



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

(21) PI 0719355-6 A2



(22) Data de Depósito: 28/11/2007
(43) Data da Publicação: 04/02/2014
(RPI 2248)

(51) Int.Cl.:
C25B 11/04
B01J 27/045

(54) Título: CATALIZADOR DE SULFETO DE METAL
SUSTENTADO POR CARBONO PARA REDUÇÃO DE
OXIGÊNIO ELETROQUÍMICO

(57) Resumo:

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

(73) Titular(es): Industrie de Nora S.P.A.

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

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007062942 de
28/11/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/065137 de
05/06/2008

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"CATALISADOR DE SULFETO DE METAL SUSTENTADO POR CARBONO PARA REDUÇÃO DE OXIGÊNIO ELETROQUÍMICO"**.

Campo da Invenção

5 A presente invenção refere-se a um eletrocatalisador, em particular a um catalisador de sulfeto de metal nobre sustentado por carbono adequado para redução de oxigênio eletroquímico, por exemplo, em eletrólise de ácido hidrolórico aquoso.

Antecedente da Técnica

10 Os sulfetos de metais nobres, especialmente sulfetos de ródio e rutênio, são conhecidos por sua atividade com respeito à redução de oxigênio eletroquímico (ORR) e sua estabilidade em ambientes quimicamente agressivos. Estas duas características os tornam particularmente úteis na formulação de catódios, especialmente catódios de difusão de gás, para a-
15 plicações de eletrólise de ácido hidrolórico despolarizado, como descrito na US 6.149.782, US 6.402.930 ou WO 2004/106591.

Outra característica útil do eletrocatalisador de sulfeto de metal nobre é sua alta tolerância às espécies venenosas, em particular às moléculas orgânicas, que o torna útil em algumas aplicações de célula de combustí-
20 tível tais como células de combustível de álcool.

Sulfeto de ródio é atualmente a escolha preferida para aplicações comerciais em vista de sua maior resistência a ambientes hidrolóricos clorados, embora o custo muito alto de Rh implique uma carga pesada sobre as economias gerais do processo; eletrodos de difusão de gás comerciais
25 são geralmente ativados com cerca de 10 g/m² de Rh expresso como metal a fim de obter uma atividade eletroquimicamente suficiente, também porque algum do Rh é invariavelmente lixiviado em um estágio precoce de funcionamento. O ultimo fenômeno é mais provável devido à formação por ródio metálico de produto secundário durante a reação de sulfidação. Sulfetos de
30 rutênio binários e ternários (por exemplo, sulfeto de Ru-Co) seriam uma alternativa interessante mais barata em vista de sua atividade elevada ORR, apesar disso, seus usos ainda não são comerciais pelo menos por quatro

razões: primeiramente, sua estabilidade em ambiente de eletrólise de HCl é menos do que aquela de sulfetos de Rh e segundo, eles são apenas obtidos através de sulfidação direta com H_2S , que é evidentemente um processo arriscado e não-amistoso ao ambiente. Sulfetos de Rh contrariamente podem ser eficientemente obtidos por meio de um método de química por via úmida em um ambiente livre de sulfeto de acordo com a descrição da US 6.967.185. Este mesmo processo não fornece bons resultados com rutênio, visto que o sulfeto de Ru correspondente precipita-se em um estado de valência misto com formação de fases mistas de Ru_xS_y e Ru_xO_y , que têm diferentes graus de atividade e estabilidade no ambiente celular real.

Objetivos da Invenção

É um objetivo da presente invenção fornecer catalisadores de sulfeto de metal nobre sustentados por carbono de atividade aumentada com respeito à redução eletroquímica de oxigênio, e um método para sua fabricação.

Sob outro aspecto, é um objetivo da invenção fornecer catalisadores de sulfeto de metal nobre sustentados por carbono de estabilidade aumentada em ambientes quimicamente agressivos, tais como ácido hidrolórico com presença opcional de cloro livre e um método para sua fabricação.

Sob outro aspecto, é um objetivo da presente invenção fornecer estruturas de eletrodo de difusão de gás incorporando novos catalisadores de sulfeto de metal nobre sustentados por carbono.

Descrição da Invenção

Sob um aspecto, a invenção consiste em um catalisador de sulfeto de metal nobre sustentado em partículas de carbono ativo caracterizado por um controle estrito de parâmetros de área de superfície e tamanho particular, de modo que a relação da área superficial das partículas de sulfeto de metal nobre para a área superficial do carbono ativo selecionado seja pelo menos 0,20, e preferivelmente maior do que 0,25. Os inventores surpreendentemente observaram que quando os catalisadores de sulfeto nobre são fabricados por meio de um processo que permite controlar seu tamanho de

partícula e dispersá-los adequadamente no suporte de carbono, de modo que a distribuição de modo que uma distribuição de único modo (ou monodispersão) dos mesmos seja obtida, uma superfície de catalisador maior é exposta aos reagentes para uma determinada carga e o fator de utilização de catalisador é dramaticamente aumentado. Como uma consequência, enquanto que para os sulfetos de metal da técnica anterior a atividade total aumenta com a carga de metal nobre total até alcançar um valor assintótico, o catalisador monodisperso da invenção apresenta uma carga de metal nobre ideal característica que é uma função da área de superfície do suporte de carbono selecionado: quando a carga de metal nobre excede um certo valor, a distribuição monodispersa das partículas de sulfeto de metal nobre é perdida, e sua área de superfície total bruscamente diminui. A carga de sulfeto de metal nobre ideal é, portanto, dependente das características do suporte de carbono ativo, e em geral uma carga mais alta é requerida para partículas de carbono de área de superfície maior para atingir o valor ideal.

