de adição dos reagentes é crítica para fornecer o catalisador de sulfeto desejado. De fato, se o tiossulfato fosse adicionado primeiramente a uma solução ácida em ausência dos metais a serem precipitados, ocorreria a seguinte reação de desproporção:



Ao contrário, se os íons metálicos estão presentes na solução antes da adição de tiossulfato, este último resulta estabilizado retardando então a desproporção e conseqüentemente permitindo uma metátese a um sulfeto. A ordem de adição dos reagentes é por outro lado menos importante no que concerne outros tipos de espécies tiônicas. Por exemplo, o tetrionato é muito estável em solução ácida e não sofre uma reação de desproporção do tipo visto anteriormente.

A precipitação de sulfetos a partir de outros derivados de ácidos tiônicos tais como ditionatos ($S_2O_6^{-2}$), tritionatos ($S_3O_6^{-2}$), tetrationatos ($S_4O_6^{-2}$), pentationatos ($S_5O_6^{-2}$) ou heptationatos ($S_7O_6^{-2}$) não é mencionada na técnica anterior, e seu mecanismo não é ainda completamente claro. Entretanto, os inventores poderiam obter vários calcogênios de metais nobres a partir de todas essas espécies, em condições similares às aquelas relativas à precipitação com tiossulfatos, novamente sem nenhuma detecção de íons sulfeto livres em nenhuma etapa do processo. A precipitação de sulfetos de

metais nobres ou mistos com uma espécie tetrionato (por exemplo com tetrionato de sódio) é particularmente preferida, já que o tetrionato de sódio é um produto comercial difundido e barato. Também neste caso, a reação com os metais de transição ocorre em uma escala de pH compreendida entre 0.1 e 4.0 (mais preferivelmente 1.0 e 4.0), em uma escala de temperatura entre 50°C e à temperatura de ebulição.

Em uma modalidade preferida, a reação é efetuada na presença de partículas de carbono de alta área superficial ou de outras partículas inertes e preferivelmente condutoras para obter um catalisador de sulfeto de metais nobres suportado. Em uma modalidade preferida, a solução de reagente tiônico é adicionada em alíquotas discretas, por exemplo de 2 a 10 alíquotas adicionadas a intervalos de tempo que variam de 15 segundos a 10 minutos. Em uma modalidade preferida, depois de adicionar a solução de reagente tiônico à solução precursora de metal nobre, a solução resultante é aquecida à temperatura de ebulição até completar a reação (que pode ser de 5 minutos a duas horas, dependendo do precursor selecionado e das condições de reação). A reação é preferivelmente controlada através da variação da cor do líquido suspenso sob a superfície, de modo que se possa determinar facilmente o término da reação.

Em uma modalidade principalmente preferida, o método da invenção compreende também submeter o produto assim obtido a um tratamento térmico à uma temperatura de 150 à 700°C antes do seu uso.

Os exemplos a seguir tem o propósito de explicar melhor a invenção, sem constituir uma limitação do seu escopo, que é exclusivamente definido pelas reivindicações em anexo.

EXEMPLO 1

A seguir é descrito um método para precipitar sulfeto de ródio no carbono à partir de uma solução aquosa isenta de íons sulfeto. As reações de precipitação de outros catalisadores a base de sulfetos de metais nobres (tais como sulfetos de rutênio, platina, paládio o irídio) exigem somente ajustes menores que podem ser facilmente detectados pelos técnicos do ramo.

7.62 g de $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 1 litro de água desio-

nizada, e a solução foi mantida a refluxo (preparação da solução precursora de metal nobre).

Foram adicionadas à solução 7 g de negro-de-fumo de elevada área superficial Vulcan XC72-R de Cabot Corporation, e a mistura submetida
5 à ultrasons por 1 hora à 40°C (preparação da solução precursora de metal nobre contendo adicionalmente partículas de carbono).

8.64 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ foram diluídas em 60 ml de água desionizada, depois que um pH de 7.64 foi determinado (preparação da solução aquosa contendo uma espécie tiônica).

