

GIORNATA DI STUDIO

PILE A COMBUSTIBILE: TECNOLOGIE E MATERIALI



Milano, 23 Giugno 1999

Sede AIM

Organizzata dal
Centro di studio
MATERIALI PER L'ENERGIA

della
Associazione Italiana di Metallurgia

COMPORAMENTO DI ELETTROCATALIZZATORI Pt-Ru E Pt-Mo IN PRESENZA DI MISCELE DI H₂/CO

A. Pozio, C. Bracchini, L. Giorgi
ENEA, C.R. Casaccia, Via Anguillarese 301, 00060 S. Maria di Galeria

E. Passalacqua
CNR-ITAE, Via S.Lucia sopra Contesse 39, 98126 Messina

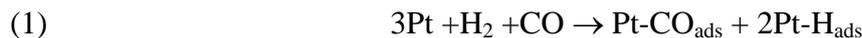
Sommario

Uno dei problemi fondamentali che si incontrano nell'impiego delle celle a combustibile ad elettrolita polimerico è l'avvelenamento dell'elettrocatalizzatore anodico da parte del CO, presente nell'idrogeno di alimentazione a livello di decine di ppm,. Uno dei possibili rimedi a tale problema è l'impiego di elettrocatalizzatori Pt-Me (Me=Ru, W, Mo, Sn, etc.). Nel presente lavoro è stata studiata il comportamento di elettrocatalizzatori bimetallici Pt-Ru e Pt-Mo, in relazione al meccanismo della reazione di ossidazione dell'idrogeno e all'adsorbimento di CO. I materiali sono stati studiati mediante la spettroscopia di impedenza elettrochimica e curve di polarizzazione galvanostatica. E' stata determinata la composizione ottimale delle leghe ed ipotizzato un meccanismo di tolleranza al CO.

1. - Introduzione

Le celle ad elettrolita polimerico (PEFC) alimentate utilizzando come combustibile idrogeno, sono molto interessanti come sistemi di propulsione di veicoli elettrici grazie all'elevata densità di potenza, ottenibile a basse temperature (70-90 °C). In questo tipo di celle, un idrocarburo viene convertito da un reformer ad un gas ricco d'idrogeno ma contenente altri prodotti di reazione quali: CO₂ e CO. Il catalizzatore anodico più efficace per l'ossidazione elettrochimica dell'idrogeno è costituito da nano-particelle di platino (2÷4 nm) disperse su carbone, ma questo catalizzatore viene avvelenato dalla presenza di quantità minime di CO (10 ppm) [1,2].

Oetjen et al. [3] affermano che il comportamento di una PEFC alimentata con una miscela H₂/CO può essere spiegato attraverso due reazioni anodiche in competizione tra loro. Tali reazioni sono l'adsorbimento del CO e dell'H₂,



La riduzione delle prestazioni di cella può essere associata dunque all'adsorbimento del CO, che blocca parte dei siti utilizzabili per l'adsorbimento e l'ossidazione dell'H₂.

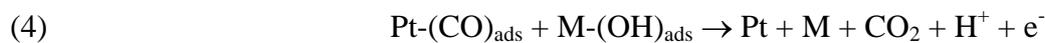
La possibilità di eliminare il CO adsorbito è legata invece alle seguenti reazioni



L'ultima reazione avviene a potenziali in cui specie contenenti ossigeno sono formate sui siti metallici. Il Pt tuttavia non adsorbe l'acqua a potenziali inferiori a 0.4 V vs. NHE per questo motivo un anodo di Pt, il cui potenziale difficilmente potrà assumere tali valori in una PEFC, è un catalizzatore estremamente inefficace in presenza di CO.

Una possibile alternativa al problema, è l'impiego di elettrocatalizzatori tolleranti al CO. Numerosi autori hanno evidenziato che l'elettrocatalizzatore Pt in lega con un secondo metallo (i.e. Ru, Sn, Mo, W, etc.), incrementa la tolleranza al CO [3,4,5,6].

Le migliori prestazioni ottenute da sistemi binari con un secondo metallo ossofilico si possono in parte spiegare invocando un effetto di promozione dell'ossidazione del CO adsorbito in accordo con un modello o meccanismo definito bi-funzionale [7]:



La funzione del metallo ossofilico M sarebbe quella di fornire siti adiacenti al platino per l'adsorbimento dell'acqua o della specie ossigenata. Il meccanismo bi-funzionale su catalizzatori Pt-Ru, è stato ipotizzato attraverso misure di voltammetria mediante stripping del CO, misure su elettrodo a disco rotante [8] e spettroscopia IR [9]. Studi di spettrometria di massa su elettrodi porosi Pt-Ru sono in accordo con questo modello, prevedendo una composizione ottimale 1:1 di Pt e Ru in lega per l'ossidazione del CO adsorbito [3]. Ulteriori studi tuttavia hanno anche evidenziato i limiti di tale meccanismo nella spiegazione dell'effetto di tolleranza. Gasteiger et al. [8] hanno mostrato che il potenziale di picco per lo stripping del CO su elettrodi Pt_{0.5}Ru_{0.5} si trova nell'intervallo 0.4÷0.5 V, ad un valore certamente inferiore a quello del Pt puro ma pur sempre lontano dal valore del potenziale di lavoro di un anodo di una PEFC soprattutto a basse densità di corrente. Oetjen et al. [6] hanno analizzato le prestazioni di una PEFC con anodi Pt-Ru alimentata con H₂/CO. Dal loro lavoro risulta che a basse densità di corrente la lega Pt_{0.5}Ru_{0.5} ha prestazioni simili ad un elettrodo di Pt in H₂ puro. I loro risultati mostrano che non c'è una significativa sovratensione anodica e suggeriscono che vi sia un diverso meccanismo di tolleranza che non coinvolge l'ossidazione del CO. Infine Cooper et al. [10] hanno identificato per il sistema Pt-Ru un meccanismo di tipo completamente diverso da quello bi-funzionale e definito "intrinseco"; utilizzando una semicella, hanno analizzato il gas di scarico per mezzo di uno spettrometro di massa quadrupolare a vuoto differenziale individuando presenza di CO₂ nel gas di scarico solo a potenziali anodici superiori a 0.3 V.