Os sulfetos dos metais nobres são todos caracterizados pela mesma geometria cuboctaédrica, que indica que quando uma monodispersão adequada é alcançada nas partículas de carbono, a relação de área de superfície obtida de partículas de sulfeto de metal nobre para partículas de carbono ativo é mais ou menos a mesma para a série inteira de metais nobres. Independentemente do metal nobre de seleção, o catalisador da invenção é caracterizado por uma relação de área de superfície de partículas de sulfeto de metal nobre para partículas de carbono ativo de pelo menos 0,20, mais preferivelmente de 0,25 ou insignificamente maior, que é um valor limitante intrínseco.

De acordo com uma modalidade preferida da invenção, o metal nobre de seleção é ródio, que pode ser facilmente precipitado em uma distribuição monodispersa nos suportes de carbono ativo reagindo um precursor nobre adequado com uma espécie tiônica, como descrito na US 6.967.185, quando as condições de reação são apropriadamente selecionadas. Quando incorporado em um eletrodo de difusão de gás, o catalisador de sulfeto de ródio da invenção mostra uma atividade mais elevada com respeito ao ORR

em cargas de metal nobre muito inferiores (tão baixas quanto 0,5 a 3 g/m²) com respeito ao catalisador de sulfeto de ródio da técnica anterior, desse modo, permitindo uma redução de custo substancial.

Em uma modalidade, o carbono ativo de seleção como um suporte de catalisador é Vulcan XC-72 comercializado por Cabot Corp., devido à dispersão limitada da área de superfície do mesmo em torno do valor de 250 m²/g, tipicamente em um intervalo entre 200 e 300 m²/g. Sulfeto de ródio disperso em tal carbono alcança o sulfeto requerido para a relação de área de superfície de carbono para cargas específicas de 12 a 18% de metal de Rh w/o, porém alguém versado na técnica pode facilmente deduzir o valor ideal para outros carbonos de área de superfície conhecida.

Os seguintes exemplos são relativos aos sulfetos de metal de ródio monodispersos devido à relevância industrial do processo de eletrólise de ácido hidrolórico em que eles são usados, porém será evidente para alguém versado na técnica que um ensinamento pode ser aplicado a outros eletrocatalisadores de sulfeto de metal nobre para uso em outros campos, por exemplo, células de combustível de álcool diretas.

Sob outro aspecto, a invenção consiste em um eletrodo de difusão de gás incorporando novos catalisadores de sulfeto de metal nobre sustentados por carbono, por exemplo, um catódio de difusão de gás para eletrólise de ácido hidrolórico. O eletrodo de difusão de gás da invenção é obtido em uma teia eletricamente condutora, por exemplo, um tecido de carbono trançado ou não-trançado ou papel de carbono ou outro veículo poroso adequado, opcionalmente provido com camadas de difusão de gás, por exemplo, consistindo em misturas de aglutinante hidrofóbico-carbono como conhecido na técnica. Em uma modalidade, a carga de metal nobre no eletrodo de difusão de gás da invenção é compreendida entre 3 e 5 g/m².

Ainda sob outro aspecto, a invenção consiste em um método para a produção de um catalisador de sulfeto de metal nobre monodisperso em um suporte de carbono ativo controlando os parâmetros de tamanho de partícula e área de superfície, de modo que a relação da área da superfície das partículas de sulfeto de metal nobre para partículas de carbono ativo é

de pelo menos 0,20, e preferivelmente de pelo menos 0,25.

A presente invenção será descrita a seguir fazendo referência às seguintes figuras que não deverão ser entendidas como uma limitação da mesma.

5 Breve Descrição das Figuras

- A figura 1 mostra o tamanho da partícula média de um catalisador de sulfeto de ródio sustentado em carbono *Vulcan XC-72* em diferentes cargas específicas;

10 - a figura 2 mostra a atividade de RDE com respeito ao ORR de catalisador de sulfeto de ródio sustentado em carbono em diferentes cargas específicas em eletrólito de HCl a 1M saturado por O₂;

- a figura 3 mostra atividade eletroquímica específica de massa com respeito a ORR de catalisador de sulfeto de ródio sustentado em carbono *Vulcan XC-72* em diferentes cargas específicas;

15 - a figura 4 mostra a relação da área superficial das partículas de sulfeto de metal nobre para partículas de carbono ativo para catalisadores de sulfeto sustentado em carbono em diferentes cargas específicas;

- a figura 5 mostra atividade eletroquímica específica de massa com respeito a ORR de diferentes catalisadores de metal nobre sustentados por carbono como uma função da relação da área superficial das partículas de sulfeto de metal nobre para ativar partículas de carbono.

Descrição Detalhada das Figuras

A figura 1 reporta o tamanho da partícula média de catalisadores de sulfeto de ródio sustentado em carbono obtidos por precipitação de RhCl₃ e uma espécie tiônica adequada de acordo com o método da US 6,967,185, que é incorporado aqui em sua totalidade. No presente caso, (NH₄)₂S₂O₃ foi usado como reagente tiônico e Vulcan XC-72 como o suporte de carbono, caracterizado por uma área de superfície de 250 m²/g. Os catalisadores obtidos são indicados pela fórmula geral Rh_xS_y visto que eles consistem em diversas fases, dentre as quais Rh₁₇S₁₅ e Rh₃S₄ são prevalentes. Como reportado na figura, o diâmetro médio das partículas de catalisador aumenta com a carga total de Rh_xS_y como esperado; a partir dos microfótos SEM ele

