

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2003.11.25	(73) Titular(es): BASF FUEL CELL GMBH INDUSTRIEPARK HÖCHST 65926 FRANKFURT AM MAIN DE
(30) Prioridade(s): 2002.11.26 US 305295	
(43) Data de publicação do pedido: 2005.08.24	
(45) Data e BPI da concessão: 2008.04.16 097/2008	(72) Inventor(es): EMORY DE CASTRO US YU-MIN TSOU US LIXIN CAO US
	(74) Mandatário: JOSÉ EDUARDO LOPES VIEIRA DE SAMPAIO R DO SALITRE 195 RC DTO 1250-199 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **LIGA METÁLICA PARA REACÇÕES DE OXIDAÇÃO ELECTROQUÍMICA E O RESPECTIVO PROCESSO DE PRODUÇÃO**

(57) Resumo:

RESUMO

LIGA METÁLICA PARA REACÇÕES DE OXIDAÇÃO ELECTROQUÍMICA E O RESPECTIVO PROCESSO DE PRODUÇÃO

A presente invenção tem por objecto um catalisador formado por uma liga metálica para reacções de oxidação electroquímica e, em particular, uma liga binária de platina-ruténio apropriada para ser o componente activo de um ânodo de pilhas de combustível com alimentação directa de metanol, assim como o processo para a sua produção.

DESCRIÇÃO

LIGA METÁLICA PARA REACÇÕES DE OXIDAÇÃO ELECTROQUÍMICA E O RESPECTIVO PROCESSO DE PRODUÇÃO

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

As pilhas de combustível com alimentação directa de metanol (PCAM, DMFC na terminologia inglesa) são amplamente conhecidas como geradores electroquímicos de membranas em que, no ânodo, ocorre uma oxidação de uma solução aquosa de metanol. Em alternativa, há outros tipos de álcoois leves tal como etanol, ou outras espécies que podem ser facilmente oxidadas tal como ácido oxálico e que podem ser utilizadas como a carga do ânodo de uma pilha de combustível de alimentação directa e o catalisador da presente invenção pode também ser útil nestes casos menos comuns.

Em comparação com outros tipos de pilhas de combustível de baixa temperatura, que geralmente oxidam o hidrogénio, puro ou em mistura, no compartimento do ânodo, as PCAM são muito atractivas porque utilizam um combustível líquido, o que dá enormes vantagens em termos de densidade energética e são muito mais fáceis e muito mais rápidas de carregar. Por outro lado, a electro-oxidação de álcoois combustíveis é caracterizada por uma cinética lenta e requer catalisadores preparados especificamente a feitiço para serem utilizados a densidades normais e a potenciais que interessam na prática. As PCAM têm uma forte limitação térmica dado que utilizam uma membrana permutadora de iões como electrólito, e esse componente não pode suportar temperaturas muito superiores a 100°C o que afecta de uma

forma negativa e em grande medida a cinética da oxidação do metanol ou de outro álcool combustível.

A pesquisa de melhorias para os catalisadores do ânodo tem sido incessante durante os últimos vinte anos. É bem conhecido pelos especialistas na matéria que os melhores materiais para catalisadores para a oxidação de álcoois leves têm por base combinações binárias e ternárias de platina e outros metais nobres. Em particular, as ligas binárias de platina-ruténio são de longe as preferidas em termos de actividade catalítica e têm sido utilizadas tanto como catalisadores sem suporte, como catalisadores em suporte, por exemplo em carvão activado e, na maior parte dos casos, incorporadas nas estruturas dos eléctrodos de difusão do gás apropriadas para serem acopladas a membranas permutadoras de iões.

A patente de invenção WO 99/66574 descreve o catalisador Pt/R₄ fabricado por meio de uma reacção de deposição de um complexo de R₄ sobre uma lâmina de Pt para se obter aglomerados de Pt/R₄.