Possiamo allora affermare che esistono due meccanismi ipotizzabili che possono spiegare la tolleranza al CO di catalizzatori bimetallici:

- *meccanismo intrinseco* (modello elettronico): basato sul fatto che la presenza di un secondo metallo in lega nel catalizzatore, modifica le proprietà elettroniche del platino e di conseguenza le proprietà di chemisorbimento nei riguardi sia dell' H_2 sia del CO in modo tale da ridurre il grado di copertura del CO rispetto ai siti di ossidazione dell' H_2 .
- *meccanismo di promozione* (modello bi-funzionale): basato sulla promozione dell'ossidazione dell' H_2 da parte di un secondo metallo che catalizza, a potenziali inferiori, l'ossidazione del CO, attraverso l'attivazione dell' H_2O ; quest'effetto riduce il grado di copertura del CO ed incrementa il numero di siti attivi per l'ossidazione dell' H_2 .

Il problema come si vede è aperto in quanto se il meccanismo di promozione riesce a dare una spiegazione abbastanza semplice al fenomeno della tolleranza al CO, allo stesso tempo non considera che tale meccanismo non può agire al potenziale di lavoro anodico di una PEFC.

La realizzazione di un elettrocatalizzatore efficiente, cioè che conservi sia un'elevata attività catalitica per la HOR sia una buona tolleranza al CO, è legata alla comprensione dei meccanismi reattivi presenti. Allo stato attuale, si osserva come il miglior elettrocatalizzatore alternativo realizzato, $\text{Pt}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}$, mostri una diminuzione dell'attività catalitica riguardo alla reazione di ossidazione dell'idrogeno (HOR) del 25% in condizioni di lavoro. Per questa ragione catalizzatori alternativi alla lega Pt-Ru a base di leghe bimetalliche Pt-Mo sono oggetto di recenti studi [11]. Da questa esigenza si sviluppa il presente lavoro focalizzato sullo studio del meccanismo di ossidazione dell' H_2 e di tolleranza al CO di elettrocatalizzatori Pt/C, Ru/C, Pt-Ru/C e Pt-Mo/C. Sono stati analizzati il ruolo del rutenio e del molibdeno, e della loro composizione nella lega, sul meccanismo di ossidazione dell' H_2 in assenza ed in presenza di CO. Inoltre è stata studiata l'influenza della presenza di specie ossigenate e dello stato di ossidazione dei metalli sempre in relazione all'ossidazione dell' H_2 in presenza ed in assenza di CO.

2. - Parte Sperimentale

2.1 - Preparazione degli elettrodi

Sono stati utilizzati catalizzatori commerciali E-TEK Inc., Pt, Ru e Pt/Ru (3/1, 1/1, 1/3 rapporto atomico) al 20%_p di metallo su carbon black (Vulcan XC72) e Pt-Ru 1:1, Pt-Mo (3:1, 4:1, 5:1) al 30%_p di metallo sempre su carbon black (Vulcan XC72).

Sono stati preparati elettrodi a tre strati (substrato/strato diffusivo/strato catalitico) la cui composizione è riassunta nella tabella 1. Il carico di platino in tutti gli elettrodi è stato

mantenuto costante, tranne ovviamente nell'elettrodo di rutenio puro. La tecnica di preparazione mediante deposizione per spray è ampiamente trattata in altri lavori [12,13,14].

2.2 - Misure elettrochimiche

Le misure elettrochimiche sono state eseguite in una cella elettrochimica a tre elettrodi convenzionale in H_2SO_4 1 M a 25°C . L'elettrodo a diffusione gassosa è stato montato su un supporto di Teflon provvisto di un anello di platino come portacorrente e di un sistema per l'alimentazione gassosa. L'area geometrica dell'elettrodo esposta al contatto dell'elettrolita era di 1 cm^2 . Il contro elettrodo era costituito da un elettrodo di platino piano di elevata superficie. L'elettrodo di riferimento era invece un Hg/HgSO_4 posto in prossimità dell'elettrodo di lavoro mediante un capillare di Luggin. I valori di potenziale riportati si riferiscono all'elettrodo normale ad idrogeno (NHE). La cella elettrochimica è stata collegata ad un potentiostato/galvanostato Solartron 1287 e ad un analizzatore di risposta in frequenza (FRA) Solartron 1260, entrambi i sistemi sono stati interfacciati attraverso una scheda GPIB ad un personal computer. Le misure di spettroscopia impedenza elettrochimica (SIE) sono state condotte in Ar, H_2 , $\text{H}_2 + 100\text{ ppm CO}$ e CO in un intervallo di frequenze $20\text{ kHz} \div 0.05\text{ Hz}$ al potenziale di circuito aperto (OCP). L'ampiezza del segnale ac è stata mantenuta sempre al valore di 10 mV_{pp} .

Le polarizzazioni galvanostatiche sono state condotte utilizzando la stessa configurazione di cella delle misure SIE in un intervallo di corrente $0 \div 0.5\text{ A cm}^{-2}$.

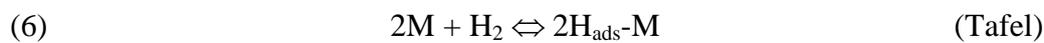
Le voltammetrie cicliche sono state eseguite utilizzando la seguente procedura. La cella è stata degassata con argon per 10 minuti. Successivamente sono state eseguite 10 voltammetrie cicliche consecutive (10 mV s^{-1}) in un intervallo di potenziale $1000 \div 25\text{ mV}$, in modo da ottenere una superficie pulita e riproducibile. CO puro è stato fatto gorgogliare nell'elettrolita per 5 minuti e successivamente è stato adsorbito sull'elettrodo imponendo un potenziale di 25 mV per 3 min. L'elettrolita è stato poi degassato per 5 minuti con argon mantenendo il potenziale elettrodo a 25 mV per eliminare il CO adsorbito reversibilmente sulla superficie. Successivamente è stata eseguita una scansione anodica da 400 a 1000 mV (20 mV sec^{-1}) per elettrossidare il CO adsorbito irreversibilmente. Infine è stata registrata una voltammetria ciclica nell'intervallo $1000 \div 25\text{ mV}$ in modo tale da verificare la completa ossidazione del CO.