emerge uma distribuição de catalisador vastamente alterado (Rh_xS_y) firmemente relacionado ao grau de dispersão de cada um dos catalisadores preparados, isto é, distribuição intrínseca dos feixes catalíticos que vão de uma distribuição de feixe do tipo bimodal (30 % em peso de carga) a uma distribuição muito fina de modo único em cargas baixas (15 % em peso de carga). Além disso, no caso de 15 % em peso de carga, a distribuição muito boa sobre flocos *Vulcan* não apenas permite uma economia efetiva de 50% na quantidade de catalisador usado, porém mais importantemente provê aproximadamente duas vezes tal valor para a densidade de número regional para o último. O tamanho de partícula dos cristalitos redondos é, em geral, medido ser $8,3 \pm 3,7$ nm e $5,6 \pm 2,1$ nm, para os 30 % em peso e 15 % em peso das amostras. De acordo com os dados acima, a última área de superfície (física) que os cristalitos Rh_xS_y expõem é muito similar para ambos os eletrocatalisadores, consequentemente, a dispersão de Rh é muito maior nos 15 % em peso da amostra comparada aos 30 % em peso do material. Este comportamento é muito importante para a perspectiva tanto da atividade quanto da exposição da massa do catalisador no suporte. A monodispersão de sulfeto para catalisadores de baixa carga é obtível selecionando adequadamente as condições de fabricação: o método para preparar o catalisador da invenção fornece a preparação de uma solução de um metal precursor de metal nobre solúvel, no presente caso $RhCl_3$, dispersando uma quantidade predeterminada de pó de carbono ativo a fim de obter a carga requerida, no presente caso $(NH_4)_2S_2O_3$, de uma maneira em etapas e opcionalmente aquecendo a solução para reduzir o tempo de precipitação. O produto filtrado e secado pode ser tratado por calor como conhecido na técnica até alcançar o grau requerido de cristalinidade para aplicação-alvo, por exemplo, em uma temperatura de 150 a 700°C.

Além das características morfológicas mais benéficas, (superfície) cristalografia/química também contribui para uma maior utilização de metal nobre nos 15 % em peso do eletrocatalisador de Rh_xS_y em comparação aos 30 % em peso do sistema. As cargas eletroquímicas associadas com oxidação/redução de superfície são quase duas vezes tão elevadas

para os 15 % em peso da amostra do que 30 % em peso da amostra padrão.

A Figura 2 mostra a atividade de RDE com respeito a ORR de dois catalisadores de sulfeto de ródio sustentados por carbono. Para obter estes plots, uma suspensão de catalisador com base em isopropanol foi sonificada em um volume de alíquota (18 μL) dos mesmos foi disperso sobre a superfície do disco de carbono vítreo por meio de uma microseringa e em três etapas regularmente cronologicamente. As suspensões foram preparadas a fim de obter uma carga de 50 μg de $\text{Rh}_x\text{S}_y/\text{C}$ na superfície do disco de 0,5 cm^2 (0 μg , mg/cm^2 carga específica) tanto para os 15 % em peso quanto 30 % em peso dos sistemas de catalisador. Após deixar a gota de suspensão secar sobre o disco sob temperatura moderada sob uma lâmpada de calor, uma camada de tamponamento fina foi formada aplicando-se 116 μL de uma solução de Nafion diluída 200 vezes. Os experimentos de RDE foram realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos contendo a solução de ácido hidrocloreto de 1M saturada por oxigênio. Um fio de Pt e um eletrodo Ag/AgCl (3M NaCl) foram usados como contador e eletrodos de referência, respectivamente. Todos os potenciais de eletrodo reportados aqui são, entretanto, referenciados vs. RHE (0.24 V vs. Ag/AgCl (3M NaCl)).

As curvas de polarização foram tomadas em taxa de rotação de 900 rpm enquanto examinando o potencial de eletrodo em taxa de 20 mV/s. Outros dados de RDE coletados como acima descrito para três grupos de catalisadores de sulfeto de metal nobre diferentemente carregados são plotados na figura 3: as três séries respectivamente referem-se a um primeiro catalisador de sulfeto de ródio sustentado em carbono ativo *Vulcan XC 72*, a um segundo catalisador de sulfeto de ródio sustentado em um carbono *Ketjen Black* de 900 m^2/g de área ativa, e a um catalisador de sulfeto de rutênio, novamente em *Vulcan XC 72*. Como pode ser observado, plots de vulcão muito agudos são obtidos indicando que, como concernem catalisadores sustentados por *Vulcan*, composições em torno de 15% M_xS_y sobre carbono (M significando genericamente metal nobre) são surpreendentemente ativos em termos de potencial de meia onda determinado por RDE, e em geral que a faixa inteira de 12 a 18% em peso M_xS_y mostra uma atividade catalítica

realçada; fora desta faixa, a carga de catalisador é mais provavelmente ou muito baixa para sustentar ORR eficazmente, ou muito alta para preservar a distribuição de partícula monodispersa. Uma tendência similar é observada para o catalisador Rh_xS_y sustentado por Ketjen, entretanto, a atividade de pico é observada em cerca de 60 % em peso de carga por conta da maior área superficial deste carbono.

Este comportamento é melhor entendido observando-se o plote da figura 4, em que a relação de área superficial de sulfeto de metal nobre para área superficial de carbono é reportado como uma função da carga específica. Pode ser mencionado que a tentativa desta relação de área de superfície como uma função da carga de sulfeto no suporte de carbono parece muito similar à tentativa do potencial de meia onda determinado por RDE reportado na figura 2. A partir de um ponto de vista, pode ser observado que a maioria dos catalisadores ativos é obtida quando o sulfeto de metal nobre para relação de área superficial de suporte de carbono é maximizado; entretanto, pode ser observado que os valores máximos de tal relação são maiores do que 0.20 para todos os catalisadores considerados, excedendo levemente o valor de 0,25 no caso da maioria dos catalisadores ativos. Tais valores são geralmente típicos para todos os catalisadores de sulfeto de metal nobre sustentados por carbono.

A figura 5 mostra uma correlação entre o catalisador de sulfeto para relação de área de superfície de suporte de carbono e atividade catalítica determinada por RDE: existe uma tendência definida de atividade aumentada em relações da área de superfície maiores, com os catalisadores tendo a relação da área de superfície maior do que 0.20 sendo muito mais preferidos em termos de atividade catalítica.