A platina e o ruténio são contudo muito difíceis de combinar em verdadeiras ligas: a combinação típica de Pt:Ru a 1:1 descrita na técnica anterior resulta, quase invariavelmente numa mistura parcialmente sob a forma de liga. O processo da técnica anterior para a produção de combinações binárias de platina e ruténio, normalmente parte da co-deposição de partículas coloidais de compostos apropriados dos dois metais num suporte de carbono, seguida de uma redução química. A co-deposição de cloretos ou sulfuretos de platina e ruténio seguida da redução química em meio aquoso ou gasoso baseia-se provavelmente nas reactividades muito diferentes dos dois precursores metálicos em relação

aos agentes de redução. O complexo de platina é invariavelmente reduzido muito mais rapidamente e ocorre uma separação de fases dos dois metais antes da conversão estar completa. Assim, observa-se normalmente uma liga rica em platina e uma fase separada de ruténio.

OBJECTOS DA INVENÇÃO

Constitui um objecto da presente invenção providenciar um processo para a obtenção de catalisadores com um elevado teor de liga metálica, eventualmente num suporte inerte.

Constitui um outro objecto da presente invenção providenciar um processo para a obtenção de combinações de platina-ruténio com um elevado teor de liga metálica exibindo uma elevada actividade catalítica em relação à oxidação do metanol e de outros combustíveis orgânicos.

Constitui um outro objecto da presente invenção providenciar um catalisador com uma actividade elevada para a electro-oxidação de espécies orgânicas.

Constitui ainda um outro objecto da presente invenção providenciar um processo electroquímico para uma oxidação altamente eficiente de moléculas orgânicas leves.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção consiste num processo para a produção de catalisadores à base de uma liga metálica que se inicia a partir de complexos de dois metais com ligandos orgânicos, compreendendo um tratamento térmico de decomposição seguido, depois de estar completo, por um tratamento de redução, em que a diferença nas temperaturas de decompo-

sição dos referidos complexos de metais é inferior a 20 °C. Num outro aspecto, a presente invenção consiste num processo para a produção de catalisadores de platina-ruténio sob a forma de liga metálica, que se inicia a partir de complexos dos dois metais com ligandos orgânicos, compreendendo um tratamento térmico de decomposição seguido, depois de estar completo, de um tratamento de redução, em que a diferença nas temperaturas de decomposição dos referidos complexos de metais é inferior a 20 °C.

DESCRIÇÃO DETALHADA DOS ENQUADRAMENTOS PREFERIDOS

O processo para a produção de catalisadores sob a forma de ligas da presente invenção providencia uma redução simultânea dos dois metais que só é possível por meio de uma escolha cuidadosa dos precursores. Na descrição que se segue, far-se-á referência à produção de catalisadores binários de platina-ruténio sob uma forma com um teor elevado de liga metálica, para pilhas de combustível, mas será evidente para um especialista na matéria que o processo tem uma validade mais genérica para vários outros tipos de ligas.

Verificou-se, surpreendentemente, que os complexos orgânicos de platina e ruténio, ao contrário dos precursores de sais tais como cloretos ou sulfuretos, normalmente têm temperaturas de decomposição muito semelhantes, sendo a sua diferença, por exemplo, inferior a 20°C, e, nalguns casos, tão baixo quanto 10° C. Neste último caso estão, por exemplo, os complexos de Pt e Ru com 2,4-pentanodioate, um ligando que é também conhecido pelo nome vulgar de acetilacetato (a partir daqui abreviado para "acac", como é normalmente designado na técnica). O acetilacetato é um ligandos particularmente preferido

também pelo facto de estar disponível comercialmente e pode ser manuseado directamente.

O processo preferido para a prática da presente invenção deve tirar vantagem das temperaturas de decomposição fechadas dos dois precursores, levando a uma conversão simultânea dos complexos e, ao mesmo tempo, minimizando a formação de óxidos. Para se conseguir isto, o tratamento térmico que leva à decomposição deve começar com uma etapa de aquecimento realizada de forma tão rápida que o complexo de platina não tenha praticamente tempo para reagir antes da decomposição de ruténio começar também a ter lugar e o tratamento térmico deve ser realizado na ausência de ar ou de outras espécies de oxidação.