3. - Risultati

3.1 - Effetto del gas di alimentazione

Attraverso la spettroscopia di impedenza, e' stato esaminato l'effetto dell'impiego di gas di alimentazione diversi su un elettrodo Pt/C al potenziale a circuito aperto (OCP).

Nella fig. 1 viene mostrato il diagramma di Nyquist di un elettrodo Pt/C alimentato con argon e con idrogeno puro in condizioni potenziostatiche ad OCP. In argon l'elettrodo si comporta come un elettrodo bloccato caratterizzato da una elevata impedenza, mentre in H₂ i dati di impedenza mostrano la presenza di un semicerchio che può essere attribuito alla reazione di ossidazione dell'idrogeno (HOR) sui siti catalitici; tale reazione segue il meccanismo di Tafel-Volmer:



3.2 - Effetto del carico di rutenio e di molibdeno sulla HOR

In fig. 2 sono mostrati i dati di impedenza per gli elettrodi con un carico di platino costante e differenti carichi di rutenio sempre ad OCP ed in H₂ puro. Il diametro dei semicerchi rappresenta la resistenza di polarizzazione R_p, che è la somma dei possibili contributi diversi; trasferimento di carica, diffusione e adsorbimento. Gli elettrodi Pt-Ru mostrano un incremento della resistenza di polarizzazione dovuto ad uno o più contributi tra quelli suddetti. La R_p aumenta seguendo l'andamento: Pt < Pt-Ru << Ru. Tra i diversi catalizzatori Pt-Ru, l'andamento della R_p è: Pt_{0.50}Ru_{0.50} < Pt_{0.25}Ru_{0.75} < Pt_{0.75}Ru_{0.25}. Si osserva che l'elettrodo Pt-Ru con un rapporto atomico Pt/Ru=1 ha un valore minimo di resistenza di polarizzazione. La resistenza di polarizzazione del catalizzatore Pt/C è 10÷20 volte inferiore di quella delle leghe Pt-Ru/C mentre la R_p di Ru/C è 20÷30 volte maggiore di quella delle leghe Pt-Ru/C e 350 volte più elevata di quella del Pt. Il comportamento del catalizzatore Pt-Ru è molto diverso rispetto a quello di entrambi i sistemi Pt/C e Ru/C.

Tutti i dati di impedenza sono stati elaborati utilizzando il programma di Boukamp [15], che adoperava un metodo di calcolo dei minimi quadrati non lineare (CNLS), per individuare i parametri corrispondenti ad un modello di circuito equivalente ipotizzato. Sono stati analizzati molti circuiti equivalenti, per individuare tre modelli fondamentali. Le fig.3, 4, e 5 mostrano i tre circuiti equivalenti adoperati per i diversi elettrodi, i dati sperimentali e le corrispondenti curve di regressione ottenute utilizzando i modelli circuitali proposti. I modelli si sono mostrati in buon accordo con i dati sperimentali, ed hanno permesso una stima

quantitativa dei diversi fenomeni che agiscono sui diversi catalizzatori. Il migliore circuito equivalente per il Pt/C (fig. 3) è stato il circuito di Randles, che descrive la risposta di un processo di trasferimento di carica ad uno stadio con diffusione del reagente e/o del prodotto all'interfaccia; questo modello include una resistenza ohmica R_{Ω} , una resistenza al trasferimento di carica R_{ct} , una capacità di doppio strato C_{dl} ed un elemento diffusivo di Warburg W (diffusione in strato semi-infinito).

Attraverso gli elementi circuitali, sono stati calcolati diversi parametri, in modo tale da verificare il senso fisico degli elementi scelti e la bontà delle procedure di deconvoluzione. Ad esempio la densità di corrente di scambio i_o per Pt/C ottenuta dalla R_{ct} è stata $10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$, in accordo con i dati presenti in letteratura, e la superficie elettrochimica attiva (EAS) calcolata dalla C_{dl} è risultata $83 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ in accordo con i dati ottenuti attraverso misure TEM (tab.2). Attraverso l'elemento di Warburg è stato stimato il prodotto $(D^{1/2}C)$ ($4.7 \cdot 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ sec}^{-0.5}$), in cui D e C sono rispettivamente, il coefficiente di diffusione e la concentrazione di H_2 . Lo stesso parametro $(D^{1/2}C)$, calcolato attraverso l'impiego di dati presenti in letteratura [16] per l'idrogeno in acido solforico 1N a 25°C è $4.4 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ sec}^{-0.5}$.

Il modello circuitale ottenuto per il catalizzatore Ru/C (fig. 4) è risultato molto simile a quello di Pt/C ma senza la presenza dell'elemento di Warburg. La densità di corrente di scambio i_o era 100 volte inferiore a quella del Pt/C ($9 \cdot 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$) indicando una HOR lenta. Conclusioni analoghe sono state riportate da Gasteiger et al. [8] attraverso l'impiego di una tecnica RDE. Anche per il sistema Ru/C, la EAS ottenuta attraverso la capacità del doppio strato ($161 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) era in buon accordo con i dati TEM.

Il circuito equivalente utilizzato per la regressione non lineare degli elettrodi Pt-Ru/C (fig. 5) è caratteristico di una reazione elettrochimica in cui sono presenti una o più specie intermedie adsorbite. Il modello include gli stessi elementi dell'elettrodo Ru/C (R_{Ω} , R_{ct} e C_{dl}) e due nuovi elementi, pseudocapacità di adsorbimento C_{ps} e resistenza di adsorbimento R_{ads} . Questi ultimi due termini contengono rispettivamente, il contributo della concentrazione superficiale (grado di copertura) degli intermedi adsorbiti e della velocità di adsorbimento/desorbimento. I risultati della regressione sono mostrati in tab. 3.

La densità di corrente di scambio (i_o da R_{ct}) per tutti i catalizzatori Pt-Ru/C era la stessa dell'elettrodo Pt/C ($10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$).

