



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 434**

51 Int. Cl.:

**B01J 21/18** (2006.01)

**B01J 27/045** (2006.01)

**B01J 27/051** (2006.01)

**H01M 4/00** (2006.01)

**C25B 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05701174 .4**

96 Fecha de presentación : **25.01.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1708809**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.10.2006**

54

Título: **Síntesis de catalizadores de sulfuros de metales nobles en un entorno acuoso libre de iones sulfuro.**

30

Prioridad: **28.01.2004 US 539627 P**  
**24.06.2004 US 877005**

73

Titular/es: **INDUSTRIE DE NORA S.p.A.**  
**Via Bistolfi 35**  
**20134 Milano, IT**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**04.08.2011**

72

Inventor/es: **Allen, Robert, J. y**  
**Gulla, Andrea, F.**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**04.08.2011**

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 363 434 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Síntesis de catalizadores de sulfuros de metales nobles en un entorno acuoso libre de iones sulfuro

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un catalizador, en particular a un electrocatalizador de sulfuro de metal noble y a un método para la producción del mismo.

Antecedentes de la invención

10 Los calcogenuros de metales nobles son ampliamente conocidos en el campo de la electrocatálisis; en particular, los electrocatalizadores a base de sulfuro de rodio y rutenio se incorporan normalmente en estructuras de electrodos de difusión de gas para su uso como cátodos oxígeno-reductores en entornos altamente agresivos, tal como en la electrólisis despolarizada de ácido clorhídrico.

15 Los sulfuros de metales nobles para su uso en electrocatálisis se preparan pulverizando sulfuro de hidrógeno en una solución acuosa del correspondiente precursor de metal noble, normalmente un cloruro, por ejemplo como se describe en US 6.149.782, la cual se refiere a un catalizador de sulfuro de rodio. La síntesis de catalizadores de sulfuros de metales nobles con sulfuro de hidrógeno en soluciones acuosas se efectúa convenientemente en presencia de un soporte conductor, en la mayoría de los casos consistente en partículas de carbón. De esta manera, el sulfuro de metal noble se precipita selectivamente sobre la superficie de las partículas de carbón y el producto resultante es un catalizador soportado sobre carbón, el cual es particularmente adecuado para incorporarse en estructuras de electrodos de difusión de gas caracterizadas por una alta eficiencia a cargas reducidas de metal noble. A este respecto se adaptan particularmente los negros de humo de alta superficie, tal como Vulcan XC-72 de Cabot Corp./USA.

20 Un procedimiento diferente para la preparación de catalizadores de sulfuros de metales nobles soportados sobre carbón consiste en una impregnación con humedad incipiente del soporte de carbón con una sal precursora de metal noble, por ejemplo un cloruro de metal noble, seguido por evaporación de disolvente y reacción en fase gaseosa bajo sulfuro de hidrógeno diluido a temperatura ambiente o elevada, con lo cual el sulfuro se forma en una fase estable. Esto se describe, por ejemplo, en WO 2004106591, la cual se refiere a un catalizador de sulfuro de rutenio.

25 En el caso del rodio, antes de su uso, los catalizadores de sulfuros de metales nobles así obtenidos se someten a un tratamiento térmico estabilizante adecuado, a una temperatura comprendida generalmente entre 300 y 700° C. En otros casos, puede ser suficiente una temperatura tan baja como de 150° C para lograr un tratamiento térmico adecuado.

Aunque estos catalizadores muestran un buen comportamiento en términos de actividad de reducción de oxígeno y de estabilidad en entornos altamente agresivos, lo cual les hace prácticamente que sean los únicos materiales viables para catálisis de reducción de oxígeno en la electrólisis de ácido clorhídrico, su producción por medio de la vía de sulfuro de hidrógeno se ve afectada por ciertos inconvenientes.

35 En primer lugar, el uso de una especie altamente peligrosa tal como sulfuro de hidrógeno que es un gas inflamable y nocivo, en su síntesis presenta serios problemas medioambientales y para la salud humana. La manipulación del sulfuro de hidrógeno constituye un hecho muy delicado que únicamente se puede tratar recurriendo a medidas de seguridad costosas.

40 En segundo lugar, la precipitación en un entorno en donde están presentes iones sulfuro libres puede conducir a la formación de compuestos con una estequiometría variable y esto puede poner en entredicho la reproducibilidad del catalizador requerido, especialmente con ciertos metales nobles; los iones sulfuro son además una especie tóxica y no respetable del medioambiente.