A formulação de muitos catalisadores ativos com uma carga específica reduzida de metais nobres tem uma importante consequência na carga de metal nobre requerida para eletrodos de difusão de gás incorporando os mesmos: eletrodos de difusão de gás para aplicações industriais são de fato obtidos revestindo-se a camada de catalisador fina sobre uma teia condutora adequada, e a carga específica de metal nobre sobre carbono

é diretamente proporcional à quantidade mínima de metal requerida para a formação de uma camada ativa contínua. Na técnica anterior, 30% de Rh_xS_y sobre *Vulcan XC-72* foram descritos como o catalisador preferido para ORR em eletrólise despolarizada de ácido hidrocloreto, e este foi apenas o eletro-

5 catalisador de sulfeto de metal nobre empregado até agora em aplicações comerciais; o ensinamento da presente invenção permite selecionar uma carga específica ideal desse modo, diminuindo a quantidade total de metal nobre simplesmente controlando a relação de área da superfície das partículas de sulfeto de metal nobre para partículas de carbono ativo, desse modo,

10 diminuindo o custo do catalisador enquanto aumentando os desempenhos eletroquímicos, como mostrado pelos seguintes exemplos.

Exemplo

Dois catalisadores de sulfeto de ródio sobre área ativa *Vulcan XC-72* de 250 m²/g foram preparados em duas diferentes cargas de metal nobre específicas, respectivamente 30 e 15% em peso, por meio dos seguintes procedimentos:

15

Catalisador a 30%

7,5 g de $RhCl_3 \cdot H_2O$ foram dissolvidos em 0,5 litros de água desionizada, e a solução foi refluxada; 7 g de carbono preto *Vulcan XC-72* de Cabot Corporation foram adicionados à solução, e a mistura foi sonicada

20 durante 1 hora a 40°C; 8,6 g de $(NH_4)_2S_2O_3$ foram diluídos em 60 ml de água desionizada, após o que um pH de 1,64 foi determinado.

A solução de ródio/*Vulcan* foi aquecida para 70°C enquanto agitando e monitorando o pH. Uma vez alcançado 70°C, a solução de tiosulfato foi adicionada em quatro alíquotas equivalentes (7,5 ml cada), uma a cada

25 2 minutos. Entre cada adição, constância de pH, temperatura e cor da solução foram verificados.

Após a última alíquota de solução de tiosulfato ser adicionado, a solução resultante foi aquecida para 100°C e a temperatura foi mantida

30 durante 1 hora. A reação foi monitorada verificando-se as alterações de cor: a cor rosa/laranja carregado inicial, que progressivamente mudou para marrom como a reação progrediu, finalmente tornou-se incolor sob a conclusão

da reação, desse modo, indicando uma absorção total dos produtos no carbono. Testes de mancha foram também realizados nesta fase em várias vezes com um papel de acetato de chumbo, que confirmou que nenhum ferro de sulfeto livre esteve presente no ambiente de reação em qualquer momento. O precipitado foi deixado assentar e em seguida filtrado; o filtrado foi lavado com 1000 ml de água desionizada para remover qualquer excesso de reagente, em seguida uma massa filtrada foi coletada e secada por ar a 110°C durante a noite. O produto secado foi finalmente submetido ao tratamento por calor sob argônio fluente durante 1 hora a 650°C, resultando em uma perda de peso de 22,15%.

Catalisador a 15%

3,75 g de $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 0,3 litros de água desionizada, e a solução foi refluxada; 8,5 g de carbono preto *Vulcan XC-72* de Cabot Corporation foram adicionados à solução, e a mistura foi sonicada durante 1 hora a 40°C; 4,3 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ foram diluídos em 30 ml de água desionizada, após o que um pH de 1.84 foi determinado.

A solução de ródio/*Vulcan* foi aquecida para 70°C enquanto agitando e monitorando o pH. Uma vez alcançado 70°C, a solução de tiosulfato foi adicionada em quatro alíquotas equivalentes (15 ml cada), uma a cada 2 minutos. Entre cada adição, constância de pH, temperatura e cor da solução foram verificados.

Após a última alíquota de solução de tiosulfato ser adicionado, a solução resultante foi aquecida para 100°C e a temperatura foi mantida durante 1 hora. A reação foi monitorada verificando-se as alterações de cor: a cor rosa/laranja carregado inicial, que progressivamente mudou para marrom como a reação progrediu, finalmente tornou-se incolor sob a conclusão da reação, desse modo, indicando uma absorção total dos produtos no carbono. Testes de mancha foram também realizados nesta fase em várias vezes com um papel de acetato de chumbo, que confirmou que nenhum ferro de sulfeto livre esteve presente no ambiente de reação em qualquer momento. O precipitado foi deixado assentar e em seguida filtrado; o filtrado foi lavado com 1000 ml de água desionizada para remover qualquer excesso de

reagente, em seguida uma massa filtrada foi coletada e secada por ar a 110°C durante a noite. O produto secado foi finalmente submetido ao tratamento por calor sob argônio fluente durante 2 horas a 650°C, resultando em uma perda de peso de 17.5%.