Considerando la resistenza di polarizzazione R_p come la somma dei contributi dovuti al trasferimento di carica ed alla resistenza di adsorbimento, la variazione della R_p è stata totalmente imputata alla variazione della R_{ads} . Come riportato da Conway et al. [17], una

resistenza di adsorbimento è solitamente 10÷100 volte maggiore della capacità del doppio strato. Il valore della C_{ps} ottenuto attraverso i dati EIS era 10÷20 volte superiore a quello della capacità del doppio strato. Utilizzando parametri capacitivi e reattivi ottenuti attraverso l'analisi degli spettri di impedenza, è stato possibile ottenere l'ordine di grandezza delle costanti di tempo RC caratteristiche dei diversi processi elettrochimici. Considerando i termini dei modelli circuitali, sono state individuate due costanti di tempo, relative a due diversi processi: trasferimento di carica $R_{ct}C_{dl}$ e adsorbimento $R_{ads}C_{ps}$. Tutti gli elettrodi hanno mostrato una costante di tempo $R_{ct}C_{dl}$ relativa ad un processo reattivo nella zona ad alta frequenza. Invece soltanto gli elettrodi Pt-Ru/C hanno mostrato una seconda costante di tempo $R_{ads}C_{ps}$ riferibile ad un processo di adsorbimento nella zona a bassa frequenza. L'ordine di grandezza per la costante di tempo RC reattiva era 1200 volte maggiore di quella relativa all'adsorbimento. Abbiamo attribuito questo secondo fenomeno osservato solo sugli elettrodi Pt-Ru/C collegato alla presenza di atomi di rutenio e che probabilmente coinvolge la presenza di specie ossigenate (H_2O , OH^-) adsorbite sui siti di rutenio, come anche è stato riportato da diversi autori [3,5]. La Fig.7 mostra la C_{ps} e la R_{ads} per tutti gli elettrodi Pt-Ru. Il valore minimo di R_{ads} e massimo di C_{ps} è stato ottenuto per l'elettrodo Pt-Ru con rapporto atomico Pt/Ru=1.

Misure di impedenza su elettrodi Pt-Mo/C e curve galvanostatiche hanno evidenziato un comportamento elettrochimico simile a quello riscontrato per sistemi Pt-Ru/C. In particolare prestazioni paragonabili al sistema Pt-Ru 1:1 sono state ottenute per l'elettrodo Pt-Mo/C 5:1. Tuttavia anche questi sistemi hanno mostrato una ridotta attività catalitica nei confronti della HOR rispetto al classico Pt/C come risulta chiaro dalle curve galvanostatiche riportate in fig. 6. La fig. 7 mostra i diagrammi di Nyquist in H_2 puro ad OCP su un elettrodo Pt-Ru/C 1:1 dopo aver sottoposto l'elettrodo stesso ad un flusso di aria (50 mL min^{-1}) per tempi successivi diversi. Appare molto evidente una riduzione della R_{ads} relativa alla HOR legata ad un probabile incremento della velocità dello stadio lento. Questo esperimento mostra come la HOR stessa sia fortemente influenzata dallo stato di ossidazione dell'elettrodo. Esperimenti simili, condotti su elettrodi Pt-Mo/C, hanno evidenziato anche per questi sistemi una dipendenza dallo stato di ossidazione.

3.3 - Effetto della presenza di CO sulla reazione di ossidazione del idrogeno.

La resistenza di polarizzazione in funzione del tempo per tutti i catalizzatori Pt/C, Ru/C e Pt-Ru/C in $H_2 + 100 \text{ ppm CO}$ ad OCP è mostrata in fig.8. Ad una prima analisi appare

chiaro che Pt/C e Ru/C hanno valori di R_p di un ordine di grandezza superiori rispetto alle leghe Pt-Ru/C. La R_p di Pt/C aumenta di 800 volte in soli 180 minuti, mostrando che l'adsorbimento del CO è un processo molto rapido, mentre la R_p di Ru/C mantiene un valore costante. Al contrario, la R_p degli elettrodi Pt-Ru/C cresce per tutti i campioni, 2÷3 volte il valore iniziale, mostrando una buona tolleranza delle leghe Pt-Ru all'avvelenamento del CO, secondo l'ordine $Pt_{0.50}Ru_{0.50} > Pt_{0.25}Ru_{0.75} > Pt_{0.75}Ru_{0.25}$.

L'elettrodo con rapporto atomico Pt/Ru=1 ha mostrato le migliori prestazioni. Per quanto riguarda il comportamento degli elettrodi Pt-Mo/C, esperimenti simili condotti in flusso di $H_2 + 100$ ppm CO hanno mostrato una tolleranza paragonabile a quella dei sistemi Pt-Ru ed in particolare il migliore elettrocatalizzatore è risultato Pt-Mo 5:1. Si osserva che per tutti gli elettrodi, l'andamento osservato per la R_p dei diversi elettrodi di Pt-Ru/C in presenza di CO, è stato lo stesso di osservato in H_2 puro.

3.4 - Effetto del potenziale sull'ossidazione del CO

La fig. 9 mostra la ridissoluzione voltammetrica del CO ottenuta per l'elettrodo Pt/C è la seguente voltammetria ciclica. I dati mostrano un picco relativo all'ossidazione del CO adsorbito sui siti catalitici a 0.83 V vs. NHE. Lo stesso esperimento condotto su tutti gli elettrodi Pt-Ru/C ha mostrato la presenza di tale picco caratteristico in un intervallo di potenziale 0.67÷0.83 V. L'incremento del contenuto di rutenio nello strato catalitico produce uno spostamento del picco di ossidazione del CO a potenziali inferiori (fig.10). Lo stesso risultato è stato evidenziato attraverso misure di impedenza realizzate in CO puro a diversi potenziali nell'intervallo 500÷900 mV. Per quanto riguarda i sistemi Pt-Mo/C è stato riscontrato da altri autori [11] che il potenziale di ossidazione di CO è inferiore a 0.1 V. Il problema degli elettrodi Pt-Mo/C è tuttavia che anche a potenziali così bassi e nelle condizioni di pH cui sono sottoposti, esiste la possibilità di una reazione di ossidazione del Mo (0) a Mo (III) ed eventuale dissoluzione e perdita di prestazioni.

4. - Considerazioni conclusive

4.1 - Comportamento in H_2 puro

L'esame dello spettro di impedenza del sistema Pt/C e le regressioni evidenziano che ad alte frequenze appare la presenza di un fenomeno reattivo. Dalla resistenza di polarizzazione caratteristica della reazione elettrochimica associata (ossidazione dell'idrogeno), ipotizzando che questo parametro individui la resistenza al trasferimento di

carica, è possibile calcolare attraverso l'approssimazione a basso campo di Butler-Volmer la densità di corrente di scambio; il valore ottenuto è in ottimo accordo con il valore riportato in letteratura e ciò consente di associare il parametro ottenuto alla resistenza al trasferimento di carica. A basse frequenze appare la presenza di un secondo fenomeno la cui interpretazione potrebbe essere legata a processi di diffusione e/o di adsorbimento.