45 Otros reactivos comunes para la precipitación de sulfuros, tales como polisulfuros, ácido tioacético o tioacetamida, son menos peligrosos que el sulfuro de hidrógeno, pero el transcurso de la reacción en un entorno acuoso todavía sigue una pre-ionización o hidrolización de estos compuestos para proporcionar iones sulfuro libres indeseados.

50 Una vía de síntesis alternativa para la producción de sulfuros de metales nobles a utilizar el catálisis de reducción de oxígeno, en ausencia de iones sulfuro libres y especialmente de las especies de sulfuro de hidrógeno altamente inflamables y tóxicas es, por tanto, un requisito serio para poder aumentar con éxito la producción de catalizadores de sulfuros de metales nobles, y eventualmente para la comercialización de procedimientos electroquímicos potencialmente grandes tal como la electrólisis despolarizada de ácido clorhídrico.

## Objetos de la invención

Un objeto de la presente invención consiste en proporcionar un catalizador de sulfuro de metal noble, opcionalmente soportado sobre partículas de carbón, por precipitación en un entorno acuoso libre de sulfuro de hidrógeno, y esencialmente libre de especies de iones sulfuro.

- 5 Otro objeto de la presente invención consiste en proporcionar un método para la producción de catalizadores de sulfuros de metales nobles en un entorno acuoso que evita el uso de especies altamente inflamables y tóxicas.

## Descripción de la invención

Según un aspecto, la invención se refiere a un catalizador de sulfuro de metal noble, preferentemente soportado sobre negro de humo de alta área superficial, obtenido por reacción del correspondiente precursor de metal noble, preferentemente un cloruro, con una especie tiónica en solución acuosa; por la expresión "negro de humo de alta área superficial" se quiere dar a entender una especie de negro de humo con un área superficial que excede de 50 m<sup>2</sup>/g. Por el término "especie tiónica" se quiere dar a entender cualquier especie química que contenga una función tio, tales como tiosulfatos, ácidos tiónicos y derivados ácidos de los mismos. En una modalidad preferida, la reacción se efectúa en una solución acuosa esencialmente libre de iones sulfuro. El catalizador de la invención puede ser el sulfuro de cualquier metal noble o incluso un sulfuro mixto de al menos un metal noble y uno o más co-elementos; en una modalidad preferida, dicho metal noble se elige del grupo consistente en rutenio, rodio, platino, iridio y paladio.

En una modalidad sumamente preferida, el catalizador de la invención se somete a un tratamiento térmico a una temperatura de 150 a 700° C antes de su uso.

- 20 El catalizador de la invención es particularmente adecuado para incorporarse en estructuras de electrodos de difusión de gas producidas sobre bandas conductoras tales como géneros de carbón o mallas metálicas, especialmente cátodos de difusión de gas para la electrólisis con oxígeno despolarizado de ácido clorhídrico u otros cátodos que consumen oxígeno en entornos altamente agresivos.

Según otro aspecto, la invención se refiere a un método para la producción de un catalizador de sulfuro de metal noble en ausencia de sulfuro de hidrógeno, y esencialmente en un entorno libre de iones sulfuro, que comprende hacer reaccionar una solución de un precursor del metal noble, opcionalmente un cloruro, con una solución acuosa que contiene una especie tiónica, preferentemente una solución de tiosulfato o tetratiónato de sodio o amonio. El catalizador de sulfuro de metal noble de la invención puede comprender el sulfuro de un solo metal noble, o bien el sulfuro mixto de un metal noble y de otro metal ya sea noble o no noble. La solución precursora de metal noble puede comprender por tanto precursores de otros metales ya sean nobles o no nobles. Alternativamente, se puede preparar un catalizador de sulfuro mixto por reacción de la solución precursora de un metal noble y de una especie tiónica que contiene un segundo metal noble o no noble.

Es sabido que, en general, el anión tiosulfato puede formar sulfuros mediante una reacción de desproporcionamiento, que da lugar a un sulfuro y un ión sulfato como productos:



Los inventores han comprobado no obstante que, en ciertas condiciones, la síntesis de sulfuros de metales nobles (por ejemplo, rodio, rutenio, iridio, platino o paladio) a partir de tiosulfatos procede sin ninguna liberación detectable de iones sulfuro libres.

