

# **PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALI ANODICI E CATODICI PER ELETTROLIZZATORI AD ELETTROLITA POLIMERICO**

A. CEMMI

ENEA - Unità Tecnica Tecnologie dei Materiali  
Laboratorio Tecnologie di Irraggiamento  
Centro Ricerche Casaccia, Roma

A. POZIO

ENEA - Unità Tecnica Fonti Rinnovabili  
Laboratorio Idrogeno, Celle a combustibile e Sistemi di accumulo dell'energia  
Centro Ricerche Casaccia, Roma

E. SERRA

ENEA - Unità Tecnica Tecnologie dei Materiali  
Laboratorio Chimica e Tecnologia dei Materiali  
Centro Ricerche Casaccia, Roma



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,  
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

# PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALI ANODICI E CATODICI PER ELETTROLIZZATORI AD ELETROLITA POLIMERICO

A. CEMMI

ENEA - Unità Tecnica Tecnologie dei Materiali  
Laboratorio Tecnologie di Irraggiamento  
Centro Ricerche Casaccia, Roma

A. POZIO

ENEA - Unità Tecnica Fonti Rinnovabili  
Laboratorio Idrogeno, Celle a combustibile e Sistemi di accumulo dell'energia  
Centro Ricerche Casaccia, Roma

E. SERRA

ENEA - Unità Tecnica Tecnologie dei Materiali  
Laboratorio Chimica e Tecnologia dei Materiali  
Centro Ricerche Casaccia, Roma

I Rapporti tecnici sono scaricabili in formato pdf dal sito web ENEA alla pagina  
[http://www.enea.it/produzione\\_scientifica/edizioni\\_tipo/Rapporti\\_Tecnici.html](http://www.enea.it/produzione_scientifica/edizioni_tipo/Rapporti_Tecnici.html)

I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'Agenzia.

The technical and scientific contents of these reports express the opinion of the authors but not necessarily the opinion of ENEA.

# PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALI ANODICI E CATODICI PER ELETTROLIZZATORI AD ELETTROLITA POLIMERICO

A. CEMMI, A. POZIO, E. SERRA

## Riassunto

I risultati presentati in questo Rapporto Tecnico fanno riferimento all'attività di ricerca riguardante il processo di produzione di idrogeno mediante elettrolisi dell'acqua, in corso di svolgimento nei nostri laboratori già da qualche anno. Obiettivo principale del lavoro è stato lo sviluppo dei materiali utilizzati negli elettrolizzatori ad elettrolita polimerico (SPE). Per un completo ed approfondito studio dello stato dell'arte attuale e delle problematiche più significative riferite all'elettrolisi dell'acqua si rimanda ai rapporti tecnici in precedenza pubblicati (RT/2008/6/TER e RT/2008/7/TER).

In questa ultima parte del lavoro sono state messe a punto metodologie di preparazione alternative dei componenti elettrodici (sia anodici che catodici) impiegati negli SPE, con il duplice fine di ottenere risultati confrontabili con quelli dei materiali disponibili sul mercato e di mettere a punto processi semplici per la produzione di materiali poco costosi.

**Parole chiave:** Materiali elettrodici, elettrodeposizione, catalizzatori anodici a base di iridio.

## Abstract

*In this work, the most recent results on the preparation and characterization of electrodic materials involved in hydrogen production by water electrolysis have been presented.*

*A complete and thorough study of the state-of-the-art of the electrolytic process and of the different systems available in the world market have been presented in our previous technical reports (RT/2008/6/TER e RT/2008/7/TER).*

*In particular, the present work is focused on the preparation of anodic and cathodic components for solid polymer electrolyzers (SPE) carried out by alternative methods (usually cheaper than traditional ones). These systems have been fully characterized and compared with the commercially available materials.*

**Keywords:** *Electrode materials, electro-deposition, iridium-containing anodic catalyst.*



# INDICE

## 1. - INTRODUZIONE

## 2. – PARTE SPERIMENTALE

### 2.1 Assemblati membrana-elettrodi (MEA)

#### 2.1.1 Materiale catodico

##### 2.1.1.1 Elettrodeposizione

##### 2.1.1.2 Materiali catodici commerciali

#### 2.1.2 Materiale anodico

##### 2.1.2.1 Materiali anodici elettrodepositati (GED) ed ottenuti per impregnazione (dipping) su supporto carbonioso

##### 2.1.2.2 Anodi dimensionalmente stabili (DSA) su supporto di titanio

### 2.2 Caratterizzazioni

#### 2.2.1 Celle di misura

#### 2.2.2 Misure di spettroscopia di impedenza (EIS)

#### 2.2.3 Misure di elettrolisi

#### 2.2.4 Studio morfologico

#### 2.2.5. Determinazione della quantità di platino e analisi dei composti contenenti iridio

## 3. – RISULTATI E DISCUSSIONE

### 3.1 Cella da 1.76 cm<sup>2</sup>

#### 3.1.1 MEA

#### 3.1.2 Materiale catodico

##### 3.1.2.1 Elettrodeposizione GED e PED

##### 3.1.2.2 Efficienza di elettrodeposizione

##### 3.1.2.3 Effetto del Nafion ionomero

##### 3.1.2.4 Attivazione del substrato carbonioso (Carbon Cloth)

##### 3.1.2.5 Confronto tra Pt elettrodepositato mediante GED e campione commerciale LT120 (BASF)

- 3.1.2.6 Confronto tra i migliori materiali catodici preparati e materiali catodici commerciali
- 3.1.3 Materiale anodico
  - 3.1.3.1 Elettrodeposizione GED
  - 3.1.3.2 Prestazioni dei migliori assemblati membrana-elettrodi preparati e dei sistemi commerciali di riferimento
  - 3.1.3.3 Lamine di Ti
- 3.2 Cella da 5 cm<sup>2</sup>
  - 3.2.1 Feltri di Ti (Bekinit)
  - 3.2.2 Misure di impedenza (EIS) e di elettrolisi

#### 4. – CONCLUSIONI

#### BIBLIOGRAFIA

## 1. INTRODUZIONE

L'attività di ricerca riguardante la produzione di idrogeno mediante elettrolisi dell'acqua, in corso di svolgimento nei laboratori UTRINN-IFC (ENEA, Casaccia), è stata focalizzata principalmente sulla messa a punto e l'ottimizzazione di metodi di preparazione alternativi di materiali elettrodici per elettrolizzatori a polimero solido (SPE).

Poiché uno dei maggiori ostacoli ad un'ampia diffusione di tali sistemi è rappresentato dal costo elevato dei materiali impiegati, scopo finale dell'attività è consistito nella ricerca di metodi e materiali meno costosi di quelli tradizionalmente impiegati.

In tal senso, se da un lato ultimamente sono stati condotti tentativi per individuare un elettrolita polimerico alternativo al Nafion<sup>TM</sup> o per modificarne la struttura con l'aggiunta di particolari additivi (senza risultati molto soddisfacenti [1]) un approccio differente consiste nel tentativo di impiegare quantità di platino ridotte pur raggiungendo valori di densità di corrente comunque elevati ( $A\ cm^{-2}$ ) [2, 3].

Altri problemi sono rappresentati dall'ottimizzazione della preparativa e dalla riproducibilità dei materiali elettrodici ottenuti. Proprio tali aspetti sono stati affrontati nell'ambito di questa attività di ricerca: particolare attenzione è stata rivolta alla struttura, alle metodologie di preparazione degli elettrodi, all'interfaccia catalizzatore-elettrolita (in quanto, come è noto, lo strato catalitico a contatto con il polimero è soggetto a forti tensioni meccaniche che si verificano durante la formazione e lo svolgimento dei gas [4-6]) ed al confronto con sistemi disponibili attualmente sul mercato.

Si rimanda infine al precedente Rapporto Tecnico (RT/2008/7/TER) per la descrizione di un altro sistema elettrodico alternativo ampiamente studiato ed ottimizzato nei nostri laboratori, noto come "membrana catalizzata". Questa tipologia di materiale costituisce già da sola il "cuore" dell'elettrolizzatore polimerico in quanto consiste in una membrana elettrolitica (Nafion) ricoperta da ambo i lati da un deposito di catalizzatore (platino nanostutturato).

Infine, per una trattazione più generale della produzione di idrogeno mediante elettrolisi dell'acqua si fa riferimento al RT/2008/6/TER in cui viene riportata anche una ricca bibliografia riguardante la problematica affrontata.



## 2. PARTE SPERIMENTALE

In questa sezione vengono descritti gli Assemblati Membrana–Elettrodi (MEA). Per semplicità, la trattazione è stata suddivisa a seconda del materiale in esame:

- ♦ *materiali catodici;*
- ♦ *materiali anodici.*

Gli assemblati membrana-elettrodi, a differenza delle membrane catalizzate costituite in pratica da un unico elemento, sono un insieme di tre componenti separati e ben distinti (elettrolita, catodo e anodo) che vengono uniti a formare appunto il MEA.

Dopo una prima parte in cui viene descritto il metodo di preparazione, saranno presentate le tecniche di caratterizzazione e di misura.

### 2.1 Assemblati membrana-elettrodi (MEA)

Sono stati preparati assemblati membrana-elettrodi delle dimensioni di  $1.76 \text{ cm}^2$ .

Gli elettrodi e la membrana purificata ed umidificata si dispongono a formare un sandwich tra due lastre di acciaio. Il tutto viene quindi trasferito sotto una pressa idraulica a  $100^\circ\text{C}$  fornendo una leggera pressione (10 bar). Si aumenta la temperatura delle piastre  $130^\circ\text{C}$ , la pressione a 50 bar e si pressa il MEA per circa 3 minuti. Il complesso viene quindi estratto rapidamente e fatto raffreddare a temperatura ambiente tra due piatti di acciaio.

La membrana utilizzata in tutti i MEA (Fig.1) è una membrana polimerica di Nafion<sup>TM</sup> 115 (Dupont de Nemours), il cui processo di purificazione è stato precedentemente descritto. Di seguito saranno descritti i metodi di preparazione dei singoli elettrodi.

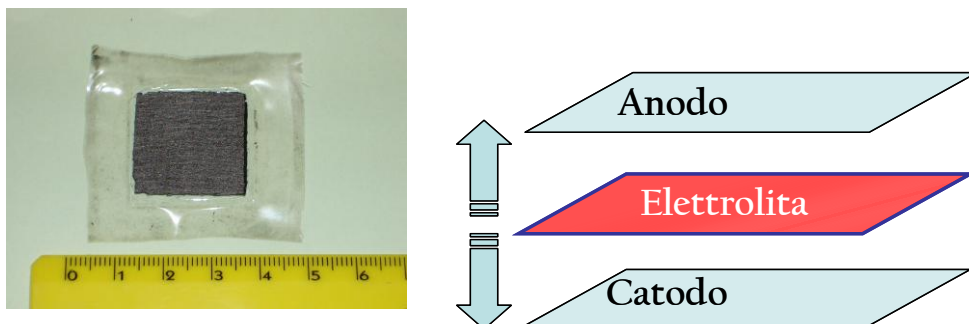


Fig.1: MEA con superficie attiva di  $5 \text{ cm}^2$  e sua rappresentazione schematica.

### **2.1.1 Materiale catodico**

Come materiale catodico è stato sempre utilizzato un elettrocatalizzatore di Pt. L'elettrodo è stato preparato sia depositando l'elettrocatalizzatore mediante metodi alternativi (elettrodeposizione, in modo da depositare quantità ridotte di catalizzatore) rispetto a quelli tradizionali sia depositando catalizzatori commerciali Pt/C di riferimento su supporti carboniosi.

#### **2.1.1.1 Elettrodeposizione**

Tradizionalmente, i catalizzatori a base di Pt supportato su supporti carboniosi ad elevato sviluppo superficiale, sono preparati mediante impregnazione o adsorbimento di un precursore o di una dispersione colloidale del platino (per es.  $H_2PtCl_6$  oppure complessi Pt-S) seguita da processi di riduzione chimica e da trattamenti in idrogeno ad alta temperatura. In tal modo però, poiché non si riesce a localizzare il Pt nei siti di reazione, una parte del catalizzatore risulta inattiva ai fini della reazione elettrochimica. E' quindi necessario depositare quantità di catalizzatore piuttosto elevate per ottenere buoni risultati durante il funzionamento in cella.

I processi di elettrodeposizione, che consistono nella riduzione del catalizzatore metallico a partire da una soluzione contenente un adatto precursore ad opera di un campo elettrico, invece, presentano notevoli vantaggi [7]:

- elevata purezza dei depositi;
- uniforme distribuzione del catalizzatore sul supporto;
- localizzazione del Pt nei siti di reazione (“interfaccia tripla”) con conseguente riduzione della quantità di Pt;
- produzione di particelle di platino di dimensioni ridotte e nanostrutturate (2-5 nm);
- semplicità nella preparativa: assenza di agenti riducenti e deflocculanti, assenza di trattamenti in idrogeno ad alta temperatura;
- possibilità e facilità di scale-up industriale.

Per preparare i catalizzatori sono state quindi impiegate tecniche di polarizzazione galvanostatica a singolo impulso (GED) e ad impulsi multipli (PED). La scelta di una polarizzazione galvanostatica anziché potenziostatica [8-14], è stata dettata da due considerazioni:

a) con la polarizzazione galvanostatica si controlla la velocità del processo elettrochimico e quindi, tramite la carica applicata, è più facile paragonare fra loro diverse deposizioni;

b) un processo industriale di elettrocristallizzazione può essere condotto solo a corrente costante, in quanto un controllo potenziostatico è praticamente impossibile per la difficoltà di controllo del potenziale su grandi superfici.

E' stato inoltre verificato che tecniche di scansione potenziodinamiche non sono applicabili per la realizzazione di depositi metallici nanostrutturati [15, 16].

Per l'elettrodeposizione è stata utilizzata una cella elettrochimica con configurazione a tre elettrodi (contro elettrodo: lamina di Pt; elettrodo di riferimento: Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SCE; elettrodo di lavoro: substrato carbonioso) riempita con una soluzione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M contenente acido esacloroplatinico H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in bassa concentrazione (5 mM), a 30°C (Fig.2).

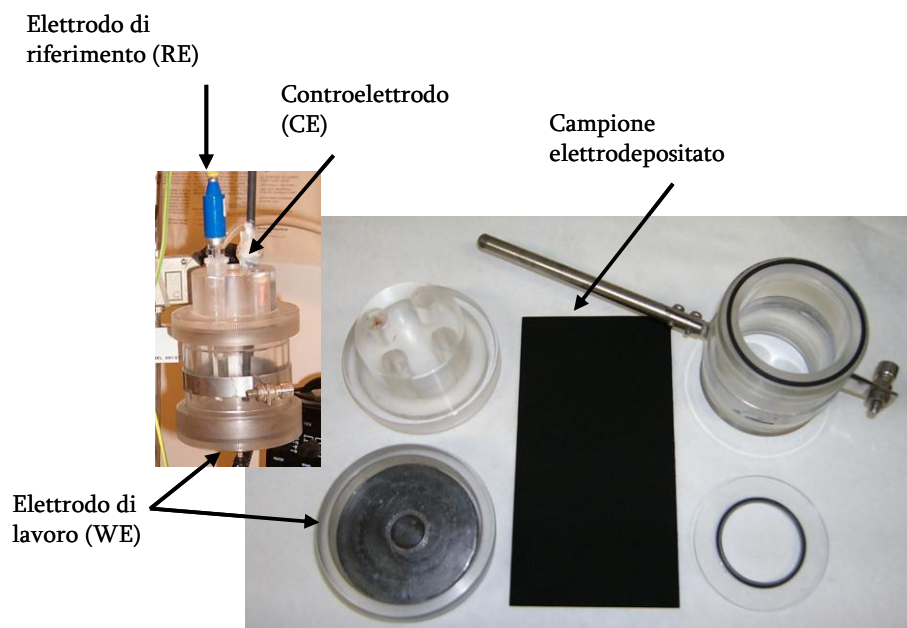


Fig.2: Apparato sperimentale per l'elettrodeposizione del Pt.

#### *Polarizzazione galvanostatica a singolo impulso (GED)*

Il profilo dell'impulso utilizzato è mostrato in Fig.3, in cui  $t_p$  indica il tempo totale di polarizzazione e  $i_p$  la densità di corrente applicata.

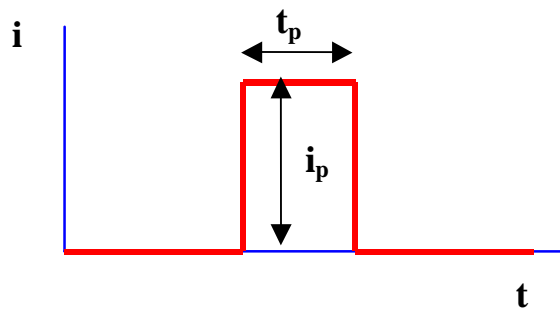


Fig.3: Profilo di corrente impiegato per la GED.

I parametri di elettrodeposizione influenzano molto le caratteristiche del deposito che si ottiene [17]: la densità di corrente  $i_p$  ha effetto sul processo di nucleazione (densità e distribuzione dei nuclei), il tempo di applicazione dell'impulso  $t_p$  sull'accrescimento e la morfologia superficiale delle nanoparticelle ed infine la quantità di Pt ( $L_{Pt}$ ) è legata al valore della carica di deposizione  $Q_{ED}$  (data dal prodotto  $i_p t_p$ ) tramite la legge di Faraday:

$$(1) \quad L_{Pt,calc}[mg_{Pt}cm^{-2}] = \frac{1000 \cdot Q_{ED}[Ccm^{-2}] \cdot 195}{n \cdot F_{[C]}}$$

dove 195 è la massa atomica del Pt,  $n$  rappresenta il numero di elettroni coinvolti nella deposizione (uguale a 4 usando l'acido esacloroplatinico  $H_2PtCl_6$  come precursore) ed  $F$  è la costante di Faraday (pari a 96485 C).

In Fig.4 è riportata una tipica curva di deposizione del Pt. Si possono individuare quattro zone corrispondenti a stadi differenti del processo di elettrocristallizzazione:

- A: adsorbimento del cloro-complesso del Pt sulla superficie dell'elettrodo con formazione di ad-ioni
- B: trasformazione degli ad-ioni in ad-atomi a seguito del trasferimento di carica e formazione dei nuclei critici
- C: crescita dei nuclei per formare i cluster di Pt
- D: formazione di macro-cluster di Pt che tendono a ricoprire la superficie dell'elettrodo

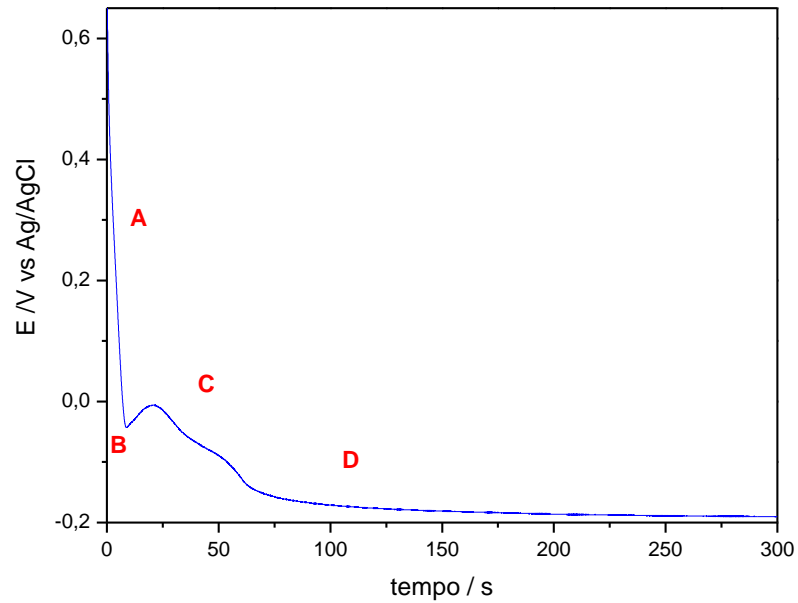


Fig.4: Tipica curva di deposizione galvanostatica a singolo impulso in  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  5 mM +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M

*Polarizzazione galvanostatica ad impulsi multipli (PED)*

Una seconda serie di elettrodeposizioni è stata effettuata utilizzando una polarizzazione galvanostatica ad impulsi multipli, secondo il profilo mostrato in Fig.5.