La resistenza di polarizzazione di Ru/C è molto elevata, e tale fenomeno è da attribuire essenzialmente alla scarsa attività catalitica per l'ossidazione di H₂. Infatti la densità di corrente di scambio è 100 volte inferiore a quello del sistema Pt/C.

Il sistema Ru/C è caratterizzato da un unico processo totalmente controllato dal trasferimento di carica e peraltro molto lento rispetto al sistema Pt/C.

La presenza di rutenio e di molibdeno in elettrodi contenenti platino non migliora per nulla il sistema per quanto riguarda l'attività catalitica nei confronti della reazione di ossidazione dell'idrogeno tuttavia induce un diverso meccanismo ossidativo, assente sia nel caso di elettrodi contenenti platino, che di quelli contenenti soltanto rutenio. Tale processo ha un tempo di rilassamento 1200 volte superiore a quello presente nel sistema Pt/C. Il tipo di circuito equivalente associato agli spettri di impedenza e l'analisi dei valori di capacità, attribuiscono tale stadio alla presenza di specie intermedie (H₂O, OH⁻) nella reazione di ossidazione dell'idrogeno adsorbite sulla superficie. L'influenza di specie ossigenate sulla HOR individuabile attraverso il R_{ads} è stata confermata attraverso misure di impedenza successive a semplici trattamenti ossidativi.

Gli adsorbimenti di specie ossigenate appaiono sul sistema Pt/C in maniera ridottissima e per tale motivo l'elettrodo Pt/C ha un'impedenza minore dei sistemi contenenti rutenio e molibdeno. Esiste un valore ottimale del rapporto Pt/Ru (cioè 1/1) che rende minima l'impedenza associata alla presenza degli intermedi adsorbiti sulla superficie. Il rapporto ottimale per Pt-Mo/C è invece 5:1 ma le prestazioni sono paragonabili a quelle del sistema Pt-Ru/C 1:1.

La ragione per cui la presenza di rutenio o molibdeno introduce uno stadio non osservabile nel sistema Pt/C risiede nella maggiore capacità ossofilica di questi metalli di legare fortemente le molecole di acqua. Infatti gli intermedi di reazione H₂O_{ads} ed OH_{ads}⁻ sono fortemente legati su atomi di rutenio o di molibdeno adiacenti a siti di platino e questo comporta l'introduzione di uno stadio lento, della reazione elettrochimica di trasferimento di carica, rappresentato dall'adsorbimento desorbimento di H₂O/OH⁻ sui siti di Ru.

Riassumendo, possiamo affermare che nel caso di leghe Pt-Ru la reazione di

trasferimento di carica è influenzata dall'adsorbimento di specie ossigenate la cui concentrazione cresce al crescere del contenuto di rutenio stesso (effetto positivo) (fig.11). D'altra parte l'adsorbimento dell'idrogeno è legato alla presenza di siti Pt-Pt adiacenti che invece diminuiscono al crescere del contenuto di rutenio. Dunque si evidenzia come la situazione ottimale di compromesso tra i due effetti sia quella in cui ogni atomo di platino è adiacente ad uno di rutenio. Il rapporto atomico 1/1 tra siti di Pt e siti di Ru è quello che sembra garantire questa condizione. Un incremento o una diminuzione del contenuto di rutenio rende probabilmente difficoltosa l'attuazione di un meccanismo assistito come quello illustrato nella fig.12. Per quanto riguarda invece le leghe Pt-Mo, sono necessari ulteriori studi sono necessari per chiarire il meccanismo di tolleranza al CO. Appare plausibile che in questo tipo di elettrodo vi sia una forte influenza dello stato di ossidazione, ovvero che le specie ossigenate presenti non siano semplicemente adsorbite, ma vi sia formazione di ossidi o idrossidi. Nell'ipotesi ad esempio di uno stato di ossidazione Mo (III), dal diagramma di Pourbaix, si desume che un atomo di molibdeno può coordinare fino a tre ioni OH⁻ e questo introduce chiaramente delle differenze sostanziali con l'elettrocatalizzatore Pt-Ru.

4.2 - Comportamento in H₂+100 ppm CO

Il comportamento delle leghe riguardo l'ossidazione di H₂ in presenza di 100 ppm di CO, conserva lo stesso andamento che nel caso di idrogeno puro con lo stesso valore ottimale del contenuto di rutenio e di molibdeno. Possiamo quindi affermare che: a) la presenza di rutenio o molibdeno in qualsiasi rapporto atomico produce un effetto positivo nei confronti dell'avvelenamento del CO riducendone l'entità; b) la reazione di ossidazione dell'idrogeno continua ad essere favorita dagli stessi rapporti atomici platino/metalli riscontrati in H₂ puro (Pt/Ru=1; Pt/Mo=5).

Per quanto riguarda il sistema Pt-Ru, questo comportamento lascia supporre che i due effetti contrapposti (incremento di [H₂O]_{ads} e diminuzione dei siti di Pt) individuati dall'analisi degli spettri di impedenza in H₂ puro, continuano ad agire. Il meccanismo ossidativo della HOR per il sistema Pt-Mo/C è invece molto probabilmente influenzato dallo stato di ossidazione del metallo anche in presenza di CO.

La buona tolleranza delle leghe Pt-Ru, ad un potenziale (OCP) che sicuramente è ben al di sotto di quello a cui si innesca l'ossidazione del CO, suggerisce l'esistenza di un meccanismo intrinseco che non implica alcuna ossidazione della CO. Dati di letteratura confermano l'assenza di CO₂ come naturale prodotto dell'ossidazione della CO al di sotto dei

300 mV vs. NHE. Il sistema Pt-Mo/C invece presenta, molto probabilmente, un doppio meccanismo sia intrinseco che di promozione, in quanto già al potenziale di equilibrio è possibile la formazione di stati ossidati tuttavia sono necessari ulteriori studi per confermare questa assunzione.