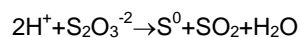
40 Sin que ello suponga limitación alguna de la presente invención a cualquier teoría particular, se puede asumir que el procedimiento ocurre mediante reacción directa del ión metálico con uno de los dos átomos de azufre, dando ello como resultado la escisión de la porción restante.

De manera más precisa, en los ejemplos ofrecidos más adelante, los inventores han observado que la vía preferida es la de un desproporcionamiento parcial también conocido como metátesis de las especies de  $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$  en donde los dos átomos de S no son equivalentes de acuerdo con la siguiente estequiometría:



Los inventores observaron en particular que los tiosulfatos reaccionan con algunos metales de transición a un pH comprendido entre 0,1 y 4,0 para formar sulfuros metálicos cuando la solución acuosa que contiene el reactivo se pone a ebullición o a temperaturas que oscilan entre 50° C y 100° C.

Cuando se emplean tiosulfatos para la precipitación de sulfuros, el orden de adición de los reactivos es crítico para proporcionar el catalizador de sulfuro deseado. De hecho, si el tiosulfato se añadiera primero a una solución ácida en ausencia de los metales a precipitar, ocurriría la siguiente reacción de desproporcionamiento:



- 5 Por el contrario, si los iones metálicos están presentes en la solución antes de la adición del tiosulfato, este último aparece como estabilizado, retardando así el desproporcionamiento y permitiendo por tanto una metátesis a un sulfuro. El orden de adición de los reactivos es en su lugar menos importante que en el caso de otros tipos de especies iónicas. Por ejemplo, el tetratiónato es muy estable en solución ácida y no experimenta una reacción de desproporcionamiento del tipo indicado anteriormente.
- 10 La precipitación de sulfuros a partir de otros derivados de ácido tiónico tales como ditionato ( $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ), tritiónato ( $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ ), tetrationato ( $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ), pentationato ( $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$ ) o heptationato ( $\text{S}_7\text{O}_6^{2-}$ ) no se menciona en el estado de la técnica y su trayectoria no está todavía completamente clara. Sin embargo, los inventores pudieron obtener varios calcogenuros de metales nobles a partir de todas estas especies, en condiciones similares a aquellas relativas a la precipitación con tiosulfatos, de nuevo sin detección alguna de iones sulfuro libres en cualquier etapa del procedimiento. La precipitación de sulfuros de metales nobles o de sulfuros de metales mixtos con una especie de tetrationato (por ejemplo con tetrationato sódico) es particularmente preferida, dado que el tetrationato sódico es un producto comercial de amplia disponibilidad y económico. Igualmente en este caso, la reacción con metales de transición ocurre en un intervalo de pH comprendido entre 0,1 y 4,0 (más preferentemente entre 1,0 y 4,0), en un intervalo de temperatura comprendido entre 50° C y la temperatura de ebullición.
- 15
- 20 En una modalidad preferida, la reacción se efectúa en presencia de partículas de carbón de alta área superficial u otras partículas inertes y preferentemente conductoras para obtener un catalizador de sulfuro de metal noble soportado. En una modalidad preferida, la solución de reactante tiónico se añade en partes alícuotas separadas, por ejemplo de 2 a 10 partes alícuotas equivalentes añadidas en intervalos de tiempo que van desde 15 segundos a 10 minutos. En una modalidad preferida, después de añadir la solución de reactante tiónico a la solución precursora de metal noble, la solución resultante se calienta a la temperatura de ebullición hasta que se completa la reacción (lo cual puede tomar de 5 minutos a 2 horas, dependiendo del precursor seleccionado y de las condiciones de reacción). La reacción viene seguida preferentemente por un cambio de color del líquido sobrenadante, de modo que el término de la reacción se puede determinar de manera simple.
- 25
- 30 En una modalidad sumamente preferida, el método de la invención comprende además someter el producto así obtenido a un tratamiento térmico a una temperatura de 150 a 700° C antes de su uso.
- Los siguientes ejemplos tienen la finalidad de clarificar mejor la invención, sin que constituyan una limitación de su alcance, el cual viene definido exclusivamente por las reivindicaciones adjuntas.