La corrente e la carica media applicate possono essere calcolate con le seguenti formule:

$$(2) \quad Q_{m,ED} = i_p \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} t_{tot}$$

$$(3) \quad i_{m,ED} = i_p \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}}$$

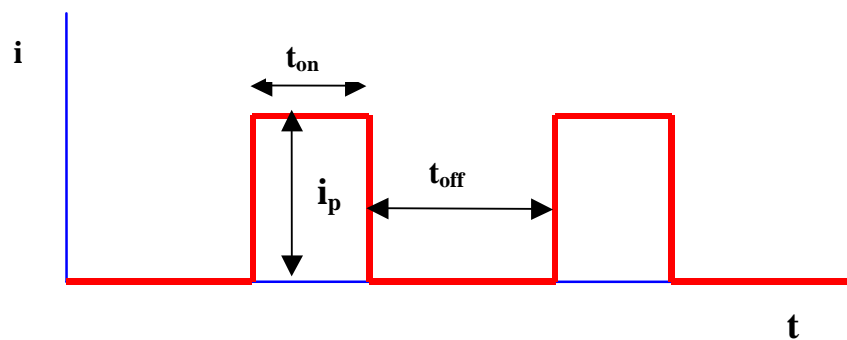


Fig.5: Forma d'onda della corrente utilizzata per la PED.

Anche in questo caso i valori scelti per i parametri di deposizione sono molto importanti per le caratteristiche del deposito catalitico. Per ottenere infatti materiali nanostrutturati è necessario che sulla superficie del substrato si crei un numero elevato di nuclei e che la loro crescita sia fortemente impedita.

Il primo requisito può essere ottenuto impiegando un'alta densità di corrente ( $i_p$ ) ed un tempo di applicazione ( $t_{on}$ ) breve. Il secondo invece dipende quasi esclusivamente dalla durata del tempo  $t_{off}$ , durante il quale si ristabilisce la concentrazione delle specie elettroattive sulla superficie dell'elettrodo (impoverita durante il  $t_{on}$  in cui avviene effettivamente la deposizione). Il  $t_{off}$  deve essere quindi sufficientemente lungo da consentire un trasporto di cationi nelle vicinanze dell'elettrodo ma nello stesso tempo abbastanza breve in modo da minimizzare la crescita dei cristalliti.

In pratica, quando la corrente media viene mantenuta costante, aumentando il tempo fra gli impulsi aumenta la densità di corrente di picco e così aumenta il valore della sovratensione per il trasferimento di carica; il risultato è la formazione di un maggior numero di nuclei e di cristalliti con dimensioni più piccole [18].

Nel caso delle deposizioni PED viene introdotto un altro parametro chiamato *duty cycle* (%DC) espresso in valore percentuale che tiene conto dei rapporti fra i tempi  $t_{on}$  e  $t_{off}$ :

$$(4) \quad \%DC = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \cdot 100$$

Nella Fig.6 è mostrata una tipica curva di deposizione potenziale/tempo del processo PED in cui è possibile individuare le zone in cui si verificano i processi già descritti per la GED.

In Tab.1 sono riportate le condizioni sperimentali per i campioni catodici ottenuti per elettrodeposizione GED e PED.

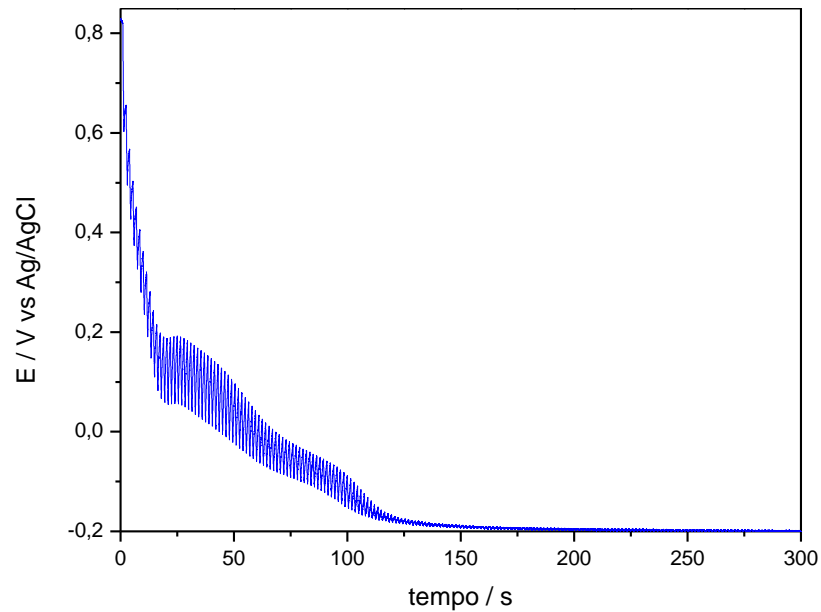


Fig.6: Tipica curva di deposizione galvanostatica ad impulsi multipli in  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  5mM +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M.

Infine, tre campioni preparati per elettrodeposizione GED (con gli stessi parametri operativi) si differenziano per il trattamento a cui è stato sottoposto il substrato di Carbon Cloth ELAT:

- Carbon Cloth ELAT impregnato con 5% di soluzione dello ionomero del Nafion - (MEA28)
- Carbon Cloth ELAT ebollizione in  $\text{HNO}_3$  3M, 2 ore - (MEA29)
- Carbon Cloth ELAT ebollizione in  $\text{HNO}_3$  3M, 2 ore e successivamente impregnato con 5% di soluzione dello ionomero del Nafion - (MEA30)

Con questi differenti trattamenti si è voluto studiare l'effetto della modificazione del materiale in termini di maggior efficienza di elettrodeposizione e/o di effetto sulle proprietà elettrocatalitiche dovute alla diversa interazione catalizzatore-supporto sviluppata a seguito dei trattamenti indicati.

Campione	ED	$i_p$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	$Q_{ED}$ [C cm <sup>-2</sup> ]	$t_{tot}$ [s]	%DC	n. cicli	$L_{Pt}$ [mg cm <sup>-2</sup> ]
M28	GED	- 4.75	36	7580	-	-	0.47
M29	GED	- 4.75	36	7580	-	-	0.70
M30	GED	- 4.75	36	7580	-	-	0.70
M37	PED	- 21.5	16	2241	33	1494	0.90
M47	PED	- 21.5	32	4484	33	2988	0.61

Tab.1: Materiali catodici preparati per elettrodeposizione galvanostatica GED e PED.

### 2.1.1.2 Materiali catodici commerciali

I materiali catodici contenenti catalizzatori commerciali a base di Pt/C sono stati ottenuti depositando un inchiostro contenente il catalizzatore su substrati carboniosi quali carbon cloth (CC), carbon paper (CP) o Gas Diffusion Layer (GDL).

Per la preparazione dell'inchiostro, ad una certa quantità di catalizzatore viene aggiunta una soluzione dello ionomero del Nafion al 5%, un adatto agente porogeno ed infine etanolo come solvente.

Dopo miscelazione in ultrasuoni, la sospensione viene depositata sul supporto carbonioso mediante spraying, brushing o per impregnazione.

Dopo la deposizione il campione è sottoposto ad un trattamento termico a 70°C per 30 minuti al fine di permettere l'evaporazione dei solventi ed a 120°C per 30 minuti per permettere la polimerizzazione dello ionomero del Nafion.

Questa serie di elettrodi è stata preparata utilizzando diversi catalizzatori commerciali e supporti per lo strato catalitico, come indicato in Tab.2.



<b>Campione</b>	<b>Supporto</b>	<b>Catalizzatore commerciale</b>	<b>Additivi</b>	<b>L<sub>Pt</sub> [mg cm<sup>-2</sup>]</b>
<b>M15</b>	Carbon Cloth ELAT	20% Pt/C E-TEK	-	1.00
<b>M18</b>	Gas Diffusion Layer (GDL)	40% Pt/C E-TEK	5% PTFE (ag.legante) 5% Nafion ionomero	2.99
<b>M20</b>	Carbon Cloth E-TEK	Pt black ENGHELARD	5% PTFE (ag.legante) 5% Nafion ionomero	3.00
<b>M21</b>	Carbon Paper TGPH 90 TORAY	40% Pt/C E-TEK	5% PTFE (ag.legante)	3.00
<b>M31</b>	Carbon Paper BASF	LT120 BASF (30% Pt/C)		0.50
<b>M35</b>	Carbon Cloth E-TEK	Pt:Ru=1:1 20% E-TEK	5% PTFE (ag.legante) 5% Nafion ionomero	0.49

Tab.2: Materiali catodici commerciali.

### 2.1.2. Materiale anodico

Come già evidenziato nella parte introduttiva, alcuni metalli (Ir, Ru...) presentano attività elettrocatalitica più elevata rispetto al Pt nei confronti della reazione di riduzione dell'ossigeno. In questo studio quindi sono stati preparati e caratterizzati catalizzatori a base di Ir e ossido di Ir (IrO<sub>x</sub>), composto dalle ottime proprietà elettrocatalitiche. In letteratura questi materiali vengono preparati con metodi molto diversi: sputtering [19-20], sol-gel [21], atomic layer deposition (ALD) [22], decomposizione termica [23-25], elettrodeposizione [26-28, 29], riduzione chimica [30].

Per la preparazione del materiale anodico sono state seguite due diverse procedure. La prima ha sfruttato le tecniche di elettrodeposizione galvanostatiche (GED) già applicate al catodo e di impregnazione (*dipping*) per depositare particelle di Ir nanostrutturato su supporti di Carbon Cloth. La seconda, tenendo conto della maggior resistenza a corrosione dei supporti di titanio rispetto ai materiali carboniosi nelle condizioni di lavoro anodiche, ha fatto

riferimento alla preparativa di anodi particolari, i cosiddetti “anodi dimensionalmente stabili” o DSA (descritti più avanti).

### **2.1.2.1 Materiali anodici elettrodepositati (GED) ed ottenuti per impregnazione (*dipping*) su supporto carbonioso**

In letteratura sono riportate varie soluzioni contenenti il precursore dell'Ir che possono essere utilizzate per la deposizione mediante l'azione del campo elettrico. L'elettrodeposizione diretta di ossido di iridio a partire da  $\text{IrCl}_4$  in soluzioni alcaline di ossalato è stata introdotta per la prima volta nella fabbricazione di dispositivi elettrocromici [29]. La decomposizione anodica di questo precursore produce un film di  $\text{IrO}_x$  sulla superficie dell'elettrodo di lavoro [31-34]: questi sistemi sono molto utilizzati come sensori di pH (AEIROF) e presentano tutti i numerosi vantaggi (già descritti) dei depositi ottenuti con le tecniche di elettrodeposizione [35-40]. Nel corso degli anni, altri autori [32] hanno tentato di apportare delle modifiche alla procedura di elettrodeposizione originaria, ma senza significativi benefici, in quanto la quantità di sali di Ir da utilizzare (piuttosto costosi) veniva incrementata e la reazione doveva avvenire in atmosfera inerte. Altre modifiche hanno riguardato la variazione del composto iniziale usando  $\text{IrCl}_3$  [34]. Sono però pressochè rimasti irrisolti i problemi legati al tempo richiesto perché le soluzioni dei precursori diventino stabili ed ai problemi di adesione del deposito al substrato. Oltre ad elettrodeposizioni galvanostatiche [33], sono state proposte tecniche di deposizione ad impulsi di potenziale [41] e processi di attivazione elettrochimica del substrato prima di procedere con deposizione vera e propria.

Soluzioni alternative di precursori ( $\text{K}_3\text{IrCl}_6$ ) sono state proposte da Petit e Plichon [33]. La procedura seguita in questo lavoro segue in linea di massima quella riportata da Yamanaka [29], seppur con alcune modifiche. Come precursore infatti è stata usata una soluzione acquosa di  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$   $4 \cdot 10^{-3} \text{M}$ . A 100 mL di tale soluzione si aggiunge una soluzione di KOH 0.1M fino a neutralizzazione (pH=7). Sotto agitazione vengono poi aggiunti nell'ordine:

- 1) 1 mL di una soluzione di  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30% wt;
- 2) 0.5 g di  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;
- 3)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  fino al raggiungimento di pH=10.5.

La soluzione presenta quindi colore verde pallido. Tale soluzione viene poi fatta stabilizzare a  $35^\circ\text{C}$  fino al viraggio del colore verso il celeste-violetto, indice della formazione

dello ione  $\text{Ir}^{3+}$  in equilibrio con lo ione  $\text{Ir}^{4+}$ . La stabilità della soluzione viene controllata mediante misura dell'assorbanza a 570 nm, che deve risultare superiore a 0.200. La soluzione del complesso (d'ora in poi indicata come "Ir complex") rimane stabile per qualche settimana se mantenuta a 4°C (Fig.7).

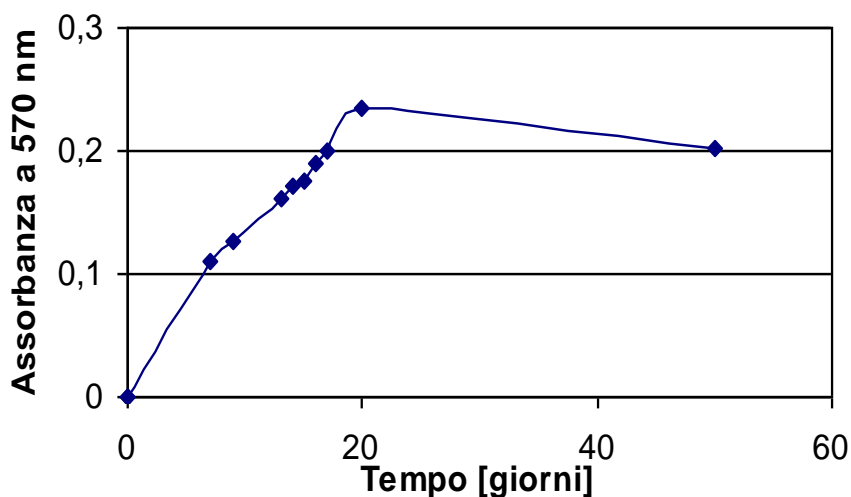


Fig.7: Curva di invecchiamento della soluzione di Ir complex.

Oltre agli anodi preparati per elettrodeposizione di Ir, sono stati preparati materiali anodici impregnando il supporto con una soluzione contenente un precursore del catalizzatore (generalmente  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ ). Il sistema così ottenuto è stato poi sottoposto a trattamenti termici per permettere la formazione del composto  $\text{IrO}_x$ . Utilizzando il Carbon Cloth come supporto, il campione ( $24 \text{ cm}^2$ ) è stato impregnato con 2 mL di una soluzione 0.15M di  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M. Il campione è stato poi trattato termicamente a  $400^\circ\text{C}$  per 1 h: è stato ottenuto un carico di  $2.5 \text{ mg}_{\text{IrO}_x} \text{ cm}^{-2}$ .

In Tab.3 sono riportate le condizioni e le caratteristiche dei materiali anodici preparati: il supporto utilizzato è Carbon Cloth per tutti i campioni.

Prima di descrivere l'altra metodologia di preparazione dei materiali anodici, in Tab.4 sono descritti tutti gli assemblati MEA preparati. Poichè in tutti gli assemblati è stata usata una membrana di Nafion™ 115, è stata omessa dalla descrizione.

Per indicare i singoli elettrodi, si è preferito fare riferimento alle sigle con cui essi sono indicati nelle tabelle precedenti. I risultati ottenuti dalle caratterizzazioni saranno ampiamente discussi nel Capitolo successivo.

Per chiarezza, ricordiamo che la rappresentazione schematica del MEA è la seguente:

*collettore di corrente (CC, CP)/catodo/membrana/anodo/collettore di corrente (CC, CP)*

<b>Campione</b>	<b>Deposizione</b>	<b><math>i_p</math> [mA cm<sup>-2</sup>]</b>	<b><math>Q_{ED}</math> [C cm<sup>-2</sup>]</b>	<b><math>t_{tot}</math> [s]</b>	<b>Soluzione di partenza</b>
<b>M34</b>	GED	- 4.75	36	7580	H <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub> 0.005M in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M
<b>M38</b>	GED	- 0.180	0.15	833	Ir Complex
<b>M41</b>	GED	+ 0.180	0.15	833	Ir Complex
<b>M49</b>	GED	+ 4.75	36	7580	Ir Complex
<b>M36</b>	Dipping	-	-	-	H <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub> 0.15M in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M (0.08 mL per ogni cm <sup>2</sup> di Carbon Cloth)
<b>M35</b>	Dipping	-	-	-	Inchiostro contenente Pt:Ru=1:1 al 20% E-TEK

Tab.3: Materiali anodici preparati per elettrodeposizione galvanostatica GED e dipping.

<b>MEA</b>	<b>Collettore di corrente</b>	<b>Catodo</b>	<b>Anodo</b>
<b>MEA15</b>	CC	M15	M15
<b>MEA18</b>	CP	M18	M18
<b>MEA21</b>	CP	M21	M21
<b>MEA27</b>	CP	M21	M08
<b>MEA28</b>	CC	M28	M28
<b>MEA29</b>	CC	M29	M29
<b>MEA30</b>	CC	M30	M30
<b>MEA31</b>	-	LT120	LT120
<b>MEA34</b>	CC	M29	M34
<b>MEA35</b>	CP	M21	M35
<b>MEA36</b>	CC	M29	M36
<b>MEA37</b>	CC	M37	M38
<b>MEA38</b>	CC	M30	M38
<b>MEA41</b>	CC	M29	M41
<b>MEA45</b>	CC	M37	M41
<b>MEA46</b>	CP	LT120	M41
<b>MEA47</b>	CC	M29	M41
<b>MEA47bis</b>	CC	M47	M41
<b>MEA48</b>	CC	M47	M48
<b>MEA49</b>	CC	M37	M49
<b>MEA50</b>	CC	Membrana catalizzata commerciale ION POWER	

Tab.4: Tabella riassuntiva degli assemblati membrana-elettrodi (MEA) preparati e caratterizzati.

### 2.1.2.2 Anodi dimensionalmente stabili (DSA) su supporto di titanio

Gli anodi dimensionalmente stabili (DSA) proposti verso la fine degli anni '60 sono dispositivi costituiti da film sottili, a base di ossidi inorganici conduttori, depositati per via termica su supporti metallici [42, 43]. A seconda della natura chimica degli ossidi utilizzati, mostrano spiccate proprietà elettrocatalitiche ed elevata selettività per un vasto insieme di reazioni anodiche [44]. Inoltre questi sistemi presentano ottime proprietà di stabilità sia chimica che meccanica, nonostante le drastiche condizioni di lavoro (soluzioni altamente corrosive ed elevati potenziali di lavoro) [45].

Usualmente i DSA sono costituiti da un supporto conduttivo e resistente sia dal punto di vista meccanico che della corrosione (nel nostro caso Ti) [46], da un *interlayer* o componente stabilizzante (nel nostro caso  $TiO_x$ ) che ha lo scopo di prevenire la dissoluzione del componente attivo o elettrocatalizzatore, assicurandone la compattezza meccanica e l'adesione, e da un componente attivo (nel nostro caso  $IrO_2$ ) che, oltre a catalizzare la reazione di ossidazione anodica, assicura la conduzione elettrica dell'intero sistema [47].

Per migliorare ulteriormente le proprietà di adesione del film attivo al supporto, si procede in genere con un trattamento della superficie metallica di base, rendendola omogeneamente rugosa. In tal modo, infatti, aumenta l'attività dei siti superficiali e quindi è favorita la formazione di legami più forti con il film superficiale. Il pretrattamento della superficie può essere effettuato in diversi modi: azione meccanica, mediante carte vetrata a granulometria decrescente, o azione chimica (*etching*), mediante corrosione controllata in opportuna soluzione [48-50].

Nonostante quindi i DSA siano sistemi abbastanza recenti, dall'esame della letteratura sono evidenti ancora numerose lacune, specialmente per quanto riguarda la correlazione tra le proprietà elettrocatalitiche, rispetto ad una certa reazione anodica, ed i parametri della preparativa (ottimizzazione della preparativa stessa). Molti lavori inoltre riguardano solamente un aspetto relativo ai DSA (corrosione, proprietà elettrocatalitiche, strutturali, preparativa) e non forniscono quindi un quadro d'insieme. Proprio l'aspetto riguardante la preparativa è stato affrontato in questo lavoro di ricerca; in particolare, si è cercato di individuare la metodologia più semplice (pensando anche ad un eventuale scale-up industriale), riproducibile ed economica.