Una nostra ipotesi utile a spiegare in che modo possano cambiare le proprietà di chemisorbimento del platino in presenza del rutenio o comunque di un secondo metallo ipoelettronico, si basa sul meccanismo di donazione/retrodonazione elettronica che agisce nel legame Pt-CO. L'adsorbimento del CO sul platino è stabilizzato da due effetti simultanei: trasferimento elettronico (donazione) dall'orbitale molecolare completo 5σ del CO alla banda $d\sigma$ vuota del platino; retrodonazione di elettroni dal $d\pi$ del metallo all'orbitale antilegante vuoto $2\pi^*$ del CO. L'effetto della formazione del legame di tipo σ fortifica il legame di tipo π e viceversa (fig.13).

Nelle leghe Pt-Metallo, avviene una modifica della densità degli stati elettronici occupati, con uno spostamento del livello di Fermi rispetto all'energia degli orbitali molecolari del CO. In questa situazione il meccanismo sinergico di interazione del legame chimico Pt-CO, perde il suo effetto stabilizzante. Metalli ipoelettronici come Ru e Mo producono un effetto di spostamento e redistribuzione della carica (fig. 14) che influenza in modo decisivo i meccanismi di adsorbimento del CO.

Tabella 1 - Composizione dello strato catalitico negli elettrodi utilizzati (M=Ru o Mo).

Catalizzatore (20% _p)	Platino (mg _{Pt} cm ⁻²)	Rutenio (mg _{Ru} cm ⁻²)	Carbone (mg _C cm ⁻²)	Pt+Ru+C (mg _{cat} cm ⁻²)	Nafion [®] (mg cm ⁻²)
Pt/C	0.51	0	2.04	2.55	1.55
Pt-Ru(3:1)/C	0.49	0.085	2.30	2.88	1.76
Pt-Ru(1:1)/C	0.49	0.25	2.96	3.70	2.25
Pt-Ru(1:3)/C	0.49	0.77	5.04	6.30	3.84
Ru/C	0	0.26	1.04	1.04	0.80

Catalizzatore (30% _p)	Platino (mg _{Pt} cm ⁻²)	M (mg _{Ru} cm ⁻²)	Carbone (mg _C cm ⁻²)	Pt+M+C (mg _{cat} cm ⁻²)	Nafion [®] (mg cm ⁻²)
Pt-Ru(1:1)/C	0.54	0.28	1.9	2.72	0.91
Pt-Mo(3:1)/C	0.45	0.075	1.225	1.75	0.58
Pt-Mo(4:1)/C	0.54	0.060	1.41	2.01	0.68
Pt-Mo(5:1)/C	0.52	0.050	1.34	1.91	0.65

Tabella 2 – Dimensione media delle particelle (d_m) ed area attiva (A_s) di diversi catalizzatori da misure TEM.

Catalizzatore	d_m (nm)	A_s (m ² g ⁻¹)
Pt/C	2.6	107*
Pt-Ru(3:1)/C	1.9	147*
Pt-Ru(1:1)/C	2.1	133*
Pt-Ru(1:3)/C	2.0	133*
Ru/C	2.1	174

*Calcolata utilizzando la densità del Pt

Tabella 3 – Risultato della regressione ottenuta utilizzando i circuiti equivalenti di fig.6, per la HOR su elettrocatalizzatori Pt-Ru.

Catalizzatore	C_{dl} (μ F cm ⁻²)	R_{ct} (mohm cm ⁻²)	C_{ps} (μ F cm ⁻²)	R_{ads} (mohm cm ⁻²)
Pt-Ru 3:1	65±16	19±5	562±15	363±6
Pt-Ru 1:1	65±16	19±5	1400±46	170±3
Pt-Ru 1:3	65±16	19±5	1040±39	213±4

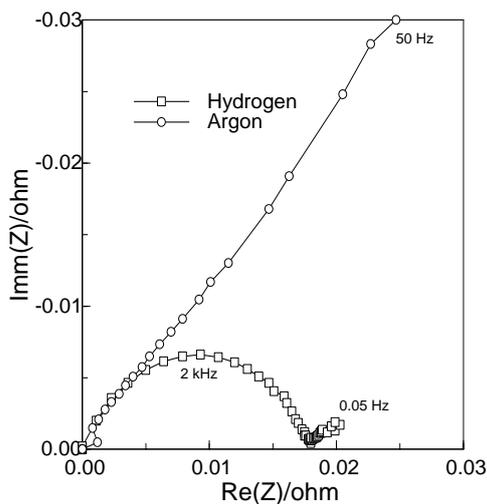


Fig.1 - Diagramma di Nyquist di un elettrodo Pt/C in Ar ed in H₂ a 25 °C ed OCP in H₂SO₄ 1M.

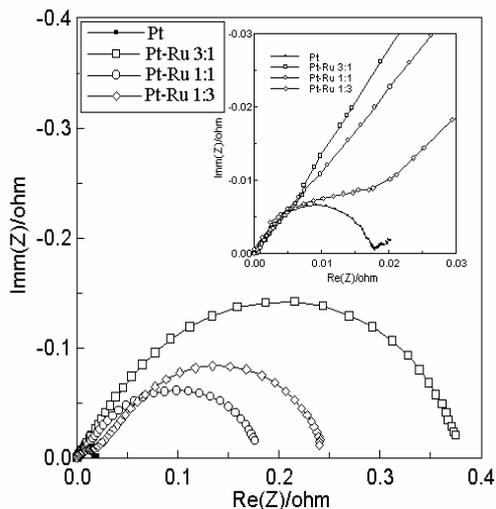


Fig.2 - Diagramma di Nyquist di Pt/C e Pt-Ru/C in H₂ a 25 °C ed OCP in H₂SO₄ 1M.

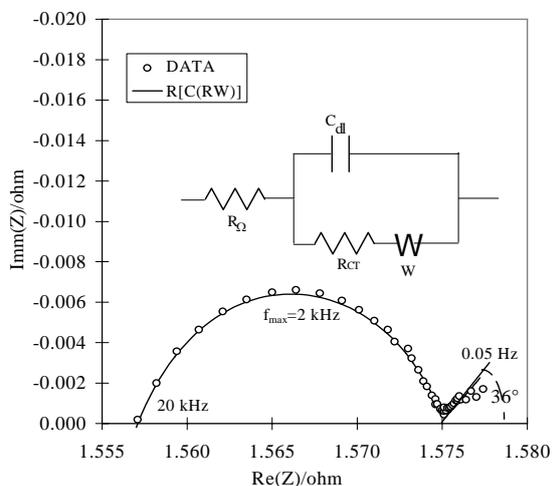


Fig.3 - Diagramma di Nyquist Pt/C in H₂ a 25 °C ed OCP in H₂SO₄ 1M.