#### EJEMPLO 1

- 35 Se describe aquí un método para precipitar sulfuro de rodio sobre carbón a partir de una solución acuosa ácida libre de iones sulfuro. Las reacciones de precipitación de otros catalizadores de sulfuros de metales nobles (tales como los sulfuros de rutenio, platino, paladio o iridio) solo requieren pequeños ajustes que pueden ser evidenciados fácilmente por el experto en la materia.
- 40 Se disolvieron 7,62 g de  $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en 1 litro de agua desionizada y la solución se sometió a reflujo (preparación de la solución precursora de metal noble). A la solución se añadieron 7 g de negro de humo de alta área superficial Vulcan XC72-R de Cabot Corporation y la mezcla fue sonicada durante 1 hora a 40° C (preparación de la solución precursora de metal noble que contiene además partículas de carbón).
- Se diluyeron 8,64 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  en 60 ml de agua desionizada, después de lo cual se determinó un pH de 7,64 (preparación de la solución acuosa conteniendo una especie tiónica).
- 45 La solución de rodio/Vulcan se calentó a 70° C mientras se agitaba y controlaba el pH. Una vez alcanzado 70° C, la solución de tiosulfato se añadió en cuatro partes alícuotas equivalentes (15 ml cada una de ellas), una cada 2 minutos. Entre cada adición, se verificó la constancia del pH, temperatura y color de la solución.
- 50 Después de añadir la última parte alícuota de solución de tiosulfato, la solución resultante se calentó a 100° C y se mantuvo la temperatura durante 1 hora. La reacción fue controlada comprobando los cambios de color: el color rosa/naranja intenso inicial, que progresivamente cambió a color marrón a medida que progresaba la reacción, viró finalmente a incoloro tras el término de la reacción, indicando así una absorción total de los productos sobre el carbón. También se realizaron ensayos de manchas en esta fase en diversos tiempos con un papel de acetato de plomo, cuyos ensayos confirmaron que no estaba presente ión sulfuro libre en el entorno de reacción en ningún

momento. El precipitado se dejó sedimentar y luego se filtró; el filtrado se lavó con 1.000 ml de agua desionizada para separar cualquier exceso de reactivo, tras lo cual se recogió una torta de filtración que se secó al aire a 110° C durante la noche.

5 El producto seco fue sometido finalmente a tratamiento térmico bajo un flujo de argón durante 1 hora a 650° C, dando ello como resultado una pérdida de peso de 22,15%.

El catalizador soportado sobre carbón resultante se caracterizó primeramente en un ensayo de corrosión, para verificar su estabilidad en un entorno de electrólisis de ácido clorhídrico.

10 Para este fin, parte de la muestra se calentó a ebullición en una solución de HCl saturada con cloro, en las mismas condiciones descritas en el ejemplo 4 de US 6.149.782. El color de la solución resultante fue la traza de rosa característica de las formas más estables de sulfuro de rodio.

15 También se verificaron los comportamientos reales en la electrólisis de ácido clorhídrico del catalizador preparado de acuerdo con el método de la invención e incorporado en una estructura de difusión de gas sobre una banda conductora, todo ello como ya es conocido en la técnica. Se obtuvo una capa de catalizador/ligante con una carga de metal noble de 1 mg/cm<sup>2</sup> en un difusor de gas a base de género de carbón ELAT® producido por De Nora North America/USA; como ligante se utilizó PTFE a partir de una suspensión acuosa. El electrodo de difusión de gas así obtenido se sinterizó a 340° C bajo ventilación forzada y luego se empleó como un cátodo de reducción de oxígeno en una cuba de laboratorio para la electrólisis de ácido clorhídrico. Durante una operación de 2 semanas se registró un voltaje constante consistentemente por debajo de 1,2 V a 4 kA/m<sup>2</sup>, lo cual es indicativo de un excelente comportamiento electroquímico.

## 20 EJEMPLO 2

De manera similar se preparó un catalizador de sulfuro de rodio equivalente al del ejemplo anterior, pero con la diferencia de que se utilizó tetratiónato sódico como la especie tiónica, en lugar de tiosulfato amónico.

25 Se disolvieron 7,62 g de RhCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O en 1 litro de agua desionizada y la solución se sometió a reflujo (preparación de la solución precursora de metal noble). A la solución se añadieron 7 g de negro de humo de alta área superficial Vulcan XC72-R de Cabot Corporation y la mezcla fue sonicada durante 1 hora a 40° C (preparación de la solución precursora de metal noble que contiene además partículas de carbón).

Se diluyeron 17,86 g de Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O en 100 ml de agua desionizada, después de lo cual se determinó un pH de 7,72 (preparación de la solución acuosa conteniendo una especie tiónica).