### ***Lamine di Ti***

Per uno studio preliminare dei migliori trattamenti superficiali e del miglior metodo di deposizione dell'Ir, sono state utilizzate come supporto delle lamine di Ti (2 x 6 cm<sup>2</sup>, area attiva 1 cm<sup>2</sup>, spessore 1.71 mm), su cui sono state fatte prove di adesione e stabilità del film contenente Ir [50, 51]. In particolare, sono stati effettuati i processi di pulizia e trattamenti superficiali indicati in Tab.5.

<b>Campione</b>	<b>Pulizia</b>	<b>Pre-trattamento superficiale</b>	<b>Metodo di deposizione Ir</b>
<b>Ti 4</b>	-	trattamento termico 500°C, 1 h, 1°C/min, aria	<i>dipping</i> da soluzione di H <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub> 0.15M in HCl <sub>conc</sub> :H <sub>2</sub> O=1:1
<b>Ti 5</b>	immersione per 3 minuti in soluzione HNO <sub>3conc</sub> :HF <sub>conc</sub> = 3:1	trattamento termico 500°C, 1 h, 1°C/min, aria umidificata	<i>dipping</i> da soluzione di H <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub> 0.15M in HCl <sub>conc</sub> :H <sub>2</sub> O=1:1 s
<b>Ti 9</b>	immersione per 3 minuti in soluzione HNO <sub>3conc</sub> :HF <sub>conc</sub> = 3:1	trattamento termico 500°C, 1 h, 1°C/min, aria	GED a 70°C, sotto agitazione, i <sub>p</sub> =5mA cm <sup>-2</sup> , t <sub>p</sub> =1800 s + PED a 70°C, sotto agitazione, i <sub>p</sub> =2mA cm <sup>-2</sup> , N <sub>cicli</sub> =3750, t <sub>on</sub> =0.2 s, t <sub>off</sub> =0.7 s, sol. "Ir Complex"
<b>Ti 10</b>	immersione per 3 minuti in soluzione HNO <sub>3conc</sub> :HF <sub>conc</sub> = 3:1	-	PED a 70°C, sotto agitazione, i <sub>p</sub> =2mA cm <sup>-2</sup> , N <sub>cicli</sub> =7500, t <sub>on</sub> =0.2 s, t <sub>off</sub> =0.5 s, sol. "Ir Complex"
<b>Ti 11</b>	-	sabbiatura + trattamento termico 500°C, 1 h	<i>dipping</i> da soluzione di H <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub> 0.15M in HCl <sub>conc</sub> :H <sub>2</sub> O=1:1
<b>Ti 12</b>	trattamento in ultrasuoni in acetone per 10 minuti	trattamento a caldo in soluzione di H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 10% wt + trattamento termico 500°C, 1h	<i>dipping</i> da soluzione di H <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub> 0.15M in HCl <sub>conc</sub> :H <sub>2</sub> O=1:1

Tab.5: Schema riassuntivo dei diversi trattamenti a cui sono state sottoposte le lamine di Ti compatte.

I trattamenti termici a 500°C consentono la formazione di uno strato superficiale molto sottile di TiO<sub>2</sub>, che migliora l'aderenza del successivo film contenente Ir. Dopo la deposizione, tutti i campioni sono stati sottoposti al trattamento termico in stufa a 400°C, 1 h per la formazione di IrO<sub>2</sub> [51, 52].

### ***Feltri di Ti***

Infine, una volta scelte le condizioni ed i trattamenti che permettono di ottenere i migliori risultati elettrochimici e di stabilità ed adesione del film di IrO<sub>x</sub> (discussi nel Capitolo seguente), sono stati presi in considerazione come supporti due feltri di Ti (5 cm<sup>2</sup>, spessore=1.2mm) forniti dalla Bekinit (Cina).

Si tratta di materiali porosi, quindi molto adatti per l'impiego nel sistema elettrolitico, in quanto facilitano senza dubbio il passaggio del gas formatosi [53]. I due feltri sono caratterizzati da diversa porosità (50%) e "tessitura" delle fibre di Ti.

Proprio per questo motivo e poiché si è pensato di impiegare questi supporti per misure in cella di elettrolisi (v. paragrafo seguente) che prevedono un diretto contatto e compressione tra tali materiali e la membrana di Nafion<sup>TM</sup>, si è deciso di non utilizzare il feltro più poroso: esso infatti non presenta una superficie liscia ma è caratterizzato dalla presenza di filamenti metallici sporgenti che potrebbero danneggiare la membrana.

Tutti i feltri di Ti, sottoposti a trattamento termico a 500°C, 1 h, verranno di seguito indicati come "Ti/TiO<sub>2</sub>" e come "Ti/TiO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>" dopo la deposizione di ossido di Ir.

Per quanto riguarda i materiali sottoposti a test di elettrolisi, si è considerato come riferimento il campione contenente la membrana catalizzata Ion Power: le specifiche fornite indicano che la membrana è costituita da Nafion, il catalizzatore catodico è a base di Pt e quello anodico contiene Ir.

In Tab.6 sono riportati tutti gli assemblati caratterizzati in cella.

Convenzionalmente sono indicati con la sigla "CellaXX", dove XX indica la numerazione crescente. Il catodo EFE3 è un elettrodo costituito da Pt/C al 30% wt con L<sub>Pt</sub>=0.54 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>.



Campione	Membrana	Anodo	Catodo
<b>Cella1</b>	Membrana catalizzata Ion Power	Contiene Ir	Pt
<b>Cella2</b>	Nafion™ 115	Ti/TiO <sub>2</sub> /IrO <sub>2</sub>	EFE3
<b>Cella3</b>	Nafion™ 115	Ti/TiO <sub>2</sub> /IrO <sub>2</sub>	EFE3 + Carbon Cloth
<b>Cella4</b>	Nafion™ 115	Ti/TiO <sub>2</sub> /IrO <sub>2</sub> + Nafion ionomero	EFE3
<b>Cella5</b>	Nafion™ 115	Ti/TiO <sub>2</sub> /IrO <sub>2</sub>	Pt <i>dipping</i> da H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 20mM in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M
<b>Cella6</b>	Nafion™ 115	Ti/TiO <sub>2</sub> /IrO <sub>2</sub>	Pt PED (M37)
<b>Cella7</b>	Nafion™ 115	Ti/TiO <sub>2</sub> /IrO <sub>2</sub>	Pt PED (M37) + Carbon Cloth

Tab.6: Schema dei sistemi caratterizzati nella cella da 5 cm<sup>2</sup>.

## 2.2 Caratterizzazioni

### 2.2.1 Celle di misura

Per la caratterizzazione dei campioni, sono state utilizzate due differenti celle di misura: la prima con un'area attiva di 1.76 cm<sup>2</sup> e la seconda di 5 cm<sup>2</sup>. Le descrizioni di tali sistemi saranno riportate di seguito.

#### Cella da 1.76 cm<sup>2</sup>

Prima di procedere alle misure di tipo elettrochimico, è stato necessario uno studio approfondito per individuare i materiali più adatti da impiegare come collettori di corrente ed elettrodi nella cella descritta in Fig.8.

Per quanto riguarda i collettori di corrente, sono stati provati elementi in grafite tipo XM9612 prodotti dalla SGL, sia piani (GP, plane graphite) che scanalati (GR, ribbed graphite). Tra i materiali di possibile applicazione come elettrodi, invece, sono stati presi in considerazione: carbon paper (CP SGL - Group), carbon cloth (CC E-Tek), GG200P (Isovolta) ed una rete di platino (RPt).

Come sarà chiarito nel prossimo Capitolo, la configurazione che permette di ottenere i migliori risultati sia in termini di resistenza che di densità di corrente ottenuta risulta essere quella in cui si utilizzano come collettori di corrente i piatti di grafite piani e come elettrodi i dischi di carbon cloth.

La cella utilizzata quindi è costituita da due collettori di corrente a disco in grafite (XM9612 SGL, superficie = 7.06 cm<sup>2</sup>) con un'area attiva di 1.76 cm<sup>2</sup>, che corrisponde alla dimensione dei sistemi da noi testati (Fig.8a, b): questi collettori presentano un lato scanalato (mostrato in Fig.8b) e l'altro piano. A diretto contatto con questi due collettori vengono applicati due dischetti di Carbon Cloth (della stessa area dei campioni) e tra essi viene posto l'assemblato membrana-elettrodi (MEA) o la membrana catalizzata da caratterizzare. Il sistema è tenuto serrato con una pinza da laboratorio in materiale plastico a 1.37-1.47 kgcm<sup>-2</sup>.

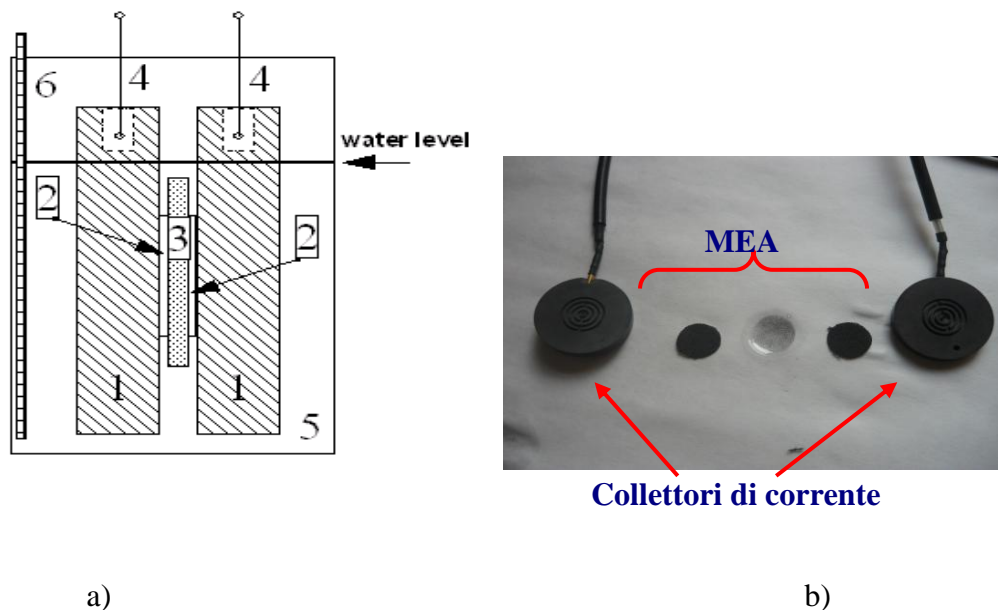


Fig.8: a) Schema della cella di misura: (1) collettori di corrente (Area=7.06 cm<sup>2</sup>); (2) dischetti di Carbon Cloth (Area=2.4 cm<sup>2</sup>); (3) MEA o membrana catalizzata; (4) connessioni elettriche; (5) beaker con acqua deionizzata; (6) termocoppia.

b) Immagine della stessa cella e dei suoi componenti (in questo caso MEA).

### Cella da 5 cm<sup>2</sup>

La cella impiegata (Globetech) è mostrata in Fig.9. E' costituita da due collettori di corrente e da due piatti in grafite con canali per il passaggio dei gas tra i quali viene posto il MEA. Il tutto viene serrato alla pressione opportuna.

Per eseguire le misure di elettrolisi, è stata scelta la configurazione schematizzata in figura che prevede l'immissione di un flusso (40 mL min<sup>-1</sup>) di acqua all'interno dei canali del piatto bipolare al lato anodico mediante una pompa peristaltica

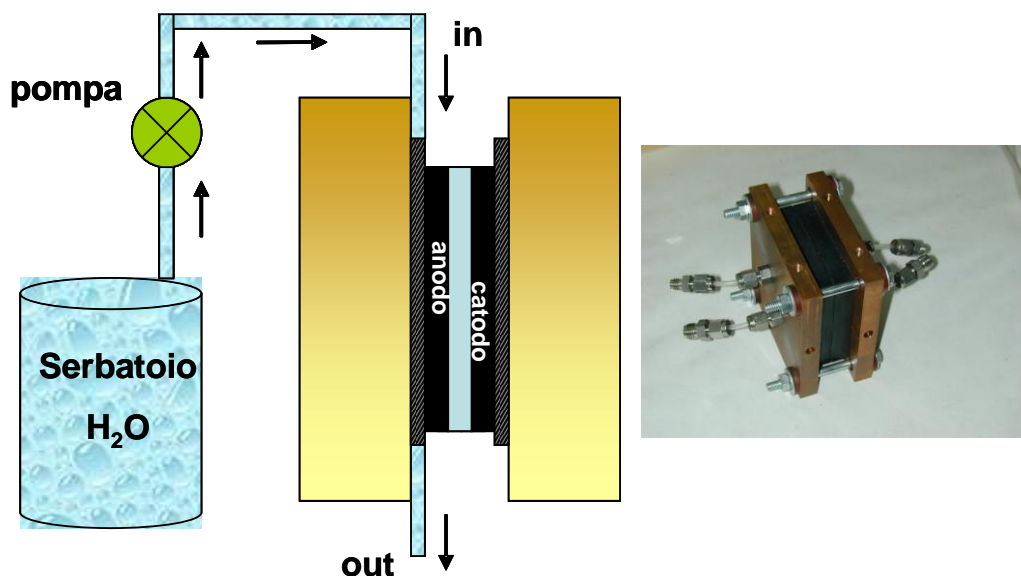


Fig.9: Cella da 5 cm<sup>2</sup> (Globotech) e schema della configurazione utilizzata per le misure di elettrolisi.

### 2.2.2 Misure di spettroscopia di impedenza (EIS)

La spettroscopia di impedenza elettrochimica è una tecnica molto versatile ed adatta per la caratterizzazione di sistemi elettrochimici e dei loro componenti, quali elettrodi, membrane, elettroliti, etc. In particolare questa tecnica fornisce informazioni di tipo cinetico e relative ai fenomeni diffusivi e di trasferimento di carica, oltre che di conducibilità.

Mediante la EIS viene misurata l'impedenza, quantità che misura l'opposizione di un sistema al passaggio di corrente e che, in condizioni d.c., coincide con il valore della resistenza. Si tratta inoltre di una tecnica "transitoria", nel senso che, quando una delle grandezze che determinano lo stato del sistema viene perturbata, il rilassamento ad un nuovo stato stazionario avviene con una velocità dipendente dai parametri (cinetici, di trasporto, etc.) del sistema.

Gli spettri di impedenza possono essere rappresentati mediante i diagrammi di Nyquist, in cui l'intercetta ad alta frequenza (HRF) rappresenta la resistenza ohmica del sistema, mentre il diametro del semicerchio è legato fondamentalmente alla resistenza di polarizzazione somma di vari contributi (diffusione, trasferimento di carica).

### *Misure in cella da 1.76 cm<sup>2</sup>*

Le misure di impedenza sono state eseguite mediante un FRA Solartron 1260. La gestione delle misure e l'analisi dei dati sono state effettuate utilizzando il software dedicato della Scribner (USA).

Tutte le misure sono state condotte in acqua deionizzata alla temperatura di 25°C.

Sono state eseguite quindi misure di impedenza a due elettrodi ad OCV, nell'intervallo di frequenza 100 – 1 kHz, acquisendo 10 punti/decade, con una tensione sinusoidale AC di 10 mV.

Il valore di resistenza misurato  $R_{\Omega}$  è quello relativo alla resistenza ad alta frequenza, cioè all'intercetta con l'asse  $Z'$  per  $Z''=0$  nel diagramma di Nyquist. Una volta noto il valore  $R_{\Omega}$ , è possibile calcolare la resistività  $\rho$  [ $\Omega$  cm] tramite l'equazione:

$$(5) \quad \rho = \frac{R_{\Omega} \times A}{d}$$

dove  $R_{\Omega}$  [ $\Omega$ ] è la resistenza ad alta frequenza HRF,  $A$  la superficie della matrice catalizzata (1.76 cm<sup>2</sup>) e  $d$  [cm] lo spessore della membrana di Nafion<sup>TM</sup>; la conducibilità  $\lambda$  [mS cm<sup>-1</sup>] si esprime invece come l'inverso della resistività.

### *Misure in cella da 5 cm<sup>2</sup>*

Anche in questo caso sono state eseguite misure di impedenza a due elettrodi ad OCV, nell'intervallo di frequenza 10 kHz – 1 Hz, con una tensione sinusoidale AC di 10 mV utilizzando lo strumento Autolab (Ecochemie).

E' stata misurata sia la resistenza ad alta che a bassa frequenza contemporaneamente alle misure di elettrolisi; in tal modo infatti è stato possibile monitorare le modifiche subite dal materiale durante il funzionamento. In particolare, i valori ottenuti a bassa frequenza indicano in modo specifico la resistenza ohmica dei vari materiali che costituiscono l'assemblato, mentre quelli ad alta frequenza forniscono informazioni legate alla cinetica del processo, alla conducibilità dei depositi ed alle caratteristiche dell'interfaccia elettrodo-elettrolita.

### **2.2.3 Misure di elettrolisi**

Per ogni campione, dopo aver misurato l'impedenza ad OCV, si eseguono una serie di misure potenziostatiche con potenziali di elettrolisi crescenti da 1.6 a 2.1 V. Ogni

polarizzazione dura 120 s ed alla fine si misura il valore di corrente raggiunto, in condizioni quasi stazionarie.

#### *Misure in cella da 1.76 cm<sup>2</sup>*

Si utilizza un semplice beaker contenente acqua deionizzata e la cella di misura è la stessa utilizzata per le misure di impedenza. Tutte le caratterizzazioni sono state condotte alla temperatura di 25°C, in assenza di agitazione e di sistemi per l'allontanamento dei gas.

Le misure sono state eseguite con un galvanostato Solartron1287.

#### *Misure in cella da 5 cm<sup>2</sup>*

Le curve di polarizzazione sono state ottenute nello stesso modo di quelle eseguite in cella da 1.76 cm<sup>2</sup>. La differenza consiste nel fatto che in questo caso il campione non si trova immerso in acqua, ma è posizionato in cella (descritta in precedenza) e l'acqua è fornita solamente dal lato anodico. In questo modo è assicurata l'umidità necessaria per mantenere idratata la membrana polimerica. Tuttavia, alcuni elettrolizzatori SPE funzionano in configurazioni differenti ad esempio con umidificazione anche dal lato catodico oppure totalmente senza umidificazione.

Per studiare il comportamento dei materiali preparati, sono state condotte misure di elettrolisi della durata di 10 h; durante il funzionamento sono state eseguite curve di polarizzazione tra 1.6 e 2V.

#### **2.2.4 Studio morfologico**

Per avere informazioni dettagliate sulla morfologia dei depositi è stato impiegato un microscopio a scansione FEG-SEM (LEO mod.1530, Fig.10), caratterizzato da una sorgente ad emissione di campo ad altissima brillantezza, che consente di raggiungere risoluzioni elevatissime anche con basse tensioni di lavoro ( $\approx 1\text{kV}$ ).



Fig.10: Microscopio elettronico a scansione con sorgente ad emissione di campo (FEG-SEM).

Sono state acquisite inoltre anche immagini di sezioni delle membrane catalizzate in cui, attraverso misure di spettroscopia EDX, è stata evidenziata la reale localizzazione delle particelle di platino. In questo caso è stato utilizzato un miscoscopio SEM JEOL ISM 5510 LV.

### **2.2.5 Determinazione della quantità di platino e analisi dei composti contenenti iridio**

La determinazione del carico di platino è stata effettuata mediante analisi spettrofotometrica, utilizzando uno spettrofotometro UV-VIS (Fig.11) a singolo raggio (Beckman mod. DU65) alla lunghezza d'onda di 403 nm con il metodo descritto di seguito.