Para evitar uma decomposição demasiado rápida da platina, é de alguma forma obrigatório que o tratamento de redução do catalisador, que é preferencialmente realizado com hidrogénio, comece a uma temperatura não inferior a 260°C. O precursor preferido da platina, que é o $\text{Pt}(\text{acac})_2$, começa com a decomposição à volta de 250°C, enquanto para o precursor preferido de ruténio, o $\text{Ru}(\text{acac})_3$, começa a decomposição a 260°C. Por isso, é preferível que nenhum agente de redução fique em contacto com o material catalisador antes de se atingir uma temperatura de 260°C e a temperatura de redução mais preferida é próxima de 300°C, por exemplo entre 280 e 320 °C.

Para ter em conta todos estes diferentes factores, num enquadramento preferido, os complexos de platina e ruténio, normalmente absorvidos num suporte inerte tal como carbono condutor, são rapidamente aquecidos numa atmosfera inerte, por exemplo uma atmosfera de árgon, até se atingir uma temperatura final de 300 ± 20 °C. Uma vez atingida a tempe-

ratura final, pode ter lugar a etapa de redução, por exemplo misturando 10-20% de hidrogénio em atmosfera de árgon até a redução estar completa. Num enquadramento preferido, depois de se atingir a temperatura final, mantém-se o material catalisador em atmosfera inerte durante mais algumas horas, por exemplo 2 a 4 horas, como uma medida de segurança adicional. Depois da conversão, pára-se o fluxo do agente de redução, e arrefece-se o catalisador, em atmosfera inerte, até à temperatura ambiente. O catalisador assim obtido pode ser incorporado num ânodo de difusão de gás para ser utilizado numa PCAM ou noutro tipo de pilha de combustível de alimentação directa, exibindo uma actividade maior devido a uma formação de liga muito maior.

O processo da presente invenção será agora ilustrado fazendo uso de alguns exemplos, que, contudo não pretendem limitar a presente invenção.

EXEMPLO 1

Fez-se uma suspensão de 35 g de carbono condutor Vulcan XC-72 numa proveta de 2 litros contendo 1 litro de acetona. Submeteu-se a mistura a uma dispersão vigorosa com um agente de dispersão Silverson^R durante 10 minutos. Num frasco separado de 5 litros e de fundo plano, fez-se uma suspensão de 21,9 gramas de $Pt(acac)_2$ e 22,2 gramas de $Ru(acac)_3$ em 1,5 litros de acetona. Transferiu-se então a dispersão em carbono para uma dispersão em metal nobre e agitou-se a mistura resultante durante 30 minutos enquanto se mantinha o frasco a 25°C por meio de um banho de água. Tratou-se com ultra-sons a pasta assim obtida durante 30 minutos e agitou-se magneticamente durante a noite. A acetona evaporou-se então quando se colocou o frasco num

banho de água a 60 °C. Passadas 6 horas, a maior parte do dissolvente estava eliminada. Fez-se passar uma corrente de azoto através da mistura para que a evaporação ficasse completa. Nesta etapa obteve-se 79,0 gramas do carbono impregnado com o material catalítico.

Aqueceu-se esta amostra numa corrente de árgon a uma taxa de 30° C/minuto até se atingir 300 °C. Depois da estabilização térmica, substituiu-se o fluxo de árgon puro por um fluxo de hidrogénio a 15% em árgon a uma velocidade de fluxo de 200 ml/minuto. Passadas 3 horas, a atmosfera redutora foi novamente substituída por uma corrente de árgon puro a uma velocidade de fluxo de 100 ml/minuto. Passadas 3 horas, a atmosfera de redução foi novamente substituída por uma corrente de árgon puro a uma velocidade de fluxo de 100 ml/minuto. Deixou-se finalmente a amostra arrefecer para a temperatura ambiente.

EXEMPLO 2

Obteve-se uma amostra de carbono Vulcan XC-72 impregnada com $\text{Pt}(\text{acac})_2$ e $\text{Ru}(\text{acac})_3$ como no Exemplo 1. Aqueceu-se a amostra resultante numa corrente de árgon a uma taxa de 30 °C/minuto até se atingir 300°C, depois, ainda em árgon, manteve-se a temperatura a 300 °C durante 3 horas. Finalmente, deixou-se temperatura baixar até à temperatura ambiente em árgon. Durante todo o processo, nunca se utilizou hidrogénio.