5 Os desempenhos em eletrólise de ácido hidrocloreico dos catalisadores acima incorporados em uma estrutura de difusão de gás sobre uma teia condutora como conhecidos na técnica foram também verificados. Camadas de catalisador/aglutinante com uma carga de metal nobre respectivamente de 10 e 4,5 g/m² foram obtidas para as amostras de 30% e 15%
10 Rh_xS_y /C em um difusor de gás com base em tecido de carbono produzido por "De Nora North America/USA"; PTFE de uma suspensão aquosa foi usada como o aglutinante. Os eletrodos de difusão de gás, desse modo, obtidos foram sinterizados a 340°C sob ventilação forçada, e em seguida usados como catódios de redução de oxigênio em uma célula de laboratório de ele-
15 trólise de ácido hidrocloreico. Nenhum decréscimo notável em desempenho de célula foi observado em andamento de um GDE tendo uma carga de 10,0 g/m² (30 % em peso de Rh_xS_y) para um tendo uma carga 5,0 g/m² (15 % em peso de Rh_xS_y). A carga mais elevada do GDE Rh_xS_y comercialmente disponível não parece também realçar o desempenho de célula total; pelo contrá-
20 rio, a atividade de eletrodo atinge um patamar. Este resultado é de alta significância prática, visto que ele mostra que o catalisador de eletrodo pouco carregado (15 % em peso de Rh_xS_y) pode ser de custo competitivo com respeito ao GDE tradicional (30 % em peso de Rh_xS_y). O aumento na atividade catalítica dos 15 % em peso de Rh_xS_y/C é também visível abaixo de 4 kA/m²
25 (região cinética); nesta densidade de corrente uma voltagem celular de 1,1 ± 0,1 V para os 30 % em peso da amostra e de 1,1 ± 0,1 V para os 15 % em peso foram registrados após um período de condicionamento inicial durante uma operação de duas semanas.

A descrição anterior não deve ser entendida como limitante da
30 invenção, que pode ser praticada de acordo com diferentes modalidades sem afastar-se dos escopos desta, e cuja extensão é apenas definida pelas reivindicações.

Por toda a descrição e reivindicações do presente pedido, o termo "compreender" e variações do mesmo tais como "compreendendo" e "compreende" não são destinados a excluir a presença de outros elementos ou aditivos.

- 5 A descrição de documentos, atos, materiais, dispositivos, artigos e similares é incluída unicamente para os propósitos de fornecer um contexto para a presente invenção. Não é sugerido ou representado que qualquer ou todas estas substâncias fizeram parte da base da técnica anterior ou foram de conhecimento geral comum na relevância do campo para a presente
- 10 invenção antes da data de prioridade de cada reivindicação deste pedido.

REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador para redução de oxigênio eletroquímico compreendendo um sulfeto de metal nobre sustentado em carbono ativo, caracterizado pelo fato de que as partículas de sulfeto de metal nobre são monodispersas nas partículas de carbono ativo e a relação de área de superfície das partículas de sulfeto de metal nobre para partículas de carbono ativo é de pelo menos 0,20.
5
2. Catalisador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido sulfeto de metal nobre é um sulfeto de ródio.
10
3. Catalisador de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a carga específica do referido sulfeto de ródio é de 12 a 18% em peso em um carbono ativo de 200 a 300 m²/g de área de superfície.
15
4. Catalisador de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o referido carbono ativo é Vulcan XC-72.
5. Catalisador de acordo com a reivindicação 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que a referida relação de área de superfície da sulfeto de metal nobre para carbono ativo é pelo menos 0,25.
20
6. Eletrodo de difusão de gás compreendendo o catalisador como definido em qualquer uma das reivindicações anteriores em uma teia condutora.
7. Eletrodo de difusão de gás de acordo com a reivindicação 6, em que a carga do referido sulfeto de metal nobre por área de unidade é compreendida entre 3 e 5 g/m².
8. Método para a fabricação de um catalisador de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, compreendendo as etapas de:
25
 - preparação de uma solução de um composto de precursor do referido metal nobre;
 - dispersão das referidas partículas de carbono ativo na referida solução de composto precursor;
 - 30
 - preparação de uma solução de um composto tiônico selecionado do grupo de tiosulfatos e tionatos;
 - reagir em etapas a referida solução de composto tiônico com a

referida solução precursora contendo carbono em uma proporção determinada.

5 9. Método de acordo com a reivindicação 8, também compreendendo a etapa de submissão do produto filtrado e secado a um tratamento térmico em uma temperatura de 150 a 700°C.

10. Método de acordo com a reivindicação 8 ou 9, em que o referido composto precursor é um cloreto.

10 11. Processo de eletrólise de soluções aquosas de ácido clorídrico em que a melhora compreende usar o eletrodo de difusão de gás como definido na reivindicação 6 ou 7 como catódio.