In una soluzione contenente ioni cloruro, il Pt(IV) può essere ridotto a Pt(II) da una soluzione di cloruro stannoso. Gli ioni di Pt(II) reagiscono successivamente in modo quantitativo con lo ione  $\text{SnCl}_3^-$  presente, formando un complesso anionico ( $\text{PtSn}_4\text{Cl}_4^{4-}$ ) di colore giallo intenso, analizzabile mediante spettrofotometria visibile. Le misure sono state tutte eseguite in cuvette di quarzo con cammino ottico di 1 cm utilizzando acqua distillata come riferimento. La procedura d'esecuzione dell'analisi utilizzata è la seguente:

- preparazione della soluzione di cloruro stannoso: 25 g di  $\text{SnCl}_2$  sono trattati a caldo con HCl concentrato e quindi portati a volume con acqua in un matraccio da 50 ml;
- rimozione del deposito di Pt dall'elettrodo mediante trattamento a caldo per circa 2 h con acqua regia ( $\text{HNO}_3$  e HCl concentrati in rapporto v/v 1:3);

- la soluzione risultante è stata portata a secco e ripresa con 5 ml di HCl conc. ( $V_r$ );
- ad una porzione del campione ( $V_c$ ) viene aggiunto 0.5 ml della soluzione di  $\text{SnCl}_2$  ed acqua deionizzata per arrivare ad un volume finale ( $V_f$ ) di 5 ml;
- costruzione della retta di taratura (Fig.12) ottenuta riportando i valori dell'assorbanza (corretti con la sottrazione del "bianco") in funzione della quantità di Pt (espressa in ppm) presente in diverse soluzioni standard, preparate per diluizione di una soluzione di  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  20 ppm in HCl 1N;
- calcolo del carico di platino  $L_{\text{Pt}}$  ( $\text{mg cm}^{-2}$ ), considerando la superficie  $S_g$  corrispondente alla porzione di elettrodo analizzata, con la seguente formula

$$(6) \quad L_{\text{Pt}} = \frac{\text{ppm}_{\text{Pt}} \cdot V_f \cdot V_c \cdot V_r \cdot 10^3}{S_g}$$



Fig.11: Spettrofotometro UV-VIS.

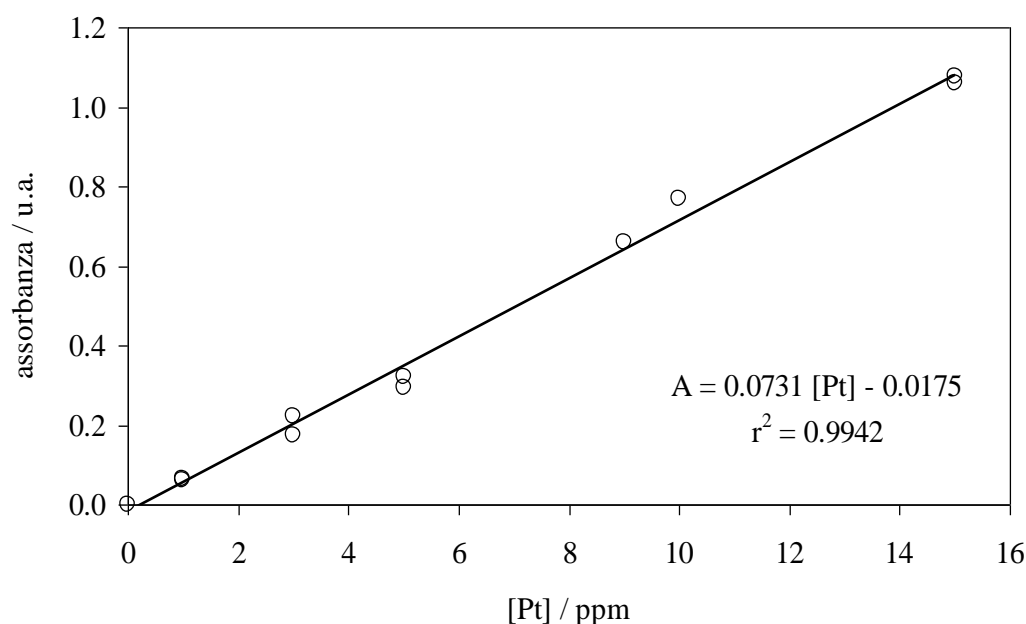


Fig.12: Curva di taratura per l'analisi spettrofotometrica del Pt elettrodepositato su CC

Per quanto riguarda i materiali anodici contenenti Ir o IrO<sub>2</sub>, non si è potuta operare una determinazione analitica mediante analisi chimica. Esiste infatti un metodo proposto per la determinazione dell'Ir nell'ossido che prevede la dissoluzione in soluzione di HCl mediante cicli continui (1 h) con tensione variabile nell'intervallo di stabilità del solvente seguita da trattamento in refluxo (10 h). A questo punto l'Ir viene analizzato e determinato mediante assorbimento atomico/plasma (ICP/AES). Poiché però nei nostri laboratori non disponiamo di questa tecnica analitica e poiché l'Ir è altrimenti difficilmente determinabile, per la sua misura ci siamo basati sulle differenze in peso osservate a seguito dei vari trattamenti: seppur quindi con un certo errore, è stata osservata buona riproducibilità tra i campioni preparati e caratterizzati.



### 3. RISULTATI E DISCUSSIONE

La discussione dei risultati verrà condotta tenendo conto dei diversi sistemi di misura utilizzati (cella da 1.76 cm<sup>2</sup> e da 5 cm<sup>2</sup>) e della diversa tipologia dei materiali caratterizzati (materiali catodici e materiali anodici).

#### 3.1 Cella da 1.76 cm<sup>2</sup>

##### 3.1.1 MEA

Prima di iniziare a discutere le misure effettuate sui vari materiali preparati in questo lavoro, in Tab.7 sono riportati i risultati ottenuti dalle caratterizzazioni di tipo elettrochimico relativi a tutti i MEA.

##### 3.1.2 Materiale catodico

###### 3.1.2.1 Elettrodeposizione GED e PED

Un primo interessante confronto può essere condotto tra i MEA37 e 38: entrambi sono formati dallo stesso anodo (M38, contenente Ir) ma i due catodi sono prodotti l'uno mediante elettrodeposizione GED (M30) e l'altro mediante PED (M37). In tal modo quindi, poiché i due assemblati si differenziano solo per la parte catodica, è possibile valutare l'effetto delle due diverse tecniche di elettrodeposizione impiegate sulle prestazioni elettrochimiche.

Dalle misure elettrochimiche si osserva chiaramente che il campione preparato per GED presenta senza dubbio i migliori risultati, pur con quantità di Pt più ridotte. E' comunque da considerare che nell'elettrodeposizione GED si utilizza una densità di carica di elettrodeposizione ( $Q_{ED}$ ) maggiore rispetto alla PED, ottenendo però un carico di Pt più basso: questo fatto indica una minore efficienza di deposizione (nelle condizioni scelte) per la tecnica a singolo impulso.

L'analisi delle immagini FEG-SEM ai diversi ingrandimenti aiuta a comprendere tale comportamento. Le immagini a 250KX, 80KX e 10KX del campione M30 sono mostrate in Fig.13 e quelle del campione M37 nella Fig.14.

Le immagini a più alto ingrandimento (250KX) evidenziano una struttura superficiale di tipo lamellare e nanostrutturata per entrambi i depositi. Si nota però che il campione depositato GED presenta particelle meno grosse e con lamelle più marcate. Queste

caratteristiche sono ancor più chiare dalle immagini a 80KX, che mostrano anche una maggiore agglomerazione delle particelle di Pt per il campione M37 (PED).

<b>MEA</b>	<b>R<sub>min</sub> [<math>\Omega</math> cm<sup>2</sup>]</b>	<b>I<sub>max</sub> @ 2 V [mA cm<sup>-2</sup>]</b>	<b>I<sub>max</sub> @1.6V [mA cm<sup>-2</sup>]</b>
<b>MEA15</b>	1.02	35.45	2.22
<b>MEA18</b>	1.31	73.88	8.52
<b>MEA21</b>	1.11	91.90	9.20
<b>MEA27</b>	1.64	51.99	14.60
<b>MEA28</b>	0.81	23.41	0.30
<b>MEA29</b>	0.88	21.31	0.36
<b>MEA30</b>	1.37	11.59	0.30
<b>MEA31</b>	1.09	64.20	1.82
<b>MEA34</b>	1.25	12.33	1.53
<b>MEA35</b>	2.68	68.18	15.63
<b>MEA36</b>	2.45	5.34	1.75
<b>MEA37</b>	-	8.98	1.48
<b>MEA38</b>	1.84	33.52	8.81
<b>MEA41</b>	1.24	29.83	6.25
<b>MEA45</b>	1.53	27.84	8.24
<b>MEA46</b>	1.1	23.13	3.69
<b>MEA47</b>	1.83	28.41	0.60
<b>MEA47bis</b>	1.68	24.38	6.19
<b>MEA48</b>	1.67	22.73	8.41
<b>MEA49</b>	1.90	212.73	19.89
<b>MEA50</b>	9.30	116.40	18.56

Tab.7: Risultati elettrochimici relativi a tutti gli assemblati membrana – elettrodi preparati.

Infine, nelle foto SEM a 10KX sono visibili le fibre del tessuto di Carbon Cloth ricoperte dalle particelle di catalizzatore: è nuovamente confermata la presenza predominante di grossi agglomerati per il deposito M37 e la maggior dispersione per il deposito M30.

Generalmente, la presenza di agglomerati dovuti a coalescenza delle particelle di Pt porta ad una diminuzione dell'area attiva del catalizzatore, con conseguente minore attività catalitica. In questo caso, infatti, non tutto il Pt è posizionato sulla superficie dove possono essere presenti i reagenti, ma si trova all'interno degli agglomerati, quindi in posizione del tutto inefficace ai fini della reazione da catalizzare.

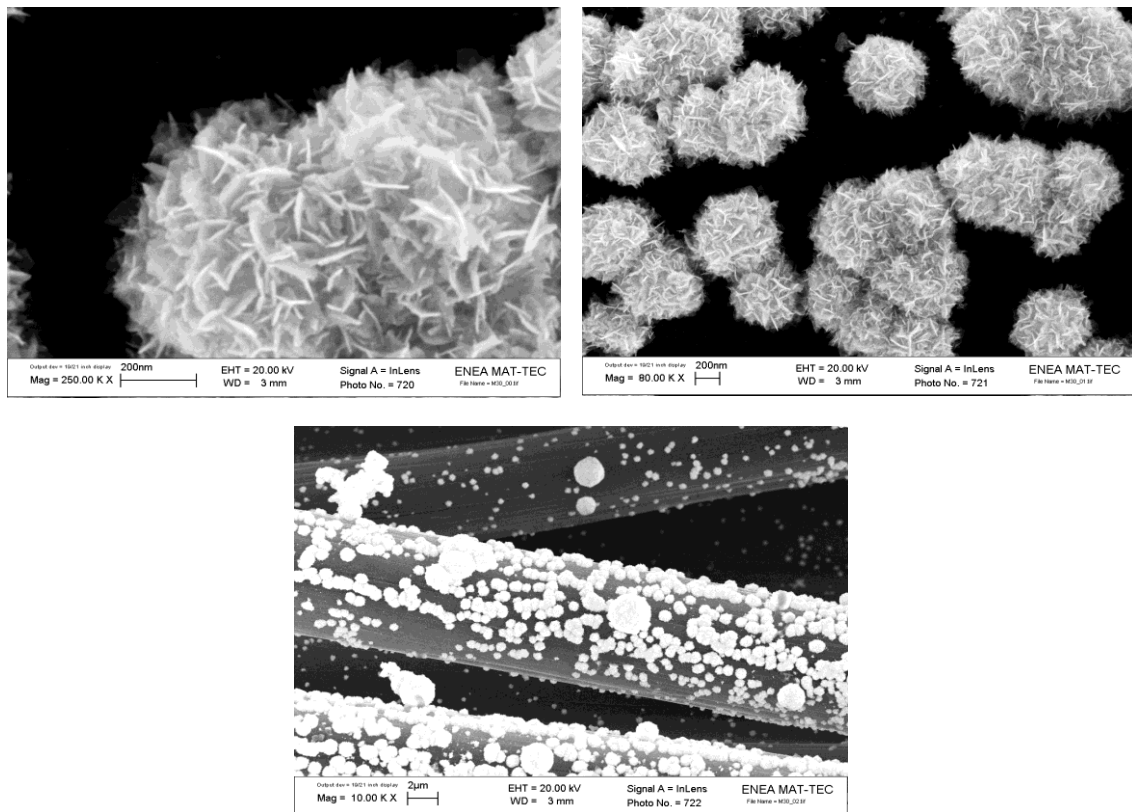


Fig.13: Immagini FEG-SEM a 250KX, 80KX e10KX del campione M30 (GED).

Un'ultima osservazione riguarda la compresenza su entrambi i campioni di particelle di diverse dimensioni, indice del processo di nucleazione successiva che avviene durante la deposizione. Questo fenomeno comporta la formazione dei nuclei di Pt in tempi successivi, con conseguente accrescimento differenziato e presenza di disomogeneità, in termini di dimensione delle particelle, sul prodotto finale.

Infine, per entrambi i sistemi si osserva una buona copertura (forse leggermente più omogenea per l'M30) di tutto il substrato carbonioso (Fig.15).

Il confronto tra i dati ottenuti sui MEA41, 45 e 48 (catodi M29, M37 e M47 rispettivamente e stesso anodo contenente Ir) permette di valutare tutte le tecniche di deposizione e le condizioni di deposizione applicate. Infatti si possono così paragonare i risultati del campione M29 (preparato nello stesso modo del M30, GED), di quello M37 (PED,  $Q_{ED}=16$ ) e M47 (PED,  $Q_{ED}=32$ ).

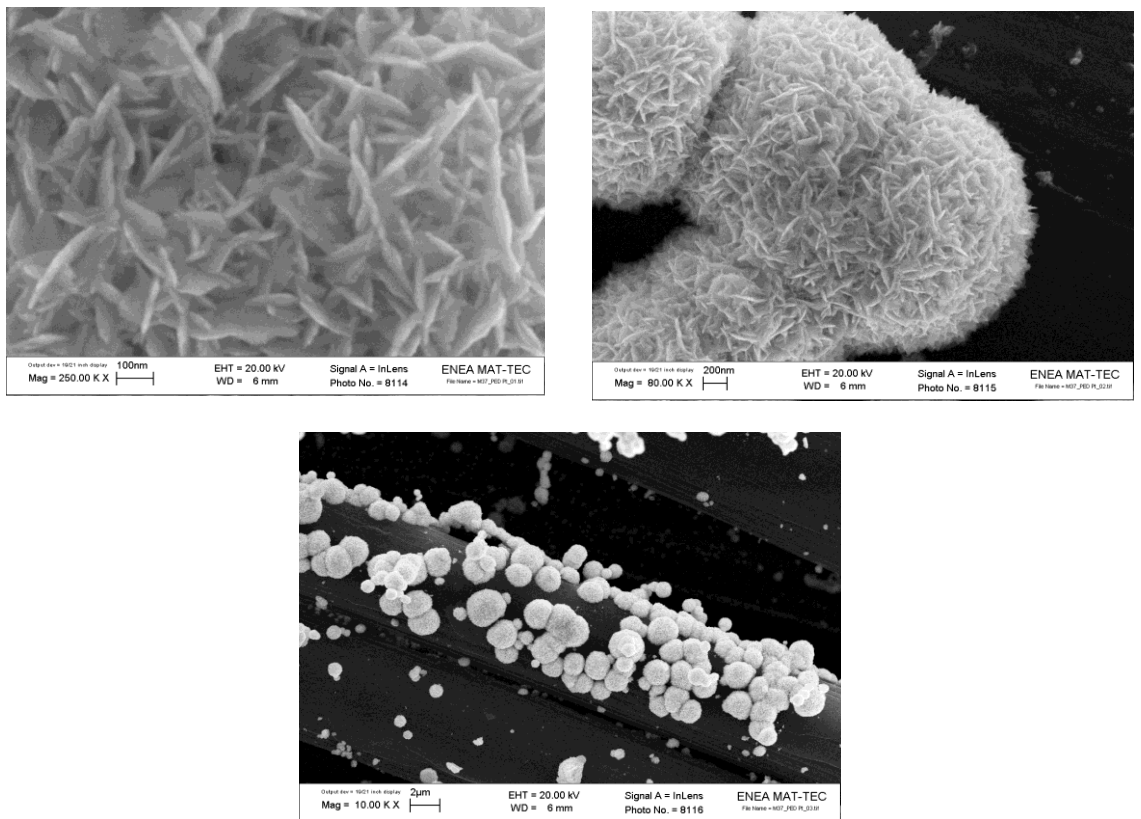


Fig.14: Immagini FEG-SEM a 250KX, 80KX e 10KX del campione M37 (PED).

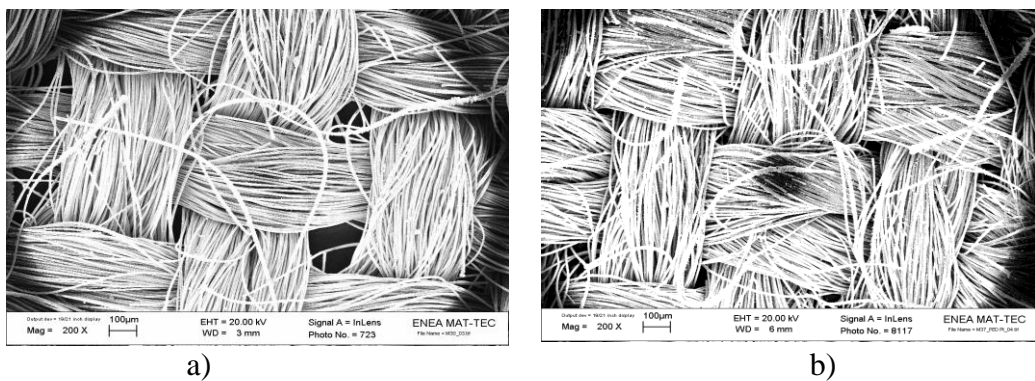


Fig.15: Immagini FEG-SEM a 200X dei campioni a) M30 (GED) e b) M37 (PED).

Dalle misure elettrochimiche di elettrolisi si ottengono valori di densità di corrente a 2V maggiori per il M29, poi per il M37 ed infine per il M47. Tenendo conto però delle differenti quantità di Pt presenti, la situazione si modifica, come mostrato in Fig.16.

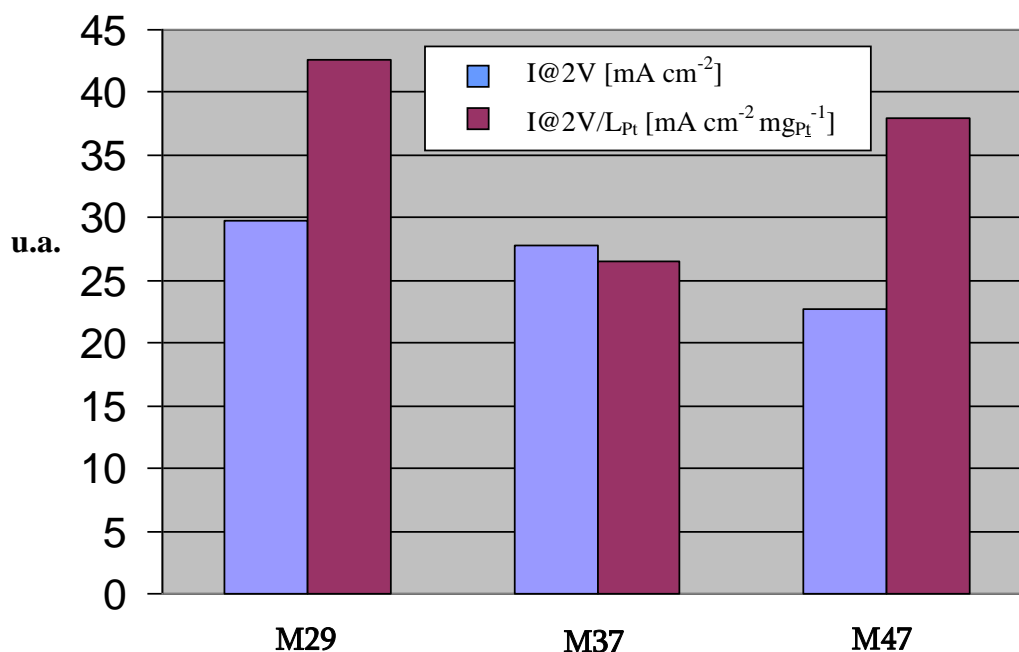


Fig.16: Istogramma relativo ai risultati ottenuti dalle misure di elettrolisi per i tre campioni elettrodepositati di Pt M29 (GED), M37 (PED,  $Q_{ED}=16$ ) e M47 (PED,  $Q_{ED}=32$ ). I dati sono stati elaborati anche tenendo conto delle diverse quantità di Pt ( $L_{Pt}$ ).