EXEMPLO 3

Obteve-se uma amostra de carbono Vulcan XC-72 impregnada com $\text{Pt}(\text{acac})_2$ e $\text{Ru}(\text{acac})_3$ como nos exemplos. Submeteu-se a amostra resultante a 100 ml/minuto de

hidrogénio a 15 % numa corrente de árgon à temperatura ambiente, depois aqueceu-se até 300 °C a uma taxa de 30 °C/minuto. Depois de se manter a 300°C durante 3 horas, mudou-se a corrente gasosa para árgon puro e deixou-se a amostra arrefecer até à temperatura ambiente.

EXEMPLO 4

Obteve-se uma amostra de carbono Vulcan XC-72 impregnada com $\text{Pt}(\text{acac})_2$ e $\text{Ru}(\text{acac})_3$ tal como nos exemplos anteriores.

Tratou-se a amostra com calor tal como no Exemplo 1, excepto no facto de a subida do aquecimento ser feita a 5 °C/minuto em vez de 30 °C/minuto.

EXEMPLO 5

Submeteram-se os quatro catalisadores obtidos nos exemplos anteriores a difracção por raios X. Avaliou-se a formação da liga através da deslocação do pico 220. A dimensão das partículas do catalisador do Exemplo 3 resultou muito maior do que a dos outros três catalisadores restantes. Além disso, tal como mostra a análise da fase de liga no quadro que se segue, formaram-se ligas quase completas nos Exemplos 1 e 2 ($\text{Ru} = 52\text{-}53\%$ vs. um valor teórico de 50%), enquanto nas condições do Exemplo 4, a formação de liga foi menos completa ($\text{Ru} = 44\%$); nas condições do Exemplo 3, quando se fez a alimentação do hidrogénio desde o início do ciclo térmico, a extensão da formação da liga foi claramente insuficiente ($\text{Ru} = 19,9\%$).

Quadro - Análise da extensão da formação de ligas avaliada através dos picos (220)

Exemplo#	d(220)	T(220)	a-d(220)	a-T(220)	Média	Ru (mole %)
1	1,3696	68,447	3,8738	3,8769	3,8753	52,5
2	1,3695	68,450	3,8735	3,8767	3,8751	52,8
3	1,3801	67,853	3,9035	3,9067	3,9051	19,9
4	1,3722	68,300	3,8812	3,8842	3,8827	44,5

Por isso, os resultados indicam que se deve utilizar apenas árgon na decomposição dos dois complexos de acetilacetonato. Se se utiliza hidrogénio antes de ocorrer a decomposição, a platina será preferencialmente reduzida e resultará numa menor formação de liga, dado que $\text{Ru}(\text{acac})_3$ será reduzido muito mais lentamente do que $\text{Pt}(\text{acac})_2$. Inversamente, o tratamento com hidrogénio, depois da decomposição estar completa, parece ter um efeito negligenciável sob este ponto de vista. Ao mesmo tempo, a velocidade de aquecimento deve ser relativamente rápida para assegurar uma decomposição praticamente simultânea em vez da decomposição sequencial de $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (começando à volta de 250 °C), seguida da de $\text{Ru}(\text{acac})_3$ (começando à volta de 260 °C).

O ensaio do catalisador foi realizado por meio de espectroscopia de emissão de disco rotativo (EDR, RDE na terminologia inglesa). Preparou-se uma tinta diluída de catalisador em suporte de carbono misturando 33 mg de catalisador num suporte com 50 ml de acetona. Aplicou-se um total de 10 microlitros desta tinta em dois a quarto revestimentos na ponta de um eléctrodo de rotação, de carbono vidrado com 6 mm de diâmetro.