30 La solución de rodio/Vulcan se calentó a 70° C mientras se agitaba y controlaba el pH. Una vez alcanzado 70° C, la solución de tetratiónato se añadió en cuatro partes alícuotas equivalentes (25 ml cada una de ellas), una cada 2 minutos. Entre cada adición, se verificó la constancia del pH, temperatura y color de la solución.

35 Después de añadir la última parte alícuota de solución de tetratiónato, la solución resultante se calentó a ebullición durante 1 hora. La reacción fue controlada comprobando los cambios de color: el color amarillo inicial, que progresivamente cambió a color marrón a medida que progresaba la reacción, viró finalmente a incoloro tras el término de la reacción, indicando así una absorción total de los productos sobre el carbón. También se realizaron ensayos de manchas en esta fase en diversos tiempos con un papel de acetato de plomo, cuyos ensayos confirmaron que no estaba presente ión sulfuro libre en el entorno de reacción en ningún momento. El precipitado se dejó sedimentar y luego se filtró; el filtrado se lavó con 1.000 ml de agua desionizada para separar cualquier exceso de reactivo, tras lo cual se recogió una torta de filtración que se secó al aire a 110° C durante la noche.

40 El producto seco fue sometido finalmente a tratamiento térmico bajo un flujo de nitrógeno durante 2 horas a 650° C, dando ello como resultado una pérdida de peso de 24,65%.

45 El catalizador soportado sobre carbón resultante se sometió a los mismos ensayos de corrosión y electroquímicos del ejemplo anterior, mostrando resultados idénticos. También se obtuvieron catalizadores de sulfuro de rodio equivalentes empleando precursores de tritiónato, tetratiónato y heptatiónato de sodio previamente preparados de acuerdo con procedimientos conocidos, con pequeños ajustes fácilmente evidentes para el experto en la materia. En estos casos se obtuvieron también resultados de corrosión y electroquímicos análogos.

**EJEMPLO 3**

- Se preparó un catalizador de sulfuro de rodio/molibdeno por medio del siguiente procedimiento: en un vaso de precipitados de 500 ml se añadieron 250 ml de una solución a 3 g/l previamente refluida de  $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (alrededor de 0,75 g de Rh, equivalente a 0,0073 moles). Se añadieron 3,37 g de negro de humo de alta área superficial Vulcan XC72-R de Cabot Corporation a la solución y la mezcla fue sometida a sonido durante 1 hora a 40° C (preparación de la solución precursora de metal noble conteniendo además partículas de carbón). Se diluyeron 1,9 g de tetratiomolibdato ( $\text{NH}_4$ ) $\text{MoS}_4$  en 70 ml de agua desionizada (preparación de una solución de una especie tiónica conteniendo un segundo metal, en este caso un tionato de metal no noble).
- La solución precursora de rodio-Vulcan se calentó a 70° C mientras se agitaba y controlaba el pH. Una vez alcanzada la temperatura de 70° C, se añadió la solución de tetratiomolibdato en cuatro partes alícuotas equivalentes, una cada 2 minutos. Entre cada adición, se comprobó la constancia del pH, temperatura y color de la solución.
- Después de añadir la última parte alícuota de solución de tetratiomolibdato, la solución resultante se calentó a ebullición durante 1 hora. La reacción fue controlada verificando los cambios de color. El color amarillo inicial, que cambió progresivamente a color amarillo claro a medida que progresaba la reacción, viró finalmente a incoloro tras el término de la reacción, indicando así una absorción total de los productos sobre el carbón. También se efectuaron ensayos de manchas en esta fase en diversos tiempos con un papel de acetato de plomo, los cuales confirmaron que no estaba presente ión sulfuro libre en el entorno de reacción en ningún momento. El precipitado se dejó sedimentar y luego se filtró; el filtrado se lavó con 500 ml de agua desionizada caliente (80° C) para separar cualquier exceso de reactivo, tras lo cual se recogió una torta de filtración que se secó al aire a 110° C durante la noche.