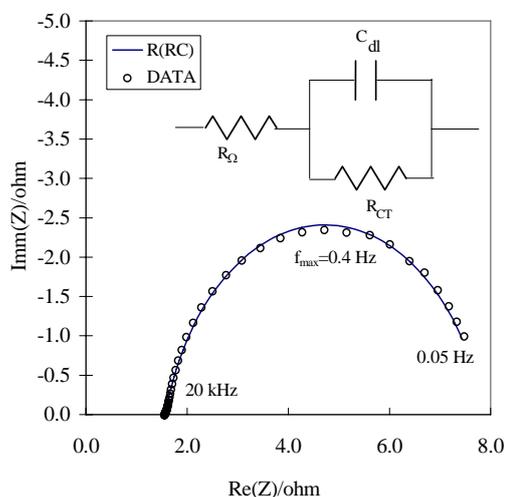


Fig.4 - Diagramma di Nyquist di Ru/C in H₂ a 25 °C ed OCP in H₂SO₄ 1M.

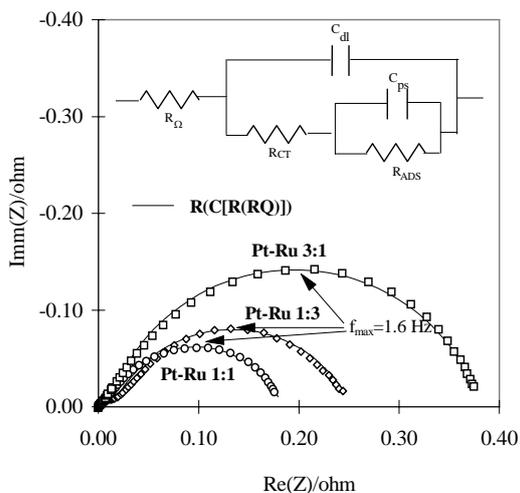


Fig.5 - Diagramma di Nyquist di Pt-Ru/C in H₂ a 25 °C ed OCP in H₂SO₄ 1M..

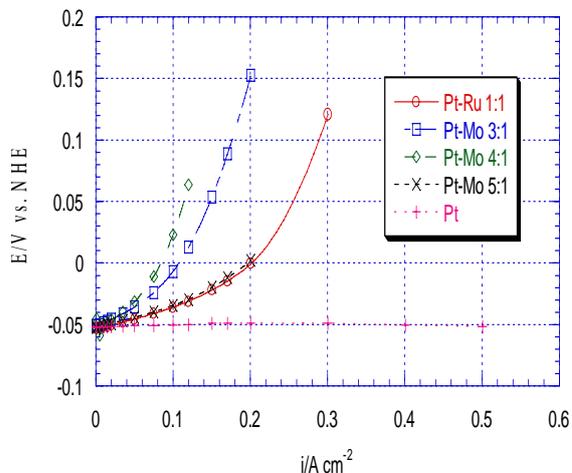


Fig.6 - Curve galvanostatiche corrette dalla caduta ohmica di Pt/C, Pt-Ru/C, Pt-Mo/C in H₂SO₄ 1M a 25 °C ed in flusso di H₂.

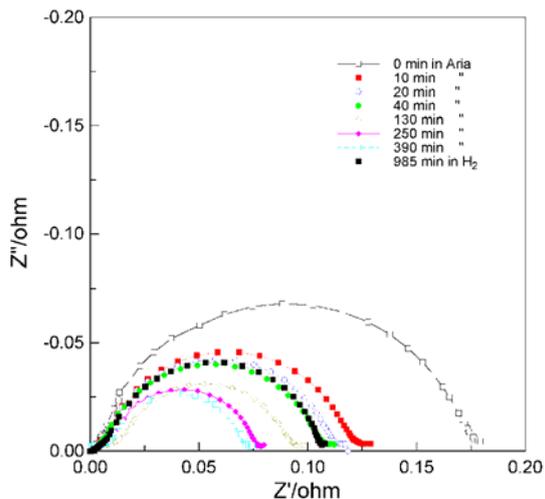


Fig.7 – Diagramma di Nyquist di Pt-Ru/C 1:1 a 25 °C in H₂ ed OCP dopo trattamento di ossidazione in flusso di aria per tempi diversi.

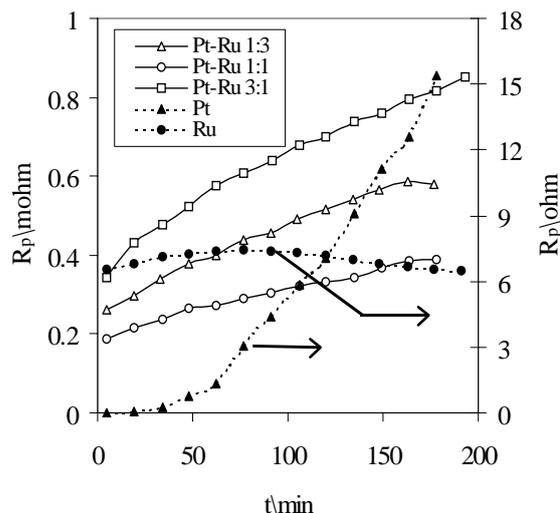


Fig.8 - R_p vs. tempo di Pt/C, Ru/C, Pt-Ru/C in H₂ +100 ppm CO a 25 °C ed OCP in H₂SO₄ 1M.