La deposizione GED produce in ogni caso i campioni più attivi e quindi con un'area attiva più elevata. Per le deposizioni PED, invece, il fatto di ottenere valori di densità di corrente diversi in termini assoluti o pesati per la quantità di Pt, indica che i due campioni si differenziano per l'attività del catalizzatore, dovuta sia a differenza di superficie attiva che di caratteristiche morfologiche. Le immagini FEG-SEM dei tre campioni aiutano a chiarire tale aspetto (Fig.17 per il M47, Fig.13 per il M29 e Fig.14 per il M37, già riportate). Sia le immagini a 80KX che a 10KX evidenziano che la dimensione delle particelle del campione M37 è maggiore di quella dell'altro campione PED (M47): le prime infatti misurano tutte diametri di minimo 2  $\mu\text{m}$ , mentre l'altro deposito è costituito da particelle di dimensione più variabile (nucleazione successiva) ma comunque tendenzialmente minori di tale dimensione.

E' chiaro quindi che nel caso del M37 si ha una maggiore agglomerazione delle particelle di Pt con conseguente diminuzione dell'area attiva e delle prestazioni nella reazione di elettrolisi, nonostante il maggior contenuto di catalizzatore. Il campione M29 (GED) presenta invece una dimensione più omogenea delle particelle che si attesta intorno a 400-800 nm (a parte pochi agglomerati di diametro massimo pari a 2  $\mu\text{m}$ ) e, al contrario dei depositi PED, una copertura molto più uniforme di tutto il substrato di Carbon Cloth.

Per quanto riguarda la morfologia superficiale visibile nelle immagini a 500KX (Fig.18), tutti i campioni sono caratterizzati da struttura lamellare nanostrutturata e con dimensioni di tali formazioni via via maggiori per il campione GED, PED con  $Q_{ED}=16$  e PED con  $Q_{ED}=32$ .

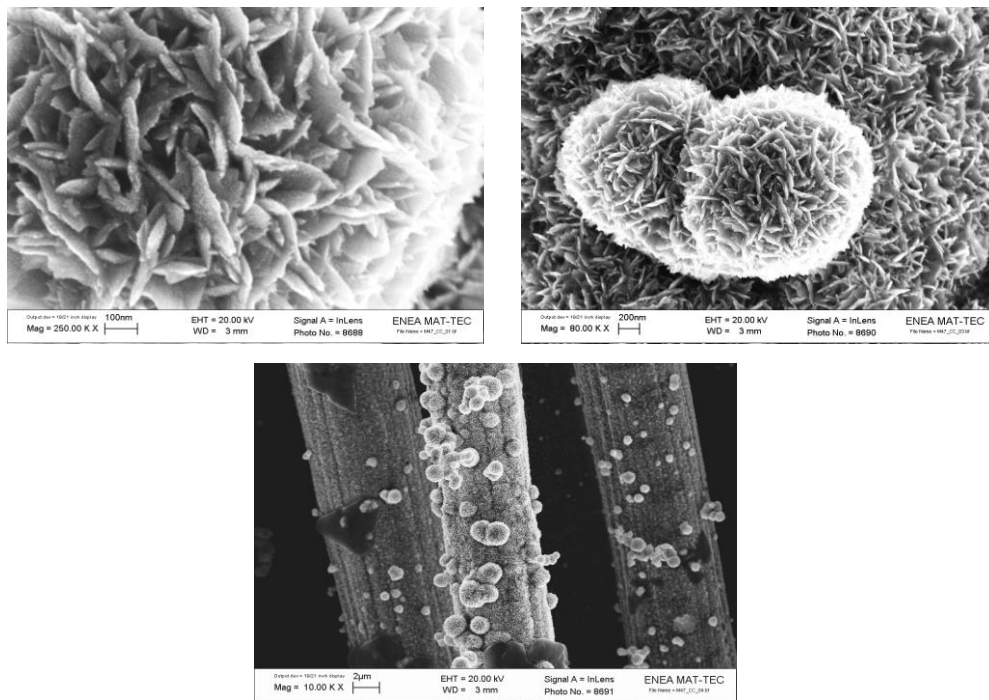


Fig.17: Immagini FEG-SEM a 250KX, 80KX e 10KX del campione M47 (PED,  $Q_{ED}=32$ ).

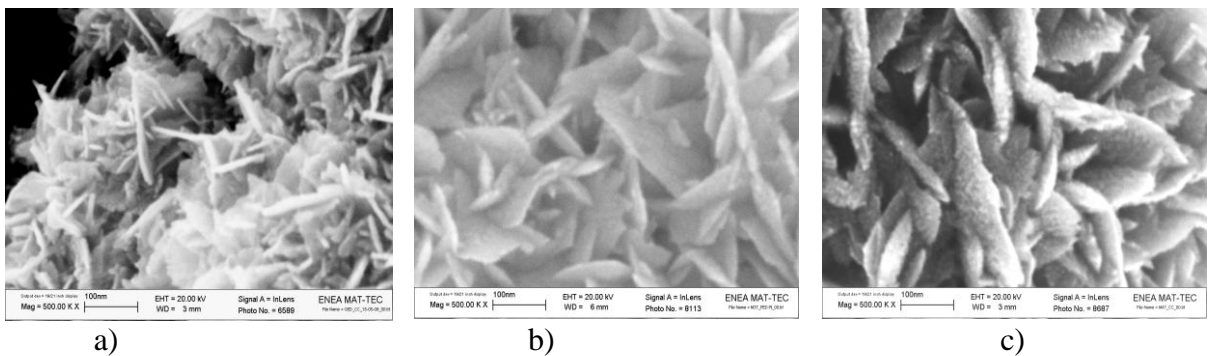


Fig.18: Immagini FEG-SEM a 500KX a) M29; b) M37; c) M47.

### 3.1.2.2 Efficienza di elettrodeposizione

Facendo riferimento ai campioni i cui risultati sono stati appena discussi (M29, M37 e M47), un ultimo commento riguarda la diversa efficienza di deposizione tra le tecniche e le condizioni impiegate: si nota infatti che il campione caratterizzato da un minor valore di  $Q_{ED}$  (M37), presenta del tutto inaspettatamente il valore più alto di  $L_{Pt}$ .

Ciò significa che probabilmente sarebbe meglio lavorare con valori ancor più bassi di  $Q_{ED}$ , cui dovrebbe corrispondere un'efficienza di deposizione maggiore. Da precedenti lavori condotti nel nostro laboratorio, infatti, era stato evidenziato l'andamento della quantità di Pt depositata in funzione della densità di carica di deposizione mostrato in Fig.19.

Si osserva che all'aumentare della densità di carica di deposizione, la quantità di Pt depositata presenta un aumento lineare solo fino ad un certo valore. Superata tale soglia,  $L_{Pt}$  si mantiene costante o (come nel caso dei nostri campioni) tende addirittura a diminuire.

Una spiegazione di tale comportamento può essere dovuta al fatto che, man mano che sulla superficie del supporto aumentano le particelle di catalizzatore, inizia a verificarsi una reazione collaterale "parassita", cioè la reazione di formazione dell'idrogeno (data la bassa sovratensione del Pt) che ha luogo nell'ambiente acido della soluzione di deposizione.

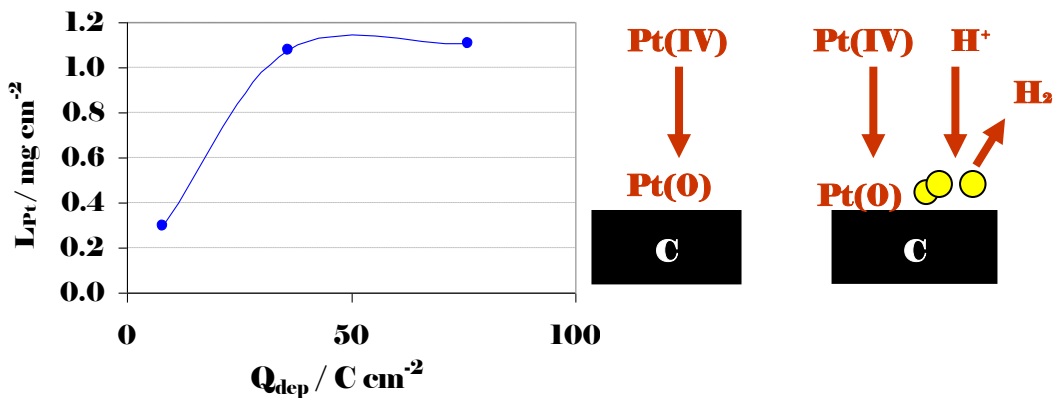


Fig.19: Andamento della quantità di Pt ( $L_{Pt}$ ) in funzione della densità di carica di elettrodeposizione ( $Q_{ED}$ ) e rappresentazione schematica delle reazioni che avvengono durante il processo di deposizione.

### 3.1.2.3 Effetto del Nafion ionomero

Usualmente, sugli elettrodi utilizzati nelle celle a combustibile polimeriche (il cui funzionamento è in linea di principio molto simile a quello degli elettrolizzatori a polimero

solido) viene dispersa una certa quantità di soluzione alcolica di Nafion ionomero. In tal modo si rende più estesa la zona di reazione (detta “interfaccia tripla”) in cui sono contemporaneamente presenti un conduttore elettronico (supporto carbonioso), un conduttore ionico (film di Nafion a contatto con la membrana polimerica) ed a cui hanno accesso i reagenti (Fig.20).

Per verificare la necessità dell’aggiunta di un’opportuna quantità di Nafion ionomero anche ai sistemi da noi studiati, sono stati preparati due assemblati (MEA41 e MEA47) che si differenziano solamente per l’assenza o la presenza di tale sostanza. I due materiali catodici sono stati preparati per elettrodeposizione GED (M29) e contengono  $0.70 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ . Dalle misure di EIS si ricava un valore di resistenza minore per il campione senza aggiunta di Nafion ( $R_{\text{MEA41}}=1.24 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$  contro  $R_{\text{MEA47}}=1.83 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ ); inoltre, anche i valori di densità di corrente misurati a 1.6V ed a 2V per il campione senza Nafion risultano migliori ( $6.25 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $29.83 \text{ mA cm}^{-2}$  contro  $0.60 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $28.41 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

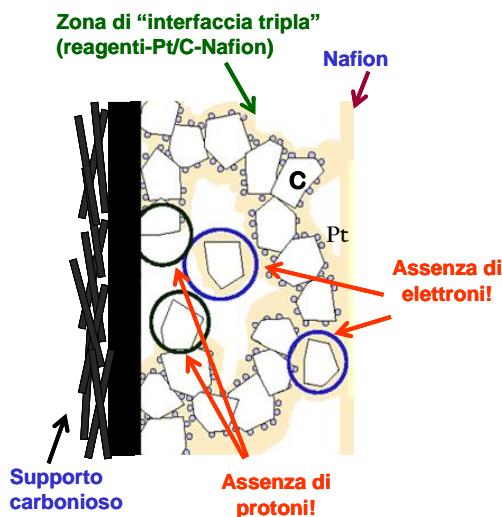


Fig.20: Descrizione dell’interfaccia elettro-elettrolita e della zona di “interfaccia tripla” in cui ha luogo la reazione elettrocatalitica.

#### 3.1.2.4 Attivazione del substrato carbonioso (Carbon Cloth)

Il processo di elettrodeposizione è fortemente dipendente dalla presenza sulla superficie del substrato di siti caratterizzati da un’elevata energia: la nucleazione del Pt infatti avviene di preferenza su queste posizioni in quanto l’interazione catalizzatore-substrato risulta più forte.



Esistono diversi metodi mediante i quali è possibile aumentare il numero di siti attivi superficiali: nel nostro lavoro abbiamo scelto un trattamento piuttosto semplice che consiste nel trattare il Carbon Cloth a caldo in soluzione di  $\text{HNO}_3$  3M per 2h. Dopo il trattamento del substrato, è stata eseguita una deposizione GED ottenendo il campione M29 (a cui è poi stata addizionata una certa quantità di Nafion ionomero). I risultati sono poi stati confrontati con quelli del deposito M28, prodotto nelle medesime condizioni sperimentali ma senza il pretrattamento del supporto di Carbon Cloth.

Una prima differenza consiste nella quantità di Pt depositata (Tab.1 del Capitolo precedente): il campione M28 presenta  $L_{\text{Pt}}=0.47 \text{ mg cm}^{-2}$ , mentre il M29 un valore più elevato ( $L_{\text{Pt}}=0.70 \text{ mg cm}^{-2}$ ). Questo risultato indica che sicuramente il trattamento in  $\text{HNO}_3$  ha avuto effetto, dando luogo infatti ad una maggiore deposizione di Pt pur utilizzando esattamente gli stessi parametri di deposizione.

Le misure di elettrolisi però mostrano che in realtà il campione migliore è il M28, con un valore di  $I@2\text{V}$  pari a  $23.41 \text{ mA cm}^{-2}$  rispetto a quello misurato per il M29, pari a  $21.31 \text{ mA cm}^{-2}$ . Tale risultato è ulteriormente confermato tenendo conto del diverso  $L_{\text{Pt}}$ , come indicato nell'istogramma in Fig.21.

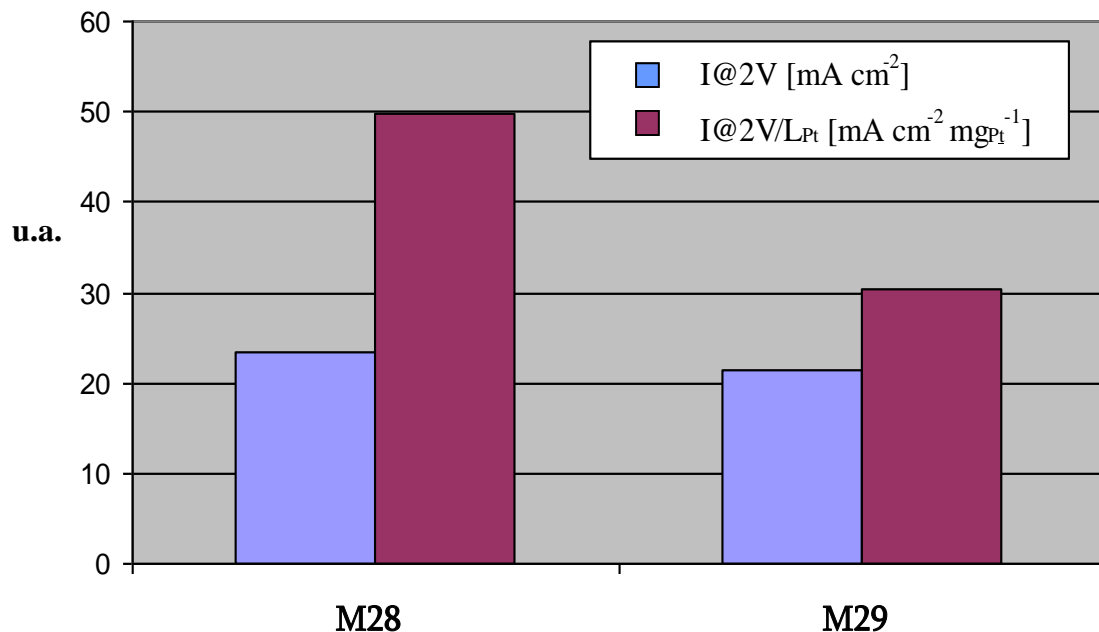


Fig.21: Iistogramma relativo ai risultati delle misure di elettrolisi per i campioni elettrodepositati GED M28 (senza attivazione del substrato) e M29 (con attivazione del substrato), tenendo anche conto del diverso  $L_{\text{Pt}}$ .

Le immagini FEG-SEM dei campioni a 10KX (Fig.22) mostrano che il campione M28 è caratterizzato da una distribuzione più uniforme delle particelle di Pt sul substrato e da una maggiore omogeneità in termini di dimensione delle particelle stesse.

Sul M29 invece sono presenti agglomerati piuttosto grossi (superiori anche a 2  $\mu\text{m}$ ), responsabili di una area superficiale inferiore e quindi di una peggior attività catalitica, oltre che una scarsa copertura del substrato.

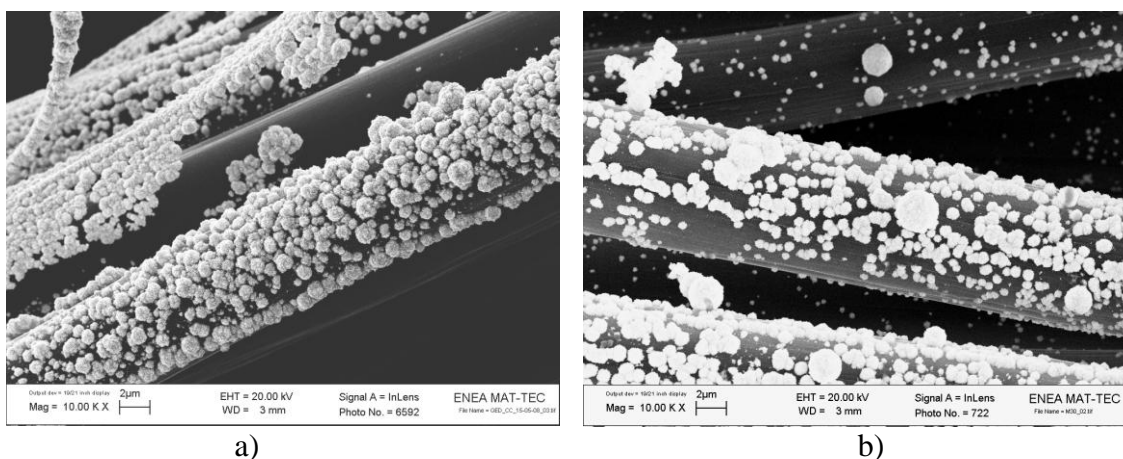


Fig.22: Immagini FEG-SEM a 10KX a) M28; b) M29.

### 3.1.2.5 Confronto tra Pt elettrodepositato mediante GED e campione commerciale LT120 (BASF)

Sono stati confrontati i risultati di due assemblati che utilizzano lo stesso anodo (contenente Ir) e due diversi catodi: il MEA41 contiene un catodo con Pt elettrodepositato mediante GED (M29) ed il MEA46 il catodo commerciale LT120 (BASF).

Evidenti differenze sono mostrate dalle immagini FEG-SEM (Fig.23 per il campione LT120 e Fig.13 per il M29, già presentata): si nota facilmente dalle figure a maggiore ingrandimento che il Pt è sicuramente stato depositato in modo diverso. Per il campione commerciale infatti, non è distinguibile la presenza di particelle o agglomerati nanostrutturati, ma la superficie si presenta come un continuo piuttosto poroso ed irregolare (Fig.24).

Il campione inoltre risulta essere molto differente dai sistemi studiati e messi a punto nei nostri laboratori e dal produttore non sono state fornite descrizioni specifiche. Dalle Fig.25 si può osservare la presenza di lunghe fibre carboniose (diametro circa 10  $\mu\text{m}$ ) che fungono da supporto all'intero sistema. Il deposito superficiale contenente Pt sembra essere depositato

mediante processi di spalmatura seguiti da rolling. L'analisi spettrofotometrica ha rivelato la presenza di un carico di Pt pari a  $0.5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ .

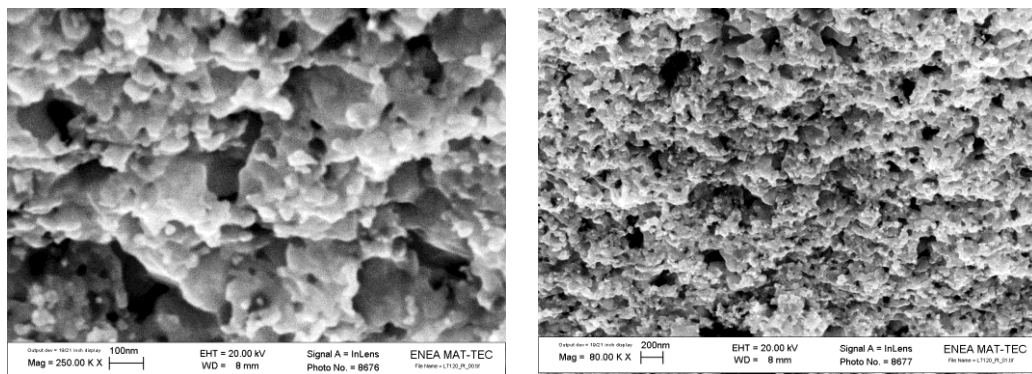


Fig.23: Immagini del campione commerciale LT120 (BASF) a 250KX e 80KX.