Colocou-se o eléctrodo numa solução de H_2SO_4 0,5 M contendo 1 M de metanol a 50 °C. Ligou-se um eléctrodo

contador de platina e um eléctrodo de referência de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ a um Gamry Potentiostat em conjunto com um rotador (Pine Instrument) e um eléctrodo de disco rotativo (Perkin Elmer). A 2500 RPM (rotações por minuto), aplicou-se um varrimento potencial (10 mV/s) enquanto se registava um patamar que representava a oxidação do metanol dissolvido. A porção ascendente da curva foi utilizada como a medida da actividade em relação à oxidação do metanol. Quanto mais negativa for esta porção ascendente, mais activo é o catalisador. A comparação actual realiza-se registando o ponto de intersecção entre a linha de base do voltamograma do disco rotativo (corrente = 0) e a porção ascendente da curva para os diferentes catalisadores. Este valor é definido como o potencial de ignição, que é tanto menor quanto mais activo for o catalisador. Nas condições descritas antes, os catalisadores dos Exemplos 1 e 2 mostraram ambos um potencial de ignição de -0,33 V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, enquanto um catalisador de Pt.Ru a 1:1 num suporte de carbono, de acordo com a técnica anterior (comercializado pela De Nora North America, Inc., Divisão E-TEK) mostrou um potencial de ignição de -0,18 V, e um catalisador de Pt num suporte de carbono do estado da técnica, também comercializado pela De Nora North America, EUA, mostrou um potencial de ignição de -0,09 V.

Lisboa, 8 de Maio de 2008

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de catalisadores sob a forma de ligas metálicas compreendendo uma multiplicidade de metais, caracterizado por compreender uma etapa de decomposição simultânea dos complexos precursores dos referidos metais com ligandos orgânicos por meio de um tratamento térmico, seguido de um tratamento de redução, em que a diferença das temperaturas de decomposição dos referidos complexos de metais é inferior a 20 °C.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de os referidos complexos precursores que se decompõem simultaneamente serem previamente absorvidos num suporte inerte contendo eventualmente carbono condutor.
3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de os referidos complexos precursores que se decompõem simultaneamente serem um complexo de platina e um complexo de ruténio.
4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de os referidos complexos de platina e de ruténio, que se decompõem simultaneamente, serem previamente absorvidos num suporte inerte, contendo eventualmente carbono condutor.
5. Processo de acordo com as reivindicações 3 ou 4 caracterizado pelo facto de os referidos ligandos orgânicos do referido complexo de platina serem iguais aos referidos ligandos orgânicos do complexo de ruténio.

6. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de os referidos ligandos orgânicos compreenderem 2,4-pentanodioato.
7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo facto de os referidos complexos orgânicos serem $\text{Pt}(\text{acac})_2$ e $\text{Ru}(\text{acac})_3$.
8. Processo de acordo com a uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de o referido tratamento térmico ser realizado em atmosfera inerte.
9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de a referida atmosfera inerte compreender argon.
10. Processo de acordo com a uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de o referido tratamento térmico compreender o aquecimento com uma taxa de subida de pelo menos $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ até a uma temperatura final de pelo menos $260\text{ }^{\circ}\text{C}$.
11. Processo de acordo com a reivindicação 10 caracterizado pelo facto de a referida taxa de aumento de aquecimento ser de pelo menos $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ e a referida temperatura final estar entre 280 e $320\text{ }^{\circ}\text{C}$.
12. Processo de acordo com a reivindicação 10 caracterizado pelo facto de a referida temperatura final se manter constante durante 2 a 4 horas.
13. Processo de acordo com a uma qualquer das reivindicações anteriores caracterizado pelo facto de o

referido tratamento de redução ser realizado com hidrogénio.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo facto de o referido tratamento térmico ser efectuado numa atmosfera inerte de árgon até atingir uma temperatura entre 280 e 320 °C e de o referido tratamento de redução ser realizado misturando hidrogénio gasoso a 10 a 20 % na referida atmosfera inerte de árgon, à mesma temperatura.
15. Processo de acordo com a uma qualquer das reivindicações anteriores caracterizado pelo facto de o referido tratamento de redução ser seguido por um tratamento de arrefecimento em atmosfera inerte até a temperatura descer para a temperatura ambiente.
16. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de a referida atmosfera inerte conter árgon.

Lisboa, 8 de Maio de 2008