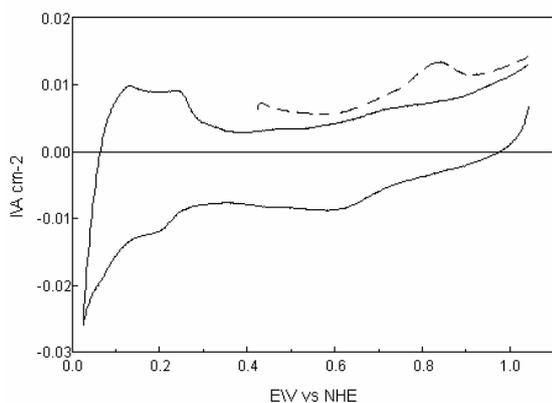


Fig.9 – Voltammetria ciclica su Pt/C in Ar (—) e curva di stripping del CO adsorbito (---) a 25 °C in H₂SO₄ 1M.

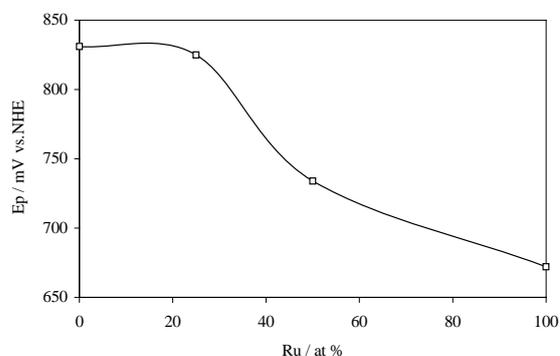


Fig.10 – Influenza del contenuto di rutenio nelle leghe Pt-Ru sul potenziale di ossidazione del CO.

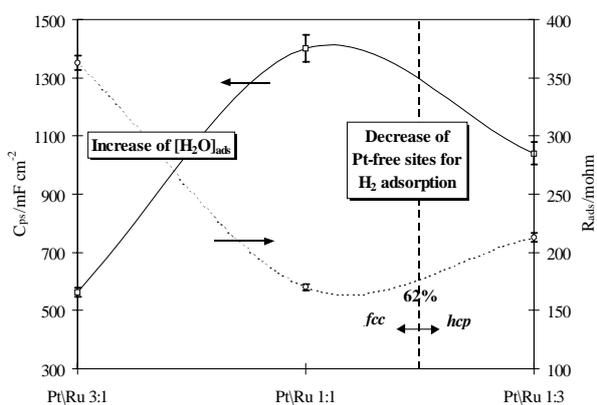


Fig.11 – Pseudocapacità e resistenza di adsorbimento per elettrodi a diverso contenuto di Rutenio.

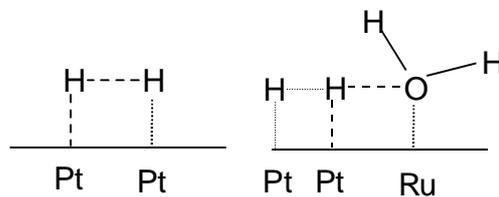


Fig.12 – Meccanismo di ossidazione dell'H₂ assistito dall'acqua legata ad atomi di rutenio adiacenti a siti Pt.

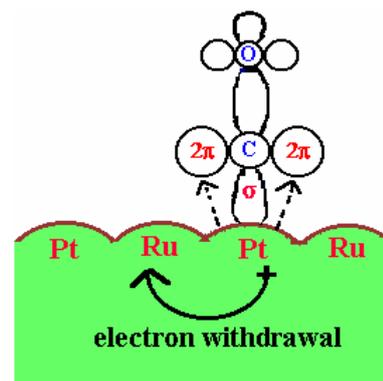
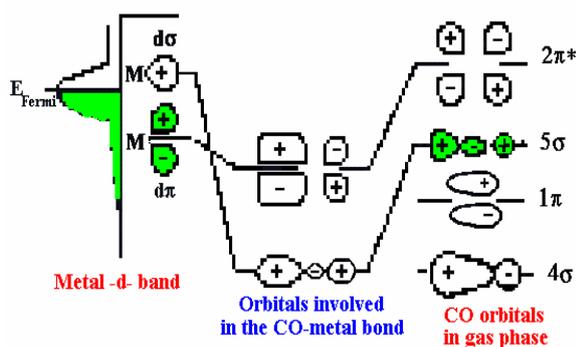


Fig.13 - Schema dell'interazione CO-Metallo nel meccanismo donazione-retrodonazione.

Fig.14 - Schema dello spostamento elettronico nel caso di leghe Pt-Ru.

Bibliografia

1. *Proceedings of workshop on The Electrocatalysis of Fuel Cell Reactions*, New York, USA, 15-16 May 1978, 169
2. S. Gottesfeld, J. Pafford, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 2651
3. H.F. Oetjen, V.M. Schmidt, U. Stimming, F. Trila, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 3838
4. A. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross, E.J. Cairns, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 617
5. A. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 16757
6. *Atti del 49th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry*, 13-18 September 1998, Kitakyushu, Japan
7. D. P. Wilkinson, D. Thompsett, *Proceedings of the II International Symposium on new Materials for Fuel Cell and Modern Battery System*, Montreal, Canada, 6-10 July 1997, 279
8. H. A. Gasteiger, N. M. Markovic, P. N. Ross Jr., E. J. Cairns, *J. Phys. Chem.*, 98, 1994, 617
9. V.M. Schmidt, R. Ianniello, H.F. Oetjen, H. Reger, in *Proton Conducting Membrane Fuel Cells I*, S. Gottesfeld, G. Halpert, A Landgrebe, Editors, PV95-23, p.1, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1995)
10. S. J. Cooper, A. G. Gunner, G. Hoogers, D. Thompsett, *Proceedings of the II International Symposium on new Materials for Fuel Cell and Modern Battery System*, Montreal, Canada, 6-10 July 1997, 286
11. S. Mukerjee, S. J. Lee, E. A. Ticianelli, J. McBreen, B. N. Grgur, N. M. Markovic, P. N. Ross, J. R. Giallombardo, E. S. De Castro, *Electrochemical And Solid-State Letters*, 1, 1998, 12
12. E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, L. Giorgi, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 3665
13. L. Giorgi, E. Antolini, A. Pozio, E. Passalacqua, *Electrochimica Acta*, 43 (1988) 3675
14. E. Antolini, L. Giorgi, A. Pozio, E. Passalacqua, *J. Power Sources*, 77 (1999) 136
15. B. Boukamp, Report CT88/265/128, 1988.
16. L. G. Austin, S. Almaula, *J. Electrochem. Society*, 114 (1967) 927