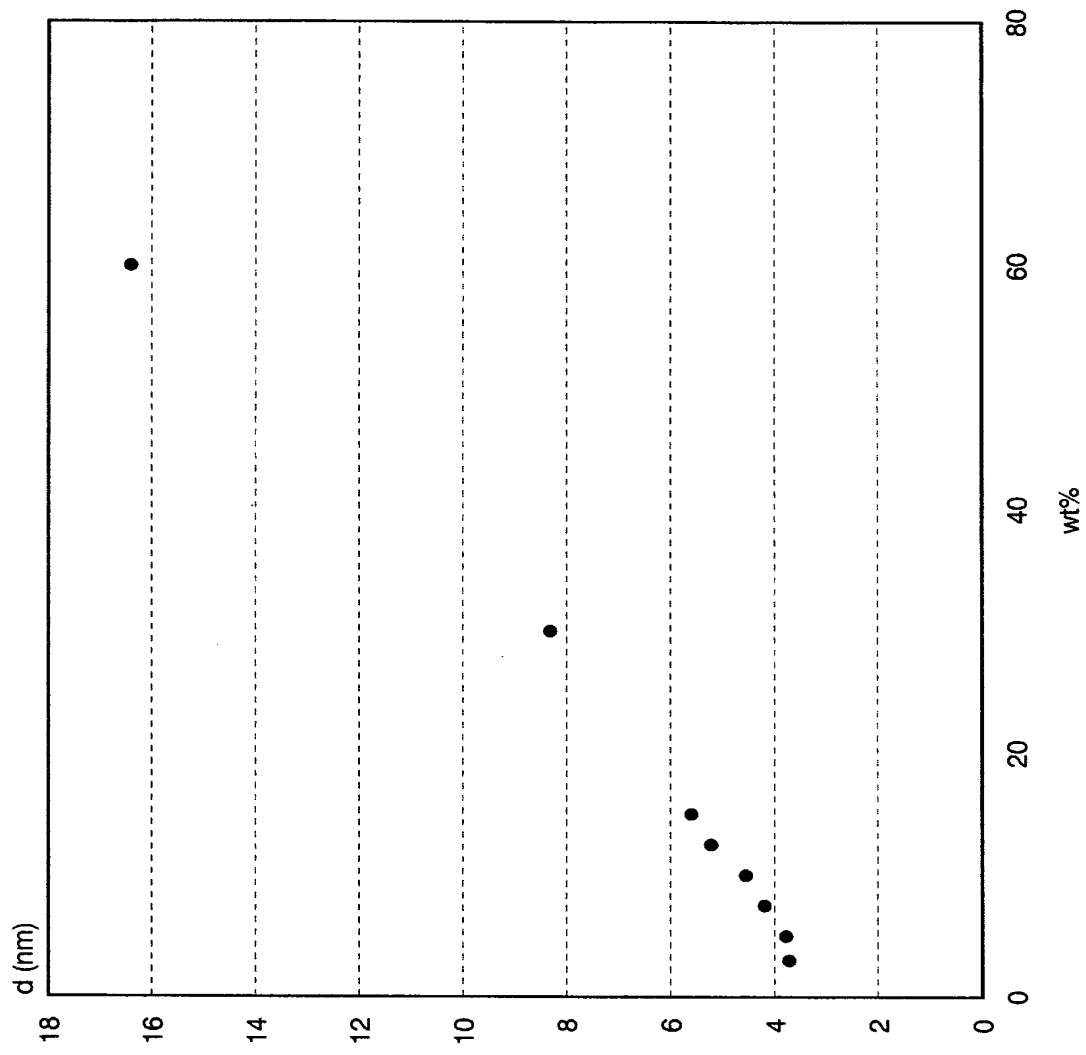


Fig. 1

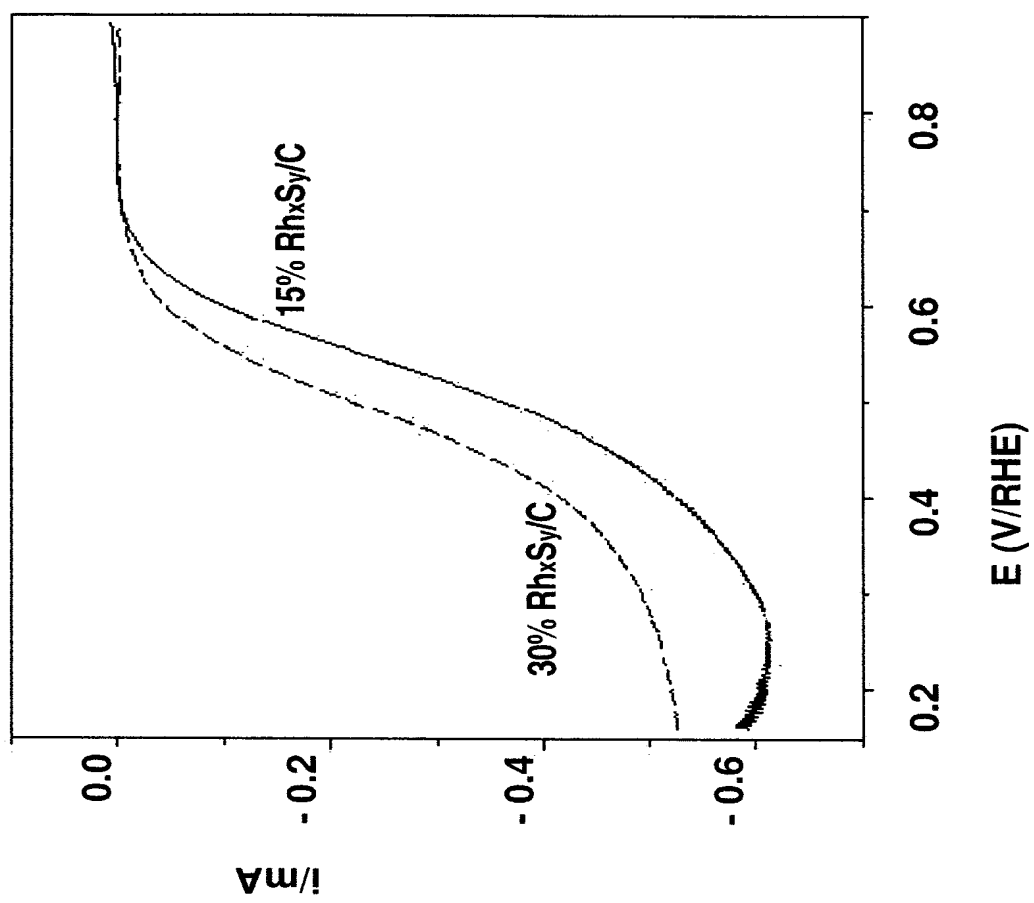


Fig. 2

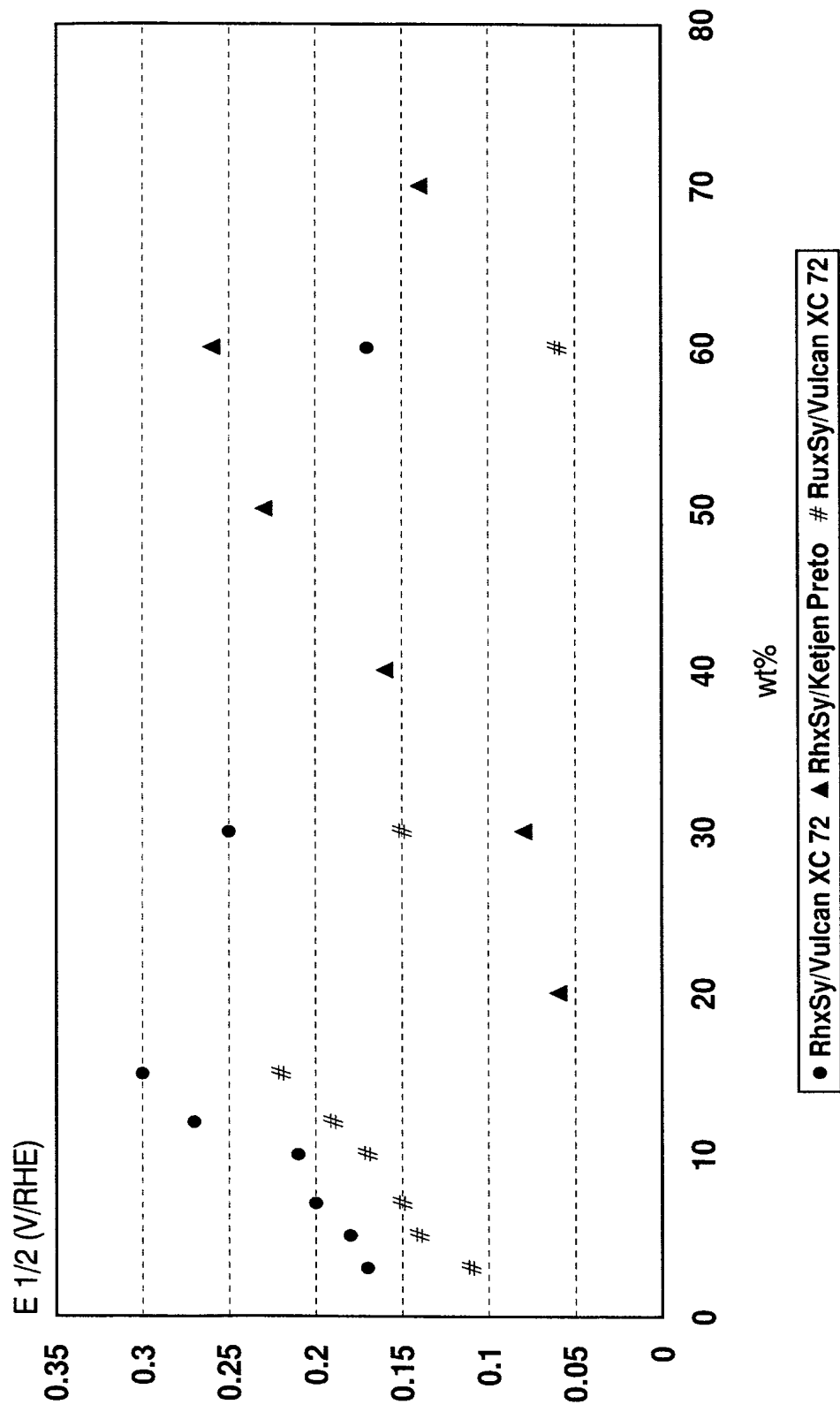


Fig. 3

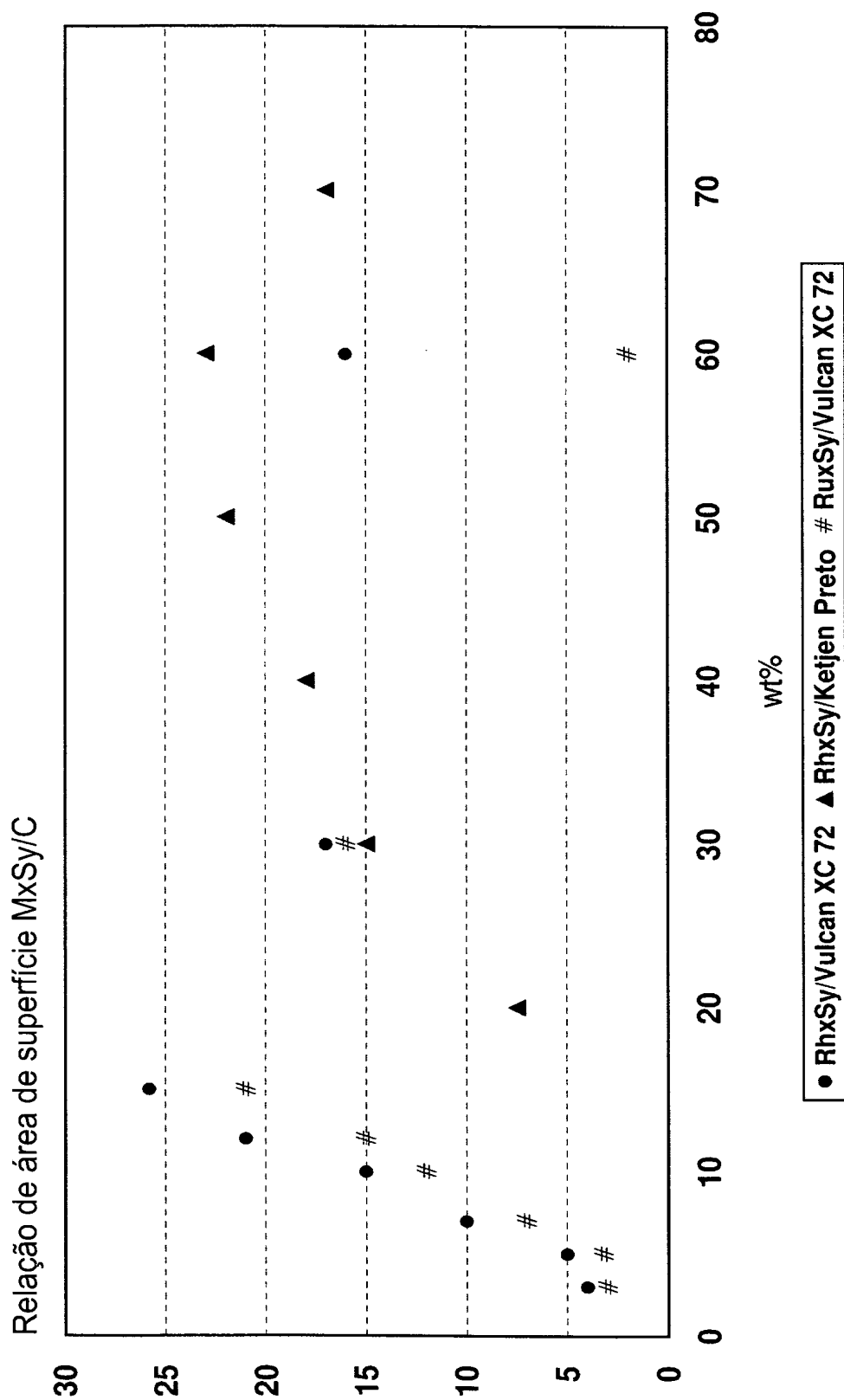


Fig. 4

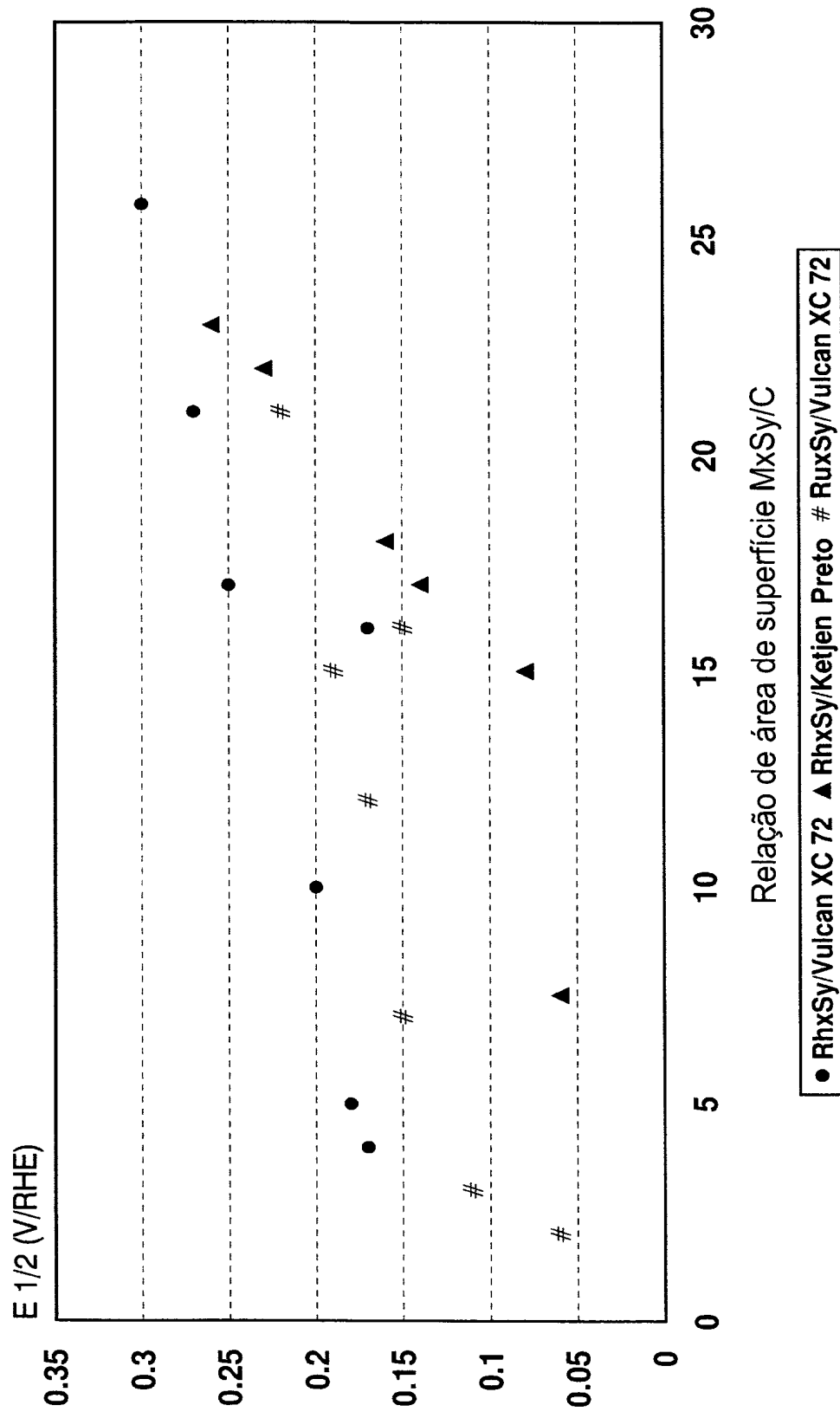


Fig. 5

RESUMO

Patente de Invenção: **"CATALISADOR DE SULFETO DE METAL SUSTENTADO POR CARBONO PARA REDUÇÃO DE OXIGÊNIO ELETROQUÍMICO"**.

- 5 A presente invenção refere-se a um eletrocatalisador de sulfeto de metal nobre sustentado em carbono melhorado adequado para ser incorporado em estruturas de eletrodo de difusão de gás, em particular em catódios de difusão de gás de redução de oxigênio para eletrólise de ácido hidroclórico aquoso. As partículas de sulfeto de metal nobre são monodispersas nas partículas de carbono ativo e a relação de área da superfície de partículas de sulfeto de metal nobre para partículas de carbono ativo é de pelo
- 10 menos 0,20.