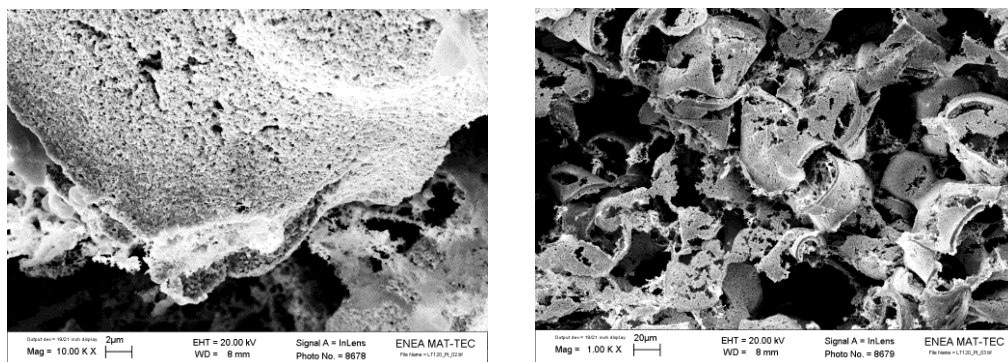


Fig.24: Immagini del campione commerciale LT120 (BASF) a 10KX e 1KX.

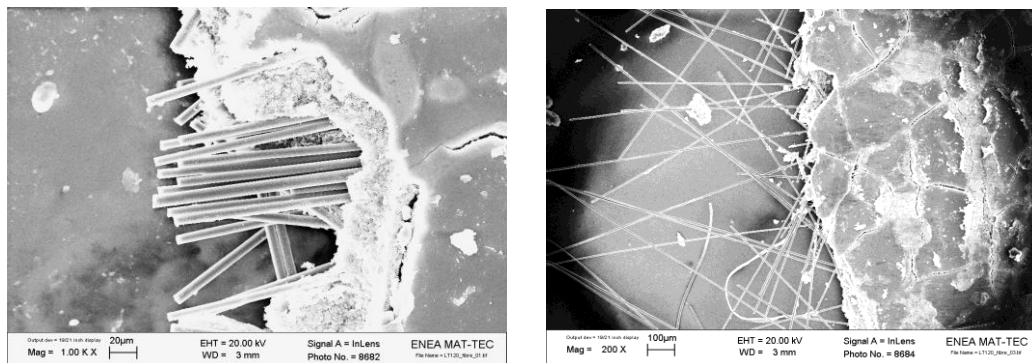


Fig.25: Immagini del campione commerciale LT120 (BASF) a 1KX e 200X.

Le misure elettrochimiche evidenziano le buone prestazioni del campione preparato per GED, ottenendo un valore di  $I@2V/L_{Pt}$  di  $42.61 \text{ mA cm}^{-2} \text{ mg}_{Pt}^{-1}$ , confrontato con quello del campione commerciale pari a  $46.26 \text{ mA cm}^{-2} \text{ mg}_{Pt}^{-1}$ .

### 3.1.2.6 Confronto tra i migliori materiali catodici preparati e materiali catodici commerciali

Sono stati presi in considerazione MEA in cui si utilizzano catodo e anodo uguali. Per semplicità descrittiva nella Tab.8 vengono riportati i campioni confrontati, elencati secondo la tipologia. Per ciascuno sono indicati anche i risultati ottenuti dalle misure elettrochimiche e la quantità di platino ( $L_{Pt}$ ), ottenuta dall'analisi spettrofotometrica.

Tipologia elettrodi	MEA	$I_{max} @ 2 V$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	HRF @ OCV [Ω cm <sup>2</sup> ]	$L_{Pt}$ [mg <sub>Pt</sub> cm <sup>-2</sup> ]
<i>Membrana catalizzata</i>	MEA08	24.58	1.044	0.71
<i>Catalizzatori commerciali</i>	MEA15	35.51	1.007	1.00
	MEA18	73.88	1.307	2.99
	MEA20	21.44	1.219	3.00
	MEA21	91.90	1.113	3.00
<i>Membrana catalizzata+ catalizzatore commerciale</i>	MEA27	51.99	1.642	3.10
<i>GED</i>	MEA28	19.77	0.812	0.47
	MEA29	21.31	0.883	0.70
	MEA30	11.59	1.377	0.70
<i>Elettrodo commerciale (LT120)</i>	MEA31	30.23	0.812	0.50

Tab.8: Schema riassuntivo dei campioni preparati (MEA), risultati ottenuti dalle misure di elettrolisi, di impedenza e quantitativo di platino ( $L_{Pt}$ ).

I risultati più significativi sono schematicamente riportati nell'istogramma di Fig.26 in cui sono mostrati i valori della densità massima di corrente raggiunti alla tensione di 2V e il rapporto tra tale valore e la quantità di platino presente nel campione. Come si può osservare, considerando i valori di  $I_{\max} / L_{Pt}$ , i campioni che presentano i migliori risultati, più simili a quelli del sistema commerciale LT120 della BASF, sono i MEA che contengono la membrana catalizzata (MEA08) e gli elettrodi preparati per elettrodeposizione (MEA28-29). Questo risultato si può spiegare tenendo conto del fatto che mediante queste tecniche di deposizione del catalizzatore, si ottiene una maggiore utilizzazione del platino in termini di area attiva, in quanto in tali campioni solo una piccola parte di catalizzatore non si trova localizzata nei siti di reazione.

I campioni con minor rapporto  $I/L_{Pt}$  contengono catodi con Pt/C al 40% wt (MEA18, MEA21 e MEA27): in questo caso è probabile che si sia verificata una diminuzione della superficie attiva a causa della coalescenza delle particelle di Pt, non ben ancorate alla superficie del supporto.

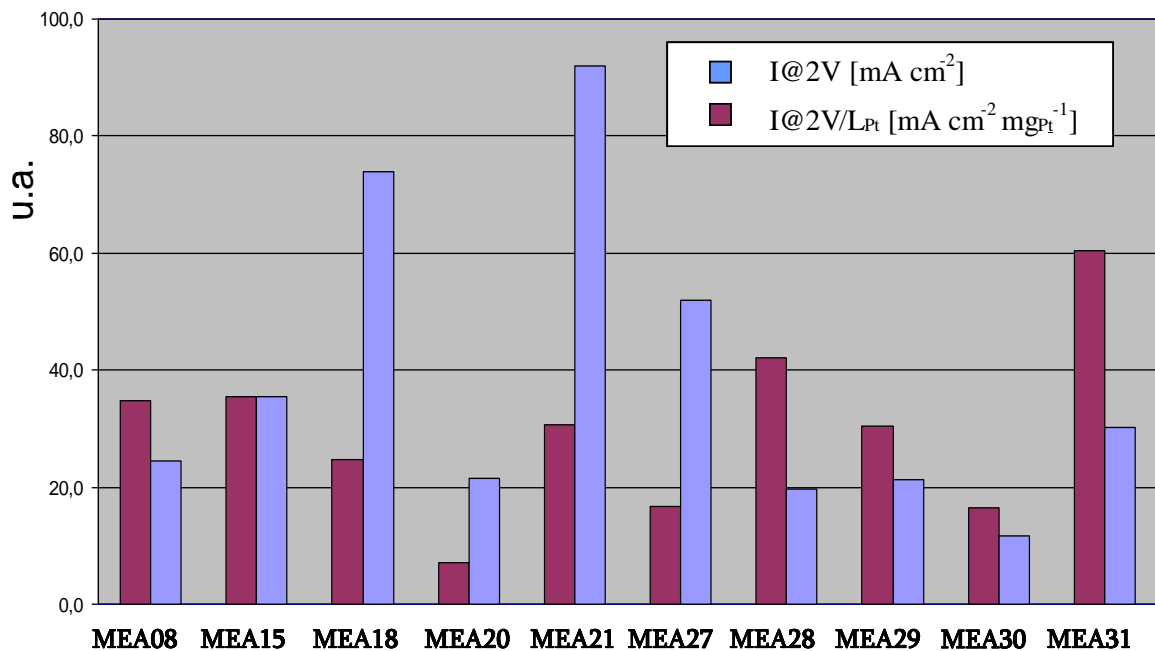


Fig.26: Valori di densità di corrente massima raggiunta a 2 Volt) e pesati per il carico di platino per MEA elencati in Tab.8.

### 3.1.3 Materiale anodico

#### 3.1.3.1 Elettrodeposizione GED

Per confrontare i risultati ottenuti dai materiali anodici in cui l'Ir è stato depositato mediante elettrodeposizione GED da soluzione di "Ir complex", sono stati presi in considerazione tre assemblati (MEA37, 45 e 49) che contengono lo stesso catodo (M37, con Pt depositato tramite PED).

In particolare, il campione M38 (contenuto nel MEA37) è stato ottenuto imponendo una densità di corrente anodica di segno negativo ( $0.180 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $Q_{ED}=0.150 \text{ C cm}^{-2}$ ), il M41 la stessa densità di carica e di corrente ma con segno positivo ed infine il M49 una densità di corrente (positiva) e di carica notevolmente più alte ( $4.75 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $Q_{ED}=36 \text{ Ccm}^{-2}$ , stesse condizioni del deposito di Pt M29).

I tre materiali presentano risultati elettrochimici estremamente differenti: le  $I@2V$  e a  $1.6V$  per il primo campione sono rispettivamente pari a  $8.98$  e  $1.48 \text{ mA cm}^{-2}$ , per il secondo  $27.84$  e  $8.24 \text{ mA cm}^{-2}$  ed infine  $212.73$  e  $19.89 \text{ mA cm}^{-2}$  per il terzo (valore notevolmente elevato).

Anche in questo caso la risposta ottenuta dalle misure di elettrolisi è strettamente correlata con le caratteristiche morfologiche dei diversi depositi come si può osservare dalle figure seguenti (Fig. 27 per il M38, Fig.28 per il M41 e Fig.29 per il M49).

Il campione M38 presenta un deposito di Ir molto scarso (bassissima copertura delle fibre), costituito da poche particelle di dimensioni variabili tra gli  $80$  ed i  $150 \text{ nm}$  ed agglomerati di qualche centinaio di nanometri. Dall'immagine a  $250KX$  si evidenzia una morfologia superficiale piuttosto arrotondata ed irregolare.

Al contrario, il campione M41, ottenuto con gli stessi parametri di deposizione (in valore assoluto) mostra una estrema omogeneità in termini di copertura del substrato ( $10KX$ ) ed un deposito del tutto uniforme ( $80KX$ ). Le particelle di Ir in questo caso sono di dimensioni di circa  $100 \text{ nm}$  ma non sono presenti agglomerati. La superficie delle particelle ( $250KX$ ) infine si presenta meno arrotondata ed è visibile la nanostruttura superficiale. Il fatto che si ottengano risultati così differenti tra questi due campioni, è dovuto al fatto che, mentre per l'elettrodeposizione del Pt si deve applicare una corrente anodica di segno negativo (presenza di complessi del Pt positivi nella soluzione del precursore), nel caso dell'Ir è necessario applicare una corrente di segno opposto, in modo tale da permettere la deposizione del metallo a partire da complessi di carica negativa (Ir complessato con gruppi ossalato  $C_2O_4^{2-}$ ).

L'ultimo materiale anodico confrontato (M49) è caratterizzato da un deposito di Ir estremamente ricco e la copertura delle fibre è pressochè completa: si nota in particolare la presenza di strutture molto porose e con superficie estremamente frastagliata, indice di elevata area attiva e quindi di ottime proprietà elettrocatalitiche. Le dimensioni delle particelle sono inferiori rispetto agli altri due campioni (intorno a 50-80 nm) e con nanostruttura superficiale molto evidente.

Oltre che con i metodi utilizzati per produrre i campioni appena discussi, l'Ir è stato depositato in maniera differente: per elettrodeposizione (con corrente di segno negativo) da soluzione di  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  0.005M in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M (complessi positivi dell'Ir, M34) e per *dipping* dalla stessa soluzione (M36).

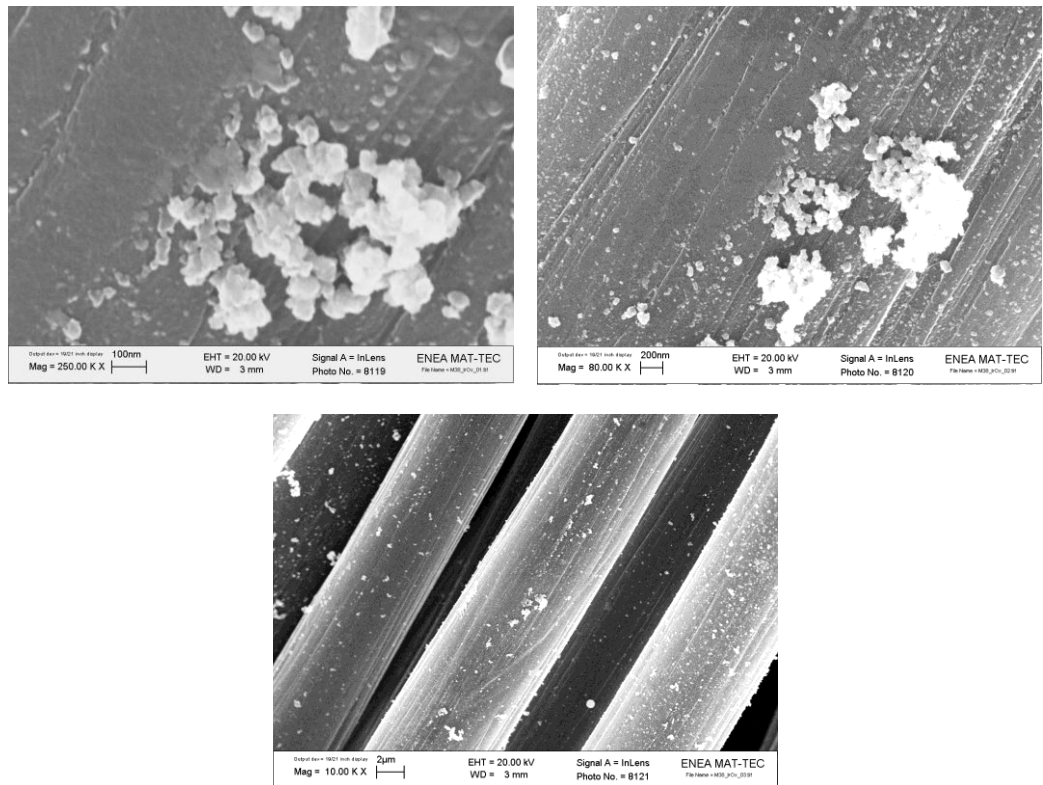


Fig.27: Immagini FEG-SEM a 250 KX, 80KX e 10KX per il campione M38.

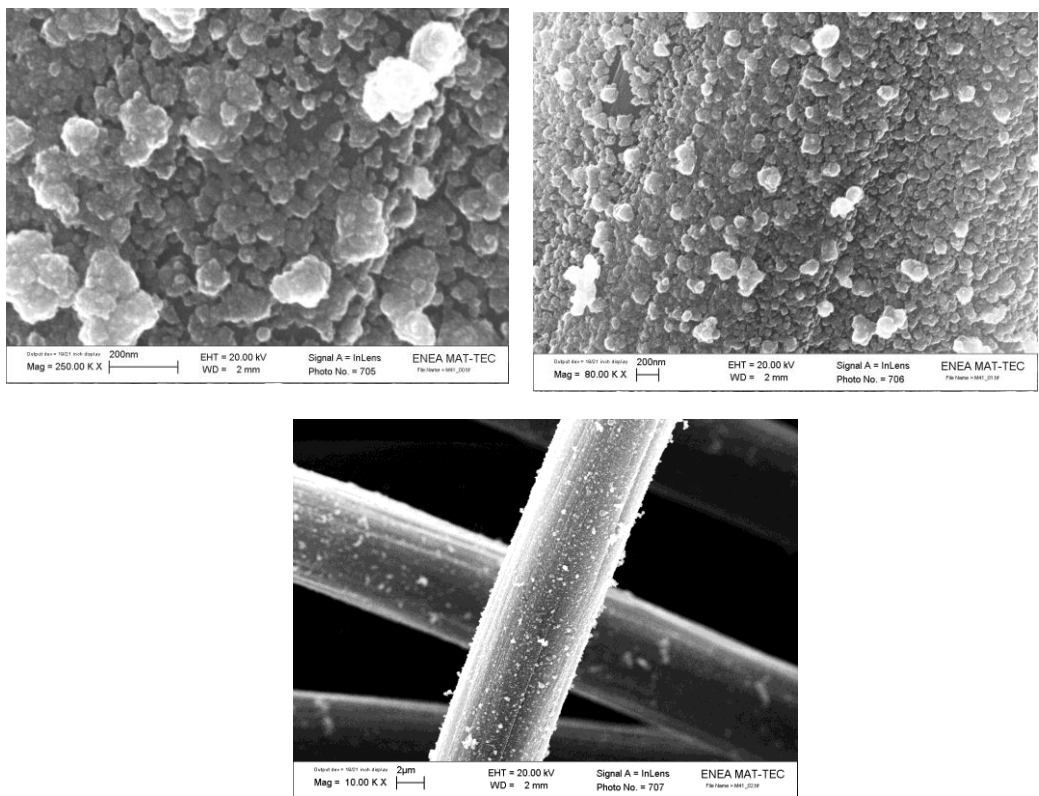


Fig.28: Immagini FEG-SEM a 250 KX, 80KX e 10KX per il campione M41

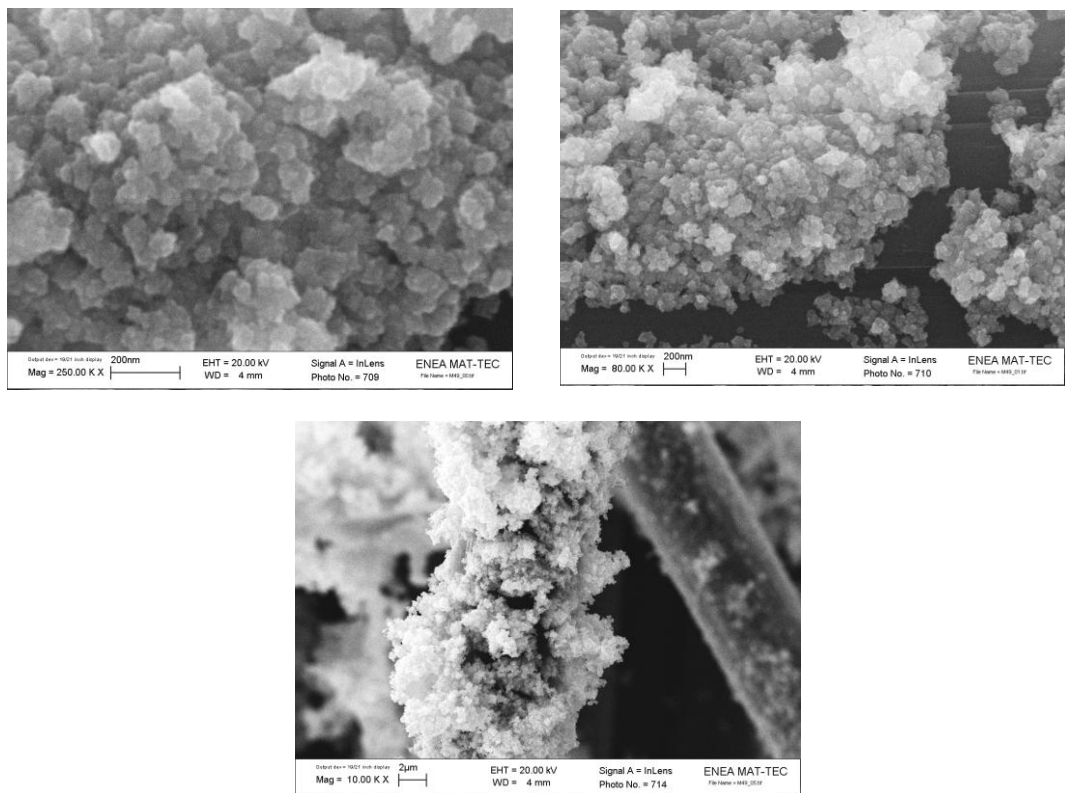


Fig.29: Immagini FEG-SEM a 250 KX, 80KX e 10KX per il campione M49.



Le misure elettrochimiche dei MEA34, 36 e 41 (contenente il campione M41 già mostrato,  $I@2\text{ V}=29.83\text{ mA cm}^{-2}$  e  $R_{\min}=1.24\text{ }\Omega\text{ cm}^2$ ) permettono di valutare l'impiego della differente soluzione del precursore dell'Ir.