**EJEMPLO 4**

- Se preparó un catalizador de sulfuro de rutenio-rodio por medio del siguiente procedimiento: en un vaso de precipitados de 500 ml se añadieron 100 ml de una solución a 12 g/l previamente refluida de  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (alrededor de 1,2 de  $\text{Ru}^{+3}$ ) y 100 ml de una solución a 3 g/l previamente refluida de  $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (alrededor de 0,75 g de Rh), con una relación en peso consecuente de alrededor de 80% de Ru y 20% de Rh.
- La solución se llevó a 350 ml con agua desionizada y se añadieron 3,5 g de negro de humo de alta área superficial Vulcan XC72-R de Cabot Corporation. La mezcla fue sometida a sonido durante 1 hora a 40° C (preparación de la solución precursora de dos metales nobles distintos que contiene además partículas de carbón). Se diluyeron 4,35 g de ( $\text{NH}_4$ ) $_2\text{S}_2\text{O}_3$  en 20 ml de agua desionizada, tras lo cual se determinó un pH de 7,64 (preparación de la solución acuosa que contiene una especie tiónica).
- La solución de rodio-rutenio/Vulcan se calentó a 70° C mientras se agitaba y controlaba el pH. Una vez alcanzada una temperatura de 70° C, se añadió la solución de tiosulfato en cuatro partes alícuotas equivalentes (5 ml cada una de ellas), una cada 2 minutos. Entre cada adición, se verificaron la constancia del pH, temperatura y color de la solución. Después de añadir la última parte alícuota de la solución de tiosulfato, se calentó la solución resultante a 100° C y se mantuvo la temperatura durante 1 hora. La reacción fue controlada verificando los cambios de color: el color inicial rosa-naranja intenso que progresivamente cambió a color marrón a medida que progresaba la reacción, viró finalmente a incoloro tras el término de la reacción, indicando así una absorción total de los productos sobre el carbón. Se efectuaron también ensayos de manchas en esta fase en diversos tiempos con un papel de acetato de plomo, los cuales confirmaron que no estaba presente ión sulfuro libre en el entorno de reacción en ningún momento. El precipitado se dejó sedimentar y luego se filtró. El filtrado se lavó con 700 ml de agua desionizada caliente para separar cualquier exceso de reactivo, tras lo cual se recogió una torta de filtración que se secó al aire a 110° C durante la noche.
- La descripción anterior no deberá ser considerada como limitativa de la invención, la cual se puede poner en práctica de acuerdo con diferentes modalidades sin desviarse por ello de los alcances de la misma y cuya extensión únicamente queda definida por las reivindicaciones adjuntas.
- En la descripción y reivindicaciones de la presente solicitud, la palabra "comprenden" y sus variantes tales como "que comprenden" y "comprende" no han de ser consideradas como excluyendo la presencia de otros elementos o componentes adicionales.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Método para la producción de un catalizador de sulfuro de metal noble que comprende hacer reaccionar una solución de un precursor de al menos un metal noble, opcionalmente un cloruro, con una solución acuosa que contiene una especie tiónica en un entorno esencialmente libre de sulfuro.
2. Método según la reivindicación 1, en donde el pH de dicha solución de un precursor de al menos un metal noble y de dicha solución acuosa que contiene una especie tiónica está comprendido entre 0,1 y 4.
3. Método según la reivindicación 2, en donde dicha solución de un precursor de al menos un metal noble contiene además partículas de carbón, opcionalmente un negro de humo con un área superficial que excede de 50 m<sup>2</sup>/g.
- 10 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicha especie tiónica se elige del grupo consistente en tiosulfatos, ditionatos, tritionatos, tetracionatos, pentationatos, heptationatos y tionatos de metales nobles o de metales no nobles, opcionalmente como las sales de sodio o amonio.
- 15 5. Método según la reivindicación 1, en donde dicha solución acuosa que contiene una especie tiónica se añade a dicha solución de un precursor de un metal noble en partes alícuotas separadas, opcionalmente 2 a 10 partes alícuotas equivalentes en un intervalo de tiempo de 15 segundos a 10 minutos.
6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde dicha solución acuosa que contiene una especie tiónica se añade a dicha solución de un precursor de al menos un metal noble y la solución resultante se lleva a la temperatura de ebullición de 5 a 120 minutos hasta el término de la reacción.
- 20 7. Método según la reivindicación 6, en donde dicho término de la reacción se determina mediante la detección de un cambio de color.
8. Método según la reivindicación 6, que comprende además aislar el catalizador de sulfuro de metal noble resultante y someterlo a un tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 150 y 700° C.
9. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde dicho al menos metal noble se elige del grupo consistente en rutenio, rodio, platino, iridio y paladio.