10 A solução de ródio/Vulcan foi aquecida à 70°C ao agitar e controlar o pH. Uma vez alcançados os 70°C, a solução de tiosulfato foi adicionada em quatro alíquotas equivalentes (15 ml cada uma), uma a cada 2 minutos. Entre cada adição, foram observadas a constância do pH, a temperatura e a cor da solução.

15 Depois da adição da última alíquota de tiosulfato, a solução resultante foi aquecida à 100°C e a temperatura foi mantida por 1 hora. A reação foi monitorada verificando as mudanças da cor: a cor rosa intenso/alaranjado inicial, que mudou progressivamente para o marrom enquanto a reação progrediu, e finalmente se tornou incolor ao término da reação, in-
20 dicando então uma absorção total dos produtos no carbono. Nesta fase efetuaram-se também testes de mancha com um papel de acetato de chumbo, que confirmaram que em nenhum momento estiveram presentes íons sulfeto livres no ambiente da reação. O precipitado foi deixado depositar-se e então foi filtrado; o filtrado foi lavado com 1000 ml de água desionizada para remo-
25 ver todo excesso de reagente, então um bolo de filtro foi coletado e o ar foi secado à 110°C durante a noite.

O produto seco foi finalmente submetido à um tratamento de calor sob baixo fluxo de argônio por 1 hora à 650°C, resultando em uma perda de peso de 22.15%.

30 O catalisador suportado no carbono resultante foi caracterizado primeiramente em um teste de corrosão, para verificar sua estabilidade em um ambiente de eletrólise de ácido clorídrico.

Para esta finalidade, parte da amostra foi aquecida à ebulição em uma solução de HCl saturada de cloro, nas mesmas condições descritas no Exemplo 4 de US 6.149.782. A cor da solução resultante foi o característico rosa pálido das formas mais estáveis de sulfeto de ródio.

- 5 Os desempenhos efetivos em eletrólise de ácido clorídrico do catalisador preparado de acordo com o método da invenção e incorporado em uma estrutura de eletrodo de difusão de gás sobre uma tela condutora como conhecido na técnica prévia foram também verificados. Foi obtida uma camada de catalisador/aglutinante com uma carga de metal nobre de 1
- 10 mg/cm² sobre um difusor de gás a base de tecido de carbono ELAT[®] produzido por De Nora North America/USA; como aglutinante utilizou-se PTFE em suspensão aquosa. O eletrodo de difusão de gás assim obtido foi sinterizado à 340°C sob ventilação forçada, e então utilizado como catodo de redução de oxigênio em uma célula de eletrólise de ácido clorídrico de laboratório.
- 15 Registrou-se uma tensão estável consistentemente abaixo de 1.2 V à 4 kA/m² durante uma operação de duas semanas, que é uma indicação de um excelente comportamento eletroquímico.

EXEMPLO 2

- Um catalisador de sulfeto de ródio equivalente àquele do exemplo anterior foi preparado em uma maneira similar, com a diferença que o tetrationato de sódio foi usado como espécie tiônica, ao invés de tiosulfato de amônio.
- 20

- 7.62 g de RhCl₃.H₂O foram dissolvidas em 1 litro de água desionizada, e a solução foi mantida a refluxo (preparação da solução precursora de metal nobre).
- 25

- Foram adicionadas à solução 7 g de negro-de-fumo de elevada área superficial Vulcan XC72-R de Cabot Corporation, e a mistura foi submetida à ultrasons por 1 hora à 40°C (preparação da solução precursora de metal nobre contendo adicionalmente partículas de carbono).
- 30

- 17.86 g de Na₂S₄O₆ * 2H₂O foram diluídas em 100 ml de água desionizada, depois que um pH de 7.72 foi determinado (preparação da solução aquosa contendo uma espécie tiônica).

A solução de ródio/Vulcan foi aquecida à 70°C ao agitar e controlar o pH. Uma vez alcançados os 70°C, a solução de tetrionato foi adicionada em quatro alíquotas equivalentes (25 ml cada uma), uma a cada 2 minutos. Entre cada adição, foram observadas a constância do pH, a temperatura e a cor da solução.