Il campione che fornisce i risultati peggiori è senza dubbio quello preparato per *dipping*, non solo in termini di densità di corrente ottenuta ( $I@2\text{ V}=5.34\text{ mA cm}^{-2}$ ) ma anche in termini di resistenza ( $R_{\min}=2.45\text{ }\Omega\text{ cm}^2$ ). Risultati leggermente migliori si ottengono per l'M36 ( $I@2\text{ V}=12.33\text{ mA cm}^{-2}$  e  $R_{\min}=1.25\text{ }\Omega\text{ cm}^2$ ).

Per il campione M34 le immagini FEG-SEM sono estremamente significative (Fig.30), in quanto mostrano la presenza solamente di pochissime particelle di Ir (evidenziate in particolare dall'immagine a 200KX con rivelatore a raggi retrodiffusi) e la praticamente nulla copertura delle fibre carboniose.

Il materiale anodico preparato per *dipping* (M36) è caratterizzato da una superficie molto liscia ed omogenea con pochissimi agglomerati di Ir, evidenziati dall'immagine a 80KX (Fig.31). Si può quindi concludere che la soluzione utilizzata come precursore non è adatta ad ottenere i materiali anodici di nostro interesse.

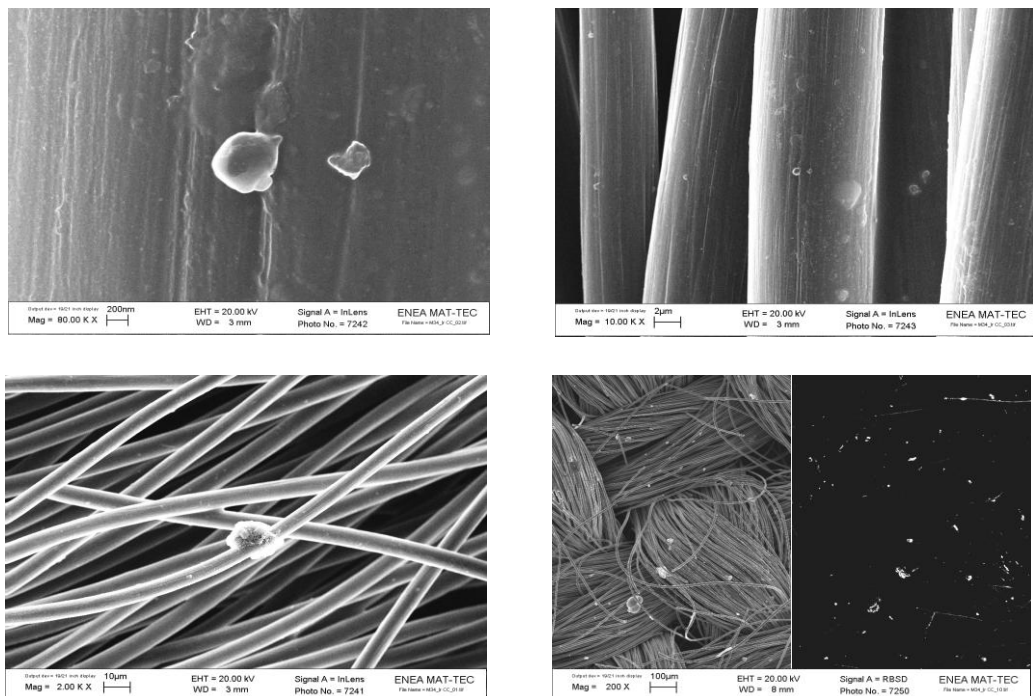


Fig.30: Immagini FEG-SEM a 80KX, 10KX, 2KX e 200X per il campione M34.

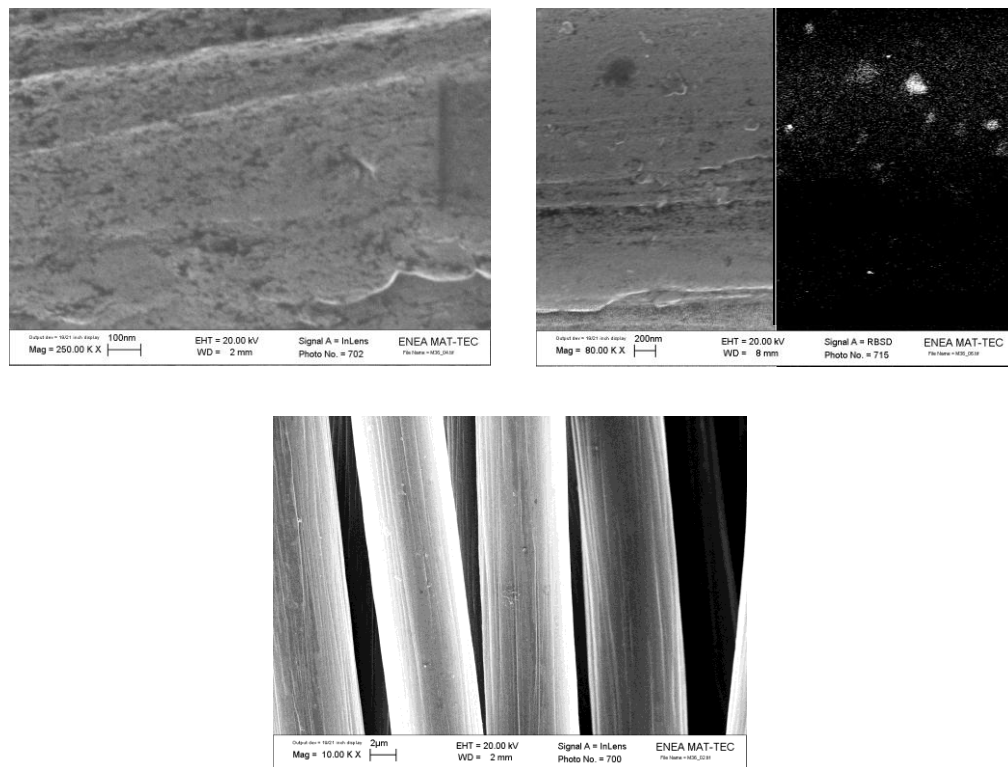


Fig.31: Immagini FEG-SEM a 250K, 80KX e 200X per il campione M36.

### 3.1.3.2 Prestazioni dei migliori assemblati membrana-elettrodi preparati e dei sistemi commerciali di riferimento

Prima di trattare i materiali su supporto di Ti, è interessante confrontare i migliori risultati ottenuti dai materiali da noi preparati con quelli dei sistemi commerciali scelti come riferimento. Tale confronto sarà quindi condotto tra i nostri campioni M01 (membrana catalizzata con Pt) e MEA 49 (catodo: Pt PED su Carbon Cloth, M37; anodo: contenente Ir, ottenuto per GED su Carbon Cloth, M49) e quelli commerciali LT120 BASF (MEA31) e membrana catalizzata ION POWER (MEA50, catodo: Pt; anodo: Ir).

Nella Fig.32 sono riportati i valori di  $I@2V$  ottenuti dalle misure elettrochimiche: si osserva che l'assemblato preparato per elettrodeposizione sia di Pt che di Ir presenta valori molto più elevati anche dei due campioni commerciali di riferimento.

La membrana catalizzata con Pt messa a punto nei nostri laboratori si avvicina abbastanza al risultato del campione LT120, anche se ulteriori modifiche del processo (tempi di

impregnazione o riduzione differenti, variazione delle concentrazioni utilizzate) potranno senza dubbio migliorarne le prestazioni.

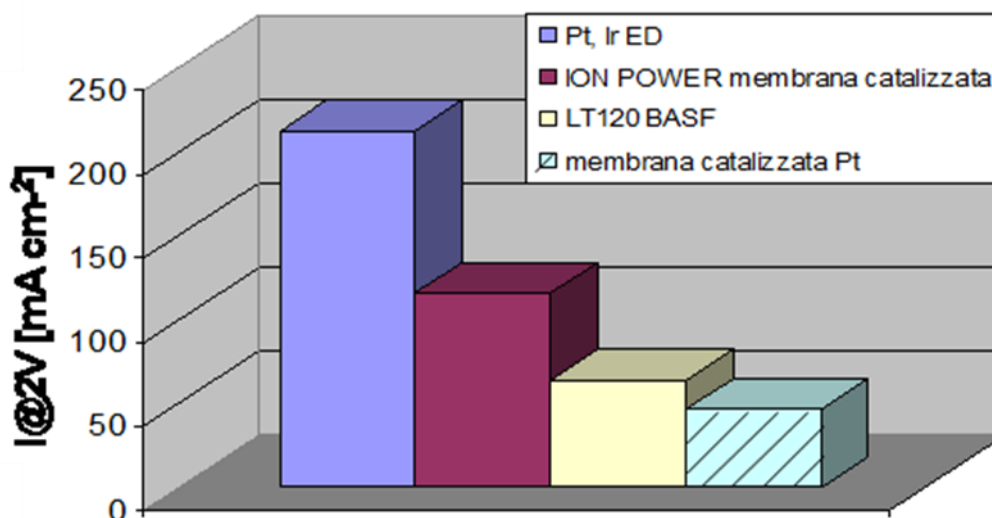


Fig.32: Confronto tra i risultati elettrochimici ottenuti per materiali messi a punto nei nostri laboratori e campioni commerciali di riferimento.

### 3.1.3.3 Lamine di Ti

Nella Tab.9 sono elencate le lamine di Ti (i cui trattamenti sono già stati descritti nella Parte Sperimentale, Tab.5) ed i risultati dei test di elettrolisi.

Come si può osservare, vengono forniti degli intervalli di densità di corrente sia a 2V che a 1.6V. Tali numeri indicano il valore di I raggiunto (alla tensione indicata) dal campione prima e dopo test di elettrolisi della durata di 6h: si tratta quindi di osservare le prestazioni del materiale nel tempo, in condizioni effettive di lavoro. In particolare, i campioni sono stati mantenuti allo stesso potenziale (da 1.6 a 2V, con incrementi di 0.1V) per 1h e alla fine di questo tempo è stata di volta in volta misurata la densità di corrente raggiunta.

Questo tipo di misure inoltre ha permesso di verificare la stabilità del film di IrO<sub>x</sub> dal punto di vista puramente meccanico: in alcuni casi, infatti, si osserva chiaramente un distacco parziale del film o un suo evidente degrado.

Confrontando i valori riportati nella Tab.9, è possibile trarre conclusioni significative. Prima di tutto si nota che il campione che fornisce i peggiori risultati in termini di stabilità del depositi (ovvero maggior variazione % della I@2V) è il Ti10, che è l'unico campione a non

essere stato sottoposto a trattamento termico a 500°C, 1h prima della deposizione dell'Ir. In tal modo infatti si forma sulla superficie della lamina di Ti un film di TiO<sub>2</sub> che favorisce l'ancoraggio delle specie deposte successivamente.

Osservando ancora i risultati elettrochimici alla luce dei trattamenti a cui sono state sottoposte le lamine di Ti, si nota che i pretrattamenti superficiali (sabbiatura, attacco con soluzione di H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) producono effetti diversi.

Dalla Fig.33, in cui sono riportate le curve di elettrolisi dei campioni Ti4 (senza pretrattamento), Ti11 (sabbiato) e Ti12 (trattamento a caldo con soluzione di H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 10% wt), è evidente che il pretrattamento che produce i migliori effetti è l'attacco acido.

<b>Campione</b>	<b>I@2V</b> [mA cm <sup>-2</sup> ]	<b>I@1.6V</b> [mA cm <sup>-2</sup> ]	<b>Variazione %</b> <b>della I@2V</b>	<b>Commenti</b>
<b>Ti 4</b>	222-237	43-38.8	+6.8	Molto stabile dopo 6h elettrolisi
<b>Ti 5</b>	226-173	37-29	-23.5	Non stabile dopo 6h elettrolisi
<b>Ti 9</b>	81-64	7.7-5.9	-21.0	Poco stabile dopo 6h elettrolisi
<b>Ti 10</b>	151-280	11-4.2	-81.5	Non stabile dopo 6h elettrolisi
<b>Ti 11</b>	395-382	72-50	-3.3	Abbastanza stabile dopo 6h elettrolisi
<b>Ti 12</b>	315-327	54-65	3.8	Molto stabile dopo 6h elettrolisi

Tab.9: Risultati delle misure di elettrolisi sui materiali anodici costituiti da depositi di IrO<sub>x</sub> su lamine di Ti e relative osservazioni.

Un ultimo aspetto interessante deriva dal confronto tra i campioni in cui l'Ir è stato depositato per *dipping* (Ti4, Ti5, Ti11, Ti12) e quelli in cui vengono sfruttate tecniche di elettrodeposizione (Ti9, Ti10). La prima serie di campioni corrisponde ai valori più alti di densità di corrente: questo risultato non coincide con quello ottenuto sul supporto di Carbon Cloth. La differenza però consiste nella soluzione contenente il precursore dell'Ir che viene usata per l'impregnazione del substrato. Nel caso precedente, infatti, era stata usata una soluzione di H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> disciolto in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mentre in questo caso l'acido esacloroiridico viene

disciolto in una miscela 1:1 di  $\text{HCl}_{\text{conc.}}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Probabilmente lo zolfo provoca parziale avvelenamento del catalizzatore, con conseguenze negative sulle proprietà elettrocatalitiche.

I materiali anodici in cui l'Ir è stato elettrodepositato da soluzioni di "Ir complex" non danno buoni risultati. Una possibile spiegazione potrebbe essere dovuta alla quantità di Ir effettivamente depositata (per la sua determinazione sarebbe necessaria un'analisi di tipo chimico): infatti è stata già evidenziata la bassa efficienza di deposizione in particolari condizioni.

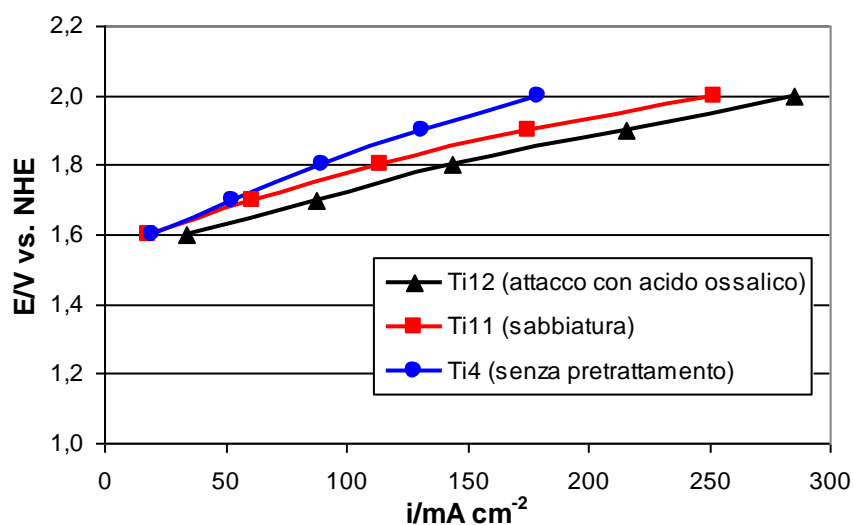


Fig.33: Curve di elettrolisi dei campioni Ti4, Ti11 e Ti12 sottoposti a pretrattamenti della superficie di Ti.

Pur non potendo misurare direttamente il carico di Ir (o di  $\text{IrO}_x$ ) sui campioni preparati, le analisi FEG-SEM costituiscono un valido mezzo per chiarire i comportamenti dei diversi campioni.

Se si analizzano le immagini ad alto ingrandimento dei campioni preparati per *dipping* (Fig.34 per Ti4, Fig.35 per Ti5 e Fig.36 per Ti11 e Fig.37 per Ti12) e per elettrodeposizione (Fig.38 per Ti9 e Fig.39 per Ti10), si nota che il primo metodo porta alla formazione di un deposito con superficie estremamente liscia, compatta e senza discontinuità mentre il secondo produce le ben note particelle nanostrutturate di dimensioni di circa 100 nm e, in alcuni casi, agglomerati di dimensioni maggiori. Un'eccezione è rappresentata dal campione Ti12: esso infatti mostra una superficie tutt'altro che liscia, caratterizzata da una struttura molto irregolare e frastagliata. Ciò può essere dovuto al fatto che il trattamento con acido ossalico è fortemente aggressivo (come dimostrato anche nel trattamento delle lamine di Ti porose di

seguito discusse) e quindi la superficie del supporto di Ti è modificata in maniera molto più consistente rispetto al trattamento meccanico (sabbatura, Ti10). Si crea così una base molto disomogenea ed irregolare che influenza la morfologia del film depositato su di essa, conferendo ad esso una superficie attiva molto elevata.

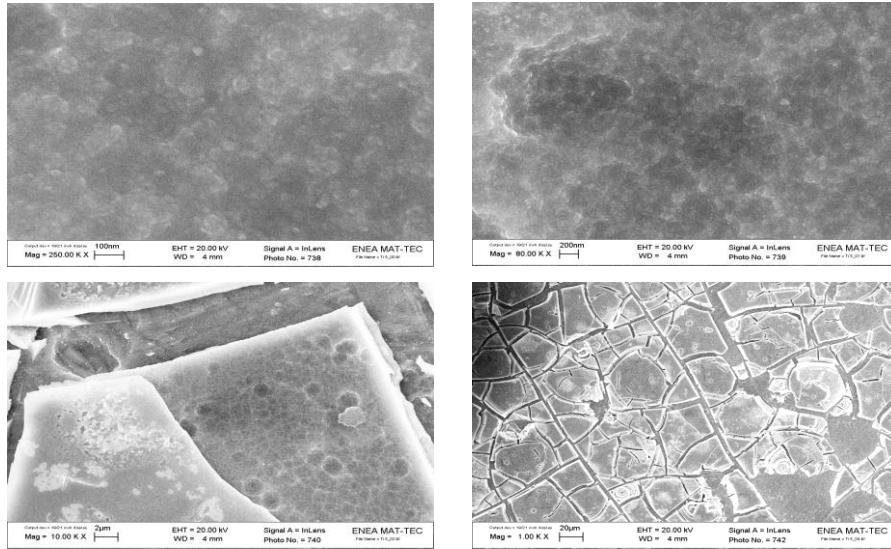


Fig.34: Immagini FEG-SEM a 250KX, 80KX, 10KX e 1KX del campione Ti4.

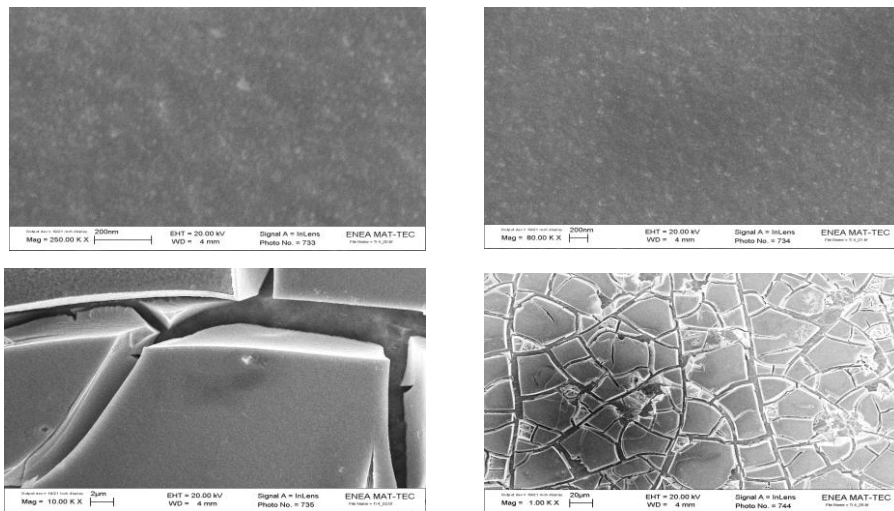


Fig.35: Immagini FEG-SEM a 250KX, 80KX, 10KX e 1KX del campione Ti5.

Le immagini a 10KX dei campioni Ti9 e Ti10 mostrano evidenti zone disomogenee in cui probabilmente si è verificato un distacco di scaglie del deposito o in cui non è avvenuta la deposizione. Questi fattori naturalmente contribuiscono all'instabilità del film e al degrado delle prestazioni nella reazione di elettrolisi.