Depois da adição da última alíquota de tetrionato, a solução resultante foi aquecida à ebulição por 1 hora. A reação foi monitorada verificando as mudanças de cor: a cor amarela inicial, que mudou progressivamente para o marrom enquanto a reação progrediu, e finalmente se tornou incolor ao término da reação, indicando então uma absorção total dos produtos no carbono. Nesta fase efetuaram-se também testes de mancha com um papel de acetato de chumbo, que confirmaram que em nenhum momento estiveram presentes íons sulfeto livres no ambiente da reação. O precipitado foi deixado depositar-se e então foi filtrado; o filtrado foi lavado com 1000 ml de água desionizada para remover todo excesso de reagente, então um bolo de filtro foi coletado e o ar foi secado à 110°C durante a noite.

O produto seco foi finalmente submetido à um tratamento de calor sob baixo fluxo de nitrogênio por 2 horas à 650°C, resultando em uma perda de peso de 24.65%.

O catalisador suportado no carbono resultante foi submetido aos mesmos testes de corrosão e eletroquímicos do exemplo anterior, mostrando resultados idênticos.

Foram obtidos catalisadores de sulfeto de ródio equivalentes também usando precursores de tritionato, tetrionato e heptionato de sódio preparados precedentemente de acordo com os procedimentos conhecidos, com ajustes menores facilmente deriváveis pelos técnicos do setor. Análogos resultados de corrosão e eletroquímicos foram obtidos também nesses casos.

EXEMPLO 3

Um catalisador de sulfeto de ródio e molibdeno foi preparado por meio do seguinte procedimento: em um *beaker* de 500 ml, foram adicionados 250 ml de uma solução de 3 g/l de $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ previamente mantida a

refluxo (cerca de 0.75 g de Rh, equivalente a 0.0073 moles). Foram adicionadas à solução 3.37 g de negro-de-fumo de elevada área superficial Vulcan XC72-R de Cabot Corporation, e a mistura foi submetida à ultrassons por 1 hora à 40°C (preparação da solução precursora de metal nobre contendo
5 adicionalmente partículas de carbono). Foram diluídas 1.9 g de tetratiomolibdato ($(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$) em 70 ml de água desionizada (preparação da solução aquosa de uma espécie tiônica contendo um segundo metal, neste caso um tionato de metal não nobre).

A solução precursora de ródio/Vulcan foi aquecida à 70°C ao
10 agitar e controlar o pH. Uma vez alcançados os 70°C, a solução de tetratiomolibdato foi adicionada em quatro alíquotas equivalentes, uma a cada 2 minutos. Entre cada adição, foram observadas a constância do pH, a temperatura e a cor da solução. Depois que foi adicionada a última alíquota de tetratiomolibdato, a solução resultante foi aquecida à ebulição por uma hora. A
15 reação foi monitorada controlando as mudanças de cor: a cor amarelo inicial, que mudou progressivamente para amarelo claro enquanto a reação progrediu, e finalmente se tornou incolor ao término da reação, indicando então uma absorção total dos produtos no carbono. Nesta fase efetuaram-se também testes de mancha com um papel de acetato de chumbo, que confirma-
20 ram que em nenhum momento estiveram presentes íons sulfeto livres no ambiente da reação. O precipitado foi deixado depositar-se e então foi filtrado; o filtrado foi lavado com 500 ml de água desionizada quente (80°C) para remover todo excesso de reagente, então um bolo de filtro foi coletado e o ar foi secado à 110°C durante a noite.

25 EXEMPLO 4

Um catalisador de sulfeto de ródio e rutênio foi preparado por meio do seguinte procedimento: em um *beaker* de 500 ml, foram adicionados 100 ml de uma solução de 12 g/l de $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ previamente mantida a refluxo (cerca de 1.2 g de Ru^{+3}) e 100 ml de uma solução de 3 g/l de $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ previamente mantida a refluxo (cerca de 0.75 g de Rh), com um conse-
30 quente quociente em peso de aproximadamente 80% Ru e 20% Rh.

A solução foi levada à 350 ml com água desionizada e foram

adicionadas 3.5 g de negro-de-fumo de elevada área superficial Vulcan XC72-R de Cabot Corporation. A mistura foi submetida à ultrasons por 1 hora à 40°C (preparação da solução precursora de dois distintos metais nobres contendo adicionalmente partículas de carbono).

- 5 Foram diluídas 4.35 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ em 20 ml de água desionizada, determinando logo um pH de 7.64 (preparação da solução aquosa contendo uma espécie tiônica).

 A solução de ródio-rutênio/Vulcan foi aquecida à 70°C ao agitar e controlar o pH. Uma vez alcançados os 70°C, a solução de tiosulfato foi
10 adicionada em quatro alíquotas equivalentes (5 ml cada uma), uma a cada 2 minutos. Entre cada adição, foram observadas a constância do pH, a temperatura e a cor da solução.

 Depois de adicionar a última alíquota de tiosulfato, a solução resultante foi aquecida à 100°C e a temperatura foi mantida por 1 hora. A
15 reação foi monitorada controlando as mudanças de cor: a cor rosa intenso/alaranjado inicial, que mudou progressivamente para o marrom enquanto a reação progrediu, e finalmente se tornou incolor ao término da reação, indicando então uma absorção total dos produtos no carbono. Nesta fase efetuaram-se também testes de mancha com um papel de acetato de chumbo,
20 que confirmaram que em nenhum momento estiveram presentes íons sulfeto livres no ambiente da reação. O precipitado foi deixado depositar-se e então foi filtrado; o filtrado foi lavado com 700 ml de água desionizada quente para remover todo excesso de reagente, então uma torta de filtro foi coletado e o ar foi secado à 110°C durante a noite.

- 25 A descrição anterior não será entendida como limitante da invenção, que pode ser praticada de acordo com diferentes formas de modalidades sem fugir dos seus objetivos, e cuja extensão é somente definida pelas reivindicações em anexo.

 Na descrição e nas reivindicações da presente aplicação, a palavra "compreender" e suas variações tais como "compreendendo" e "compreende" não tem o objetivo de excluir a presença de outros elementos ou
30 componentes adicionais.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produzir um catalisador de sulfeto de metal nobre caracterizado pelo fato de que compreende a reação de uma solução de um precursor de ao menos um metal nobre, opcionalmente um cloreto, com
5 uma solução aquosa que contém uma espécie tiônica em um ambiente essencialmente isento de íons sulfeto.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o pH da dita solução de um precursor de ao menos um metal nobre e a dita solução aquosa que contém uma espécie tiônica é compreendido entre 0.1 e 4.
10

3. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a dita solução de um precursor de ao menos um metal nobre contém adicionalmente partículas de carbono, opcionalmente negro-de-fumo de área superficial excedendo 50 m²/g.

4. Método de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a dita espécie tiônica é selecionada entre o grupo dos tiosulfatos, ditionatos, tritionatos, tetracionatos, pentationatos, heptationatos e tionatos de metais nobres ou não nobres, opcionalmente como sais de sódio ou amônio.
15

5. Método da reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita solução aquosa que contém uma espécie tiônica é adicionada à dita solução de um precursor de um metal nobre em alíquotas discretas, opcionalmente de 2 a 10 alíquotas equivalentes a intervalos de tempo entre 15 segundos e dez minutos.
20

6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a dita solução aquosa que contém uma espécie tiônica é adicionada à dita solução de um precursor de ao menos um metal nobre e a solução resultante é levada à temperatura de ebulição por 5 a 120 minutos até o término da reação.
25

7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o dito término da reação é determinado pela detecção de uma mudança de cor.
30

8. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente o isolamento do catalisador de sulfeto de metal nobre resultante e submetendo-o à um tratamento térmico à uma temperatura compreendida entre 150 e 700°C.

- 5 9. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado pelo fato de que ao menos um dito metal nobre é selecionado entre o grupo constituído de rutênio, ródio, platina, irídio e paládio.

RESUMO

Patente de Invenção: **"MÉTODO PARA PRODUZIR UM CATALISADOR DE SULFETO DE METAL NOBRE"**.

5 A presente invenção refere-se a um catalisador, em particular a um eletrocatalisador de sulfeto de metal nobre, obtido através da reação do precursor de ao menos um metal nobre com uma espécie tiônica em um ambiente aquoso essencialmente isento de íons sulfeto, e a um método para produzi-lo.