Un aspetto molto interessante è rappresentato dalla presenza o meno di crepe e fratture sulla superficie del materiale anodico. Come si può notare dalle immagini a 1KX, i campioni che danno i migliori risultati sono quelli in cui sono evidenti crepe e fratture di piccole dimensioni ed omogeneamente disperse su tutta la superficie (Ti11 e Ti12). I campioni Ti4 e Ti5 invece mostrano crepe e fratture di dimensioni maggiori e numericamente inferiori e ad essi corrispondono prestazioni intermedie. Infine, i campioni Ti9 e Ti10, cui corrispondono i peggiori risultati elettrochimici, presentano una superficie molto compatta ed omogenea, priva di discontinuità. Questa evidenza è molto importante perché conferma il comportamento già osservato nel caso delle membrane catalizzate: una superficie priva di fratture, infatti, tende ad ostacolare o addirittura ad impedire il passaggio dei gas prodotti durante la reazione, rendendo il sistema poco adatto all'applicazione di interesse.

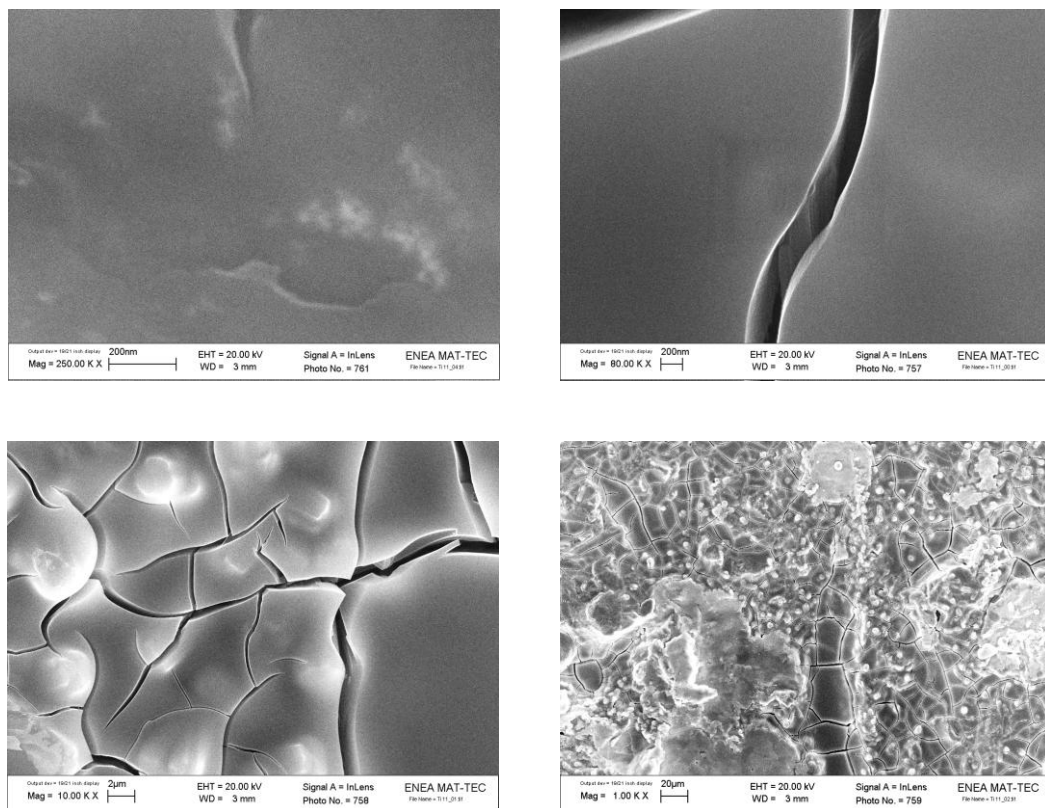


Fig.36: Immagini FEG-SEM a 250KX, 80KX, 10KX e 1KX del campione Ti11.

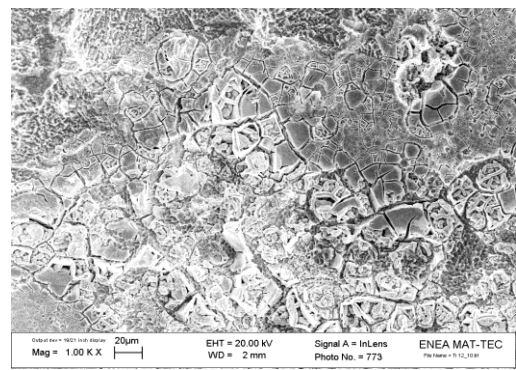
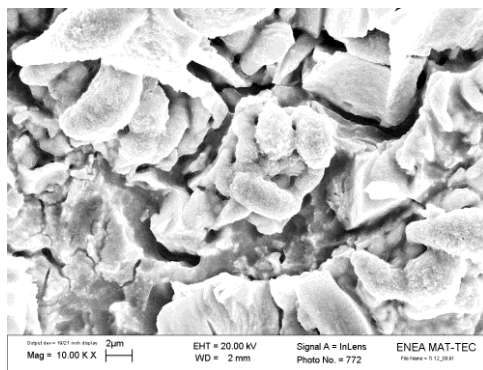
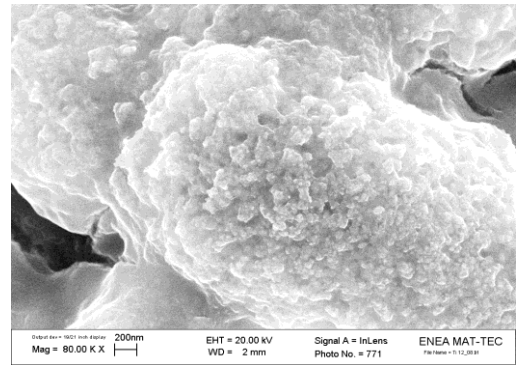
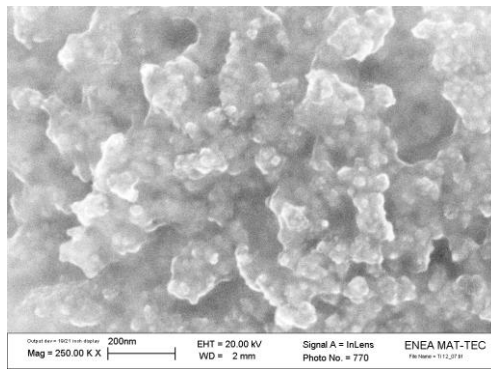


Fig.37: Immagini FEG-SEM a 250KX, 80KX, 10KX e 1KX del campione Ti12.

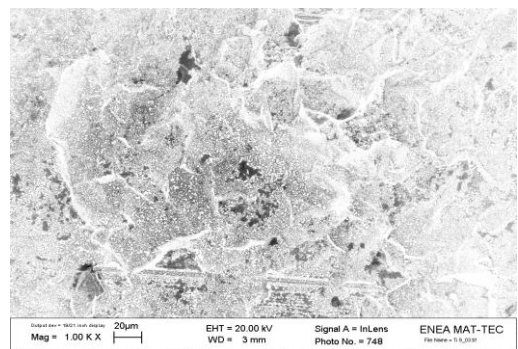
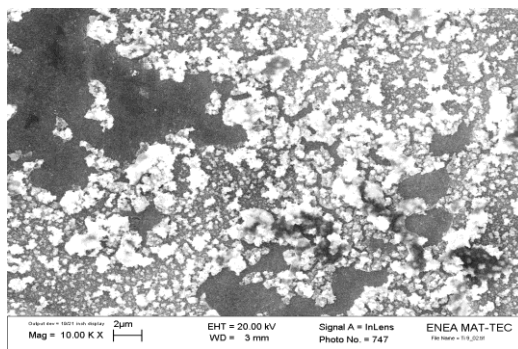
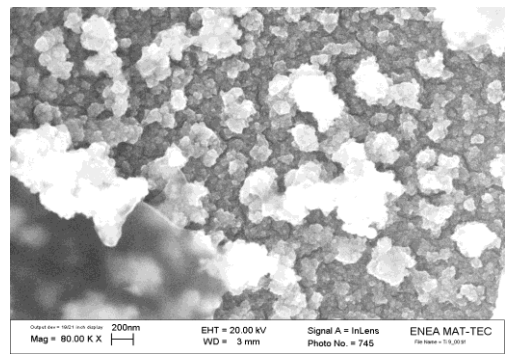
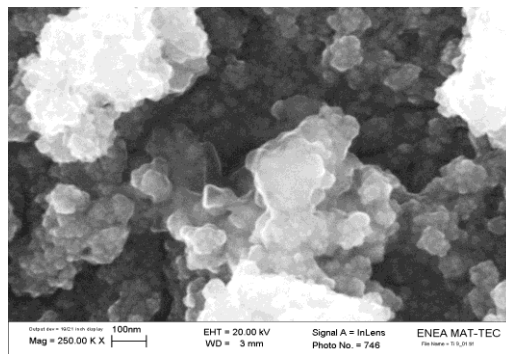


Fig.38: Immagini FEG-SEM a 250KX, 80KX, 10KX e 1KX del campione Ti19.



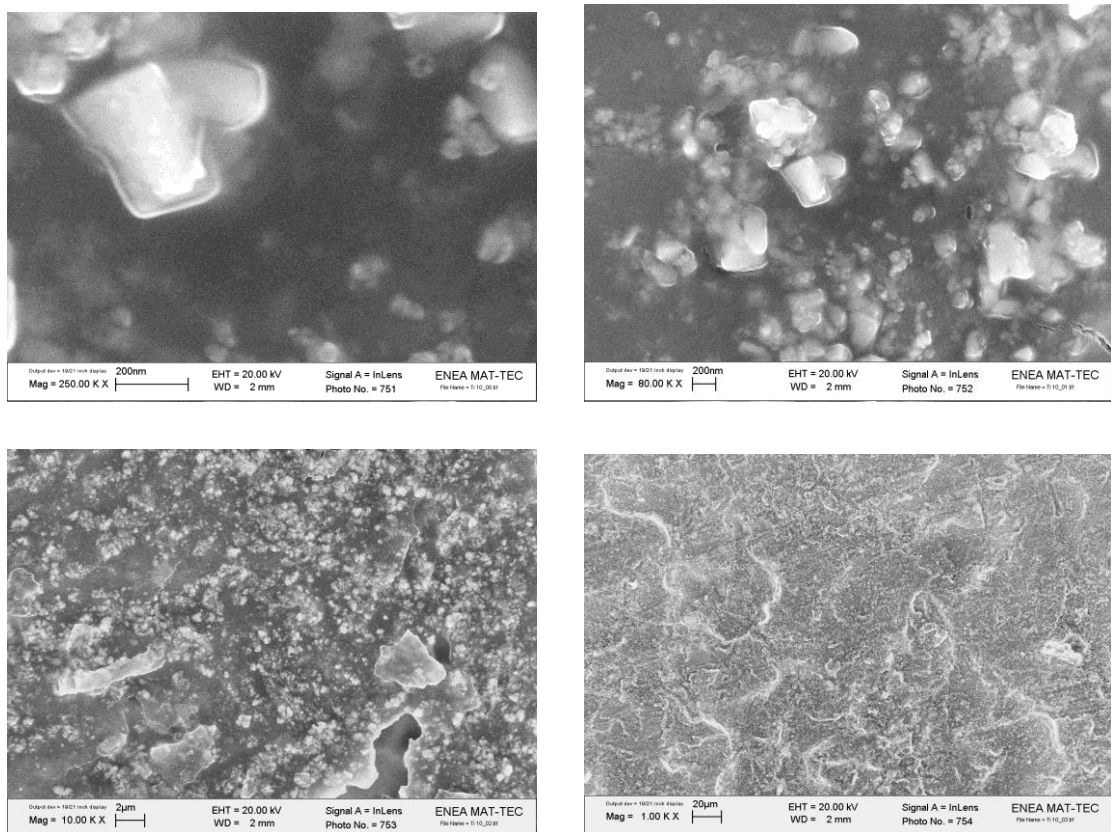


Fig.39: Immagini FEG-SEM a 250KX, 80KX, 10KX e 1KX del campione Ti10.

## 3.2 Cella da 5 cm<sup>2</sup>

### 3.2.1 Feltri di Ti (Bekinit)

Le caratteristiche dei feltri di Ti della Bekinit (Cina) sono state definite mediante analisi FEG-SEM dopo ogni trattamento da essi subito. Ricordiamo infatti che sono stati sottoposti a pretrattamento superficiale in soluzione di acido ossalico a caldo, poi a trattamento termico (500°C, 1h) per ottenere la formazione di un film di ossido di Ti ed infine alla deposizione del precursore dell'Ir e trattamento termico (400°C, 1h) per la formazione dell'ossido di Ir. Le analisi sono state ripetute anche dopo aver effettuato misure di elettrolisi in cella per 10 h: in tal modo è possibile studiare il comportamento del materiale in condizioni di lavoro e l'eventuale degrado.

La superficie del campione a seguito del primo trattamento termico (Fig.40) si presenta piuttosto liscia ed omogenea, senza fratture o discontinuità. Le fibre di Ti risultano ricoperte da un deposito continuo e di spessore differente. Dall'immagine a più basso ingrandimento è

ben visibile la struttura porosa (50% di porosità secondo le specifiche tecniche) con fibre di Ti di circa 12-14 nm di diametro..

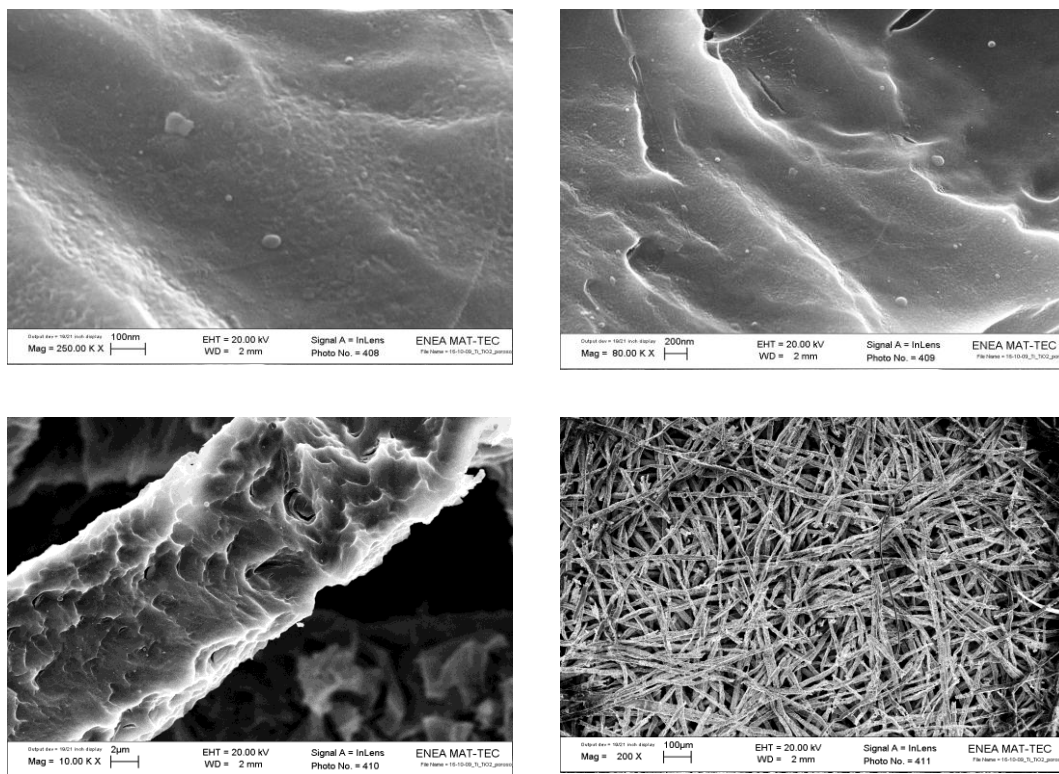


Fig.40: Immagini FEG-SEM a 250KX, 80KX, 10KX e 200X del campione Ti/TiO<sub>2</sub>.

A seguito della deposizione di Ir mediante *dipping* e formazione dell'ossido (Fig.41), la superficie si ricopre di piccole particelle e agglomerati che rendono meno liscia ed omogenea la struttura. Inoltre, le scaglie presenti sulle fibre sono più marcate e, benché la porosità si mantenga quasi inalterata, i diametri delle fibre aumentano fino a circa 20 nm.

Dopo 10 h di elettrolisi, la morfologia del deposito si modifica in maniera evidente (Fig.42). Le particelle superficiali non sono più molto visibili (probabilmente si sono via via arrotondate perdendo le precedenti caratteristiche strutturali) mentre i depositi presentano scaglie sempre più fratturate e presenza di cavità e crepe profonde. Le fibre mostrano un ulteriore ingrossamento (diametri maggiori di 20 nm) e dall'immagine a 200X si nota una diminuzione degli spazi vuoti tra le fibre, quindi una diminuzione della porosità.

Tutti questi aspetti indicano che durante il processo di elettrolisi si ha un degrado ed un invecchiamento del materiale che porta ad un peggior contatto con l'elettrolita: come vedremo, tutto ciò si riflette anche sulle prestazioni elettrochimiche.

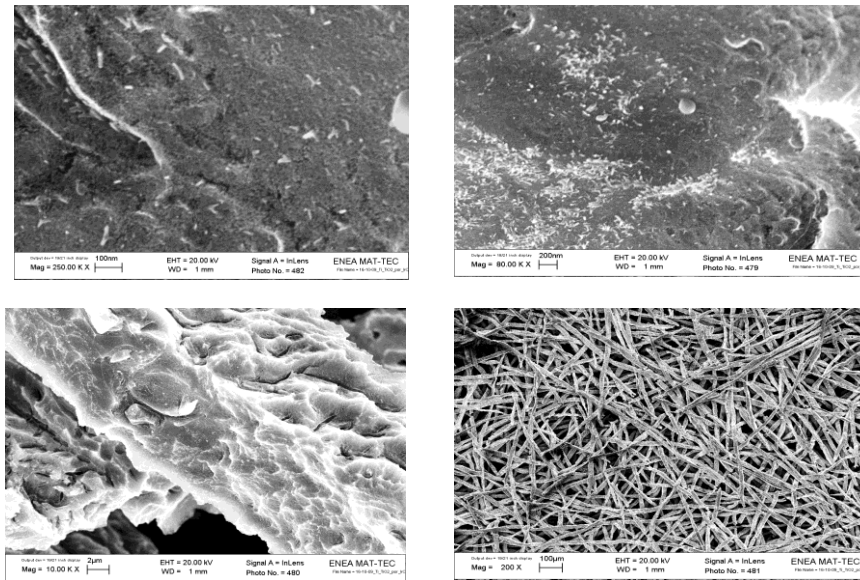


Fig.41: Immagini FEG-SEM a 250KX, 80KX, 10KX e 200X del campione Ti/TiO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>.

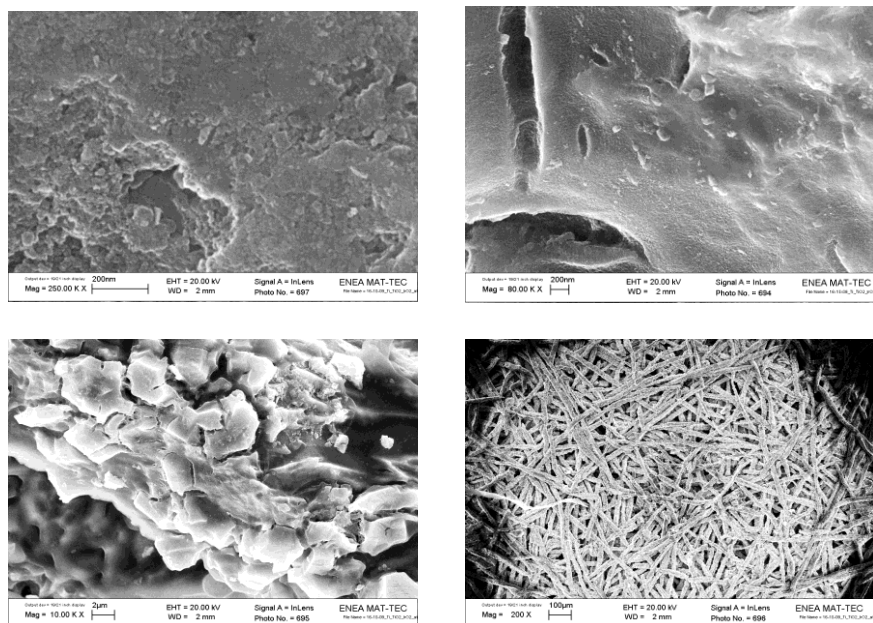


Fig.42: Immagini FEG-SEM a 250KX, 80KX, 10KX e 200X del campione Ti/TiO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub> e dopo 10 h di elettrolisi.

### 3.2.2 Misure di impedenza (EIS) e di elettrolisi

Le misure in cella da  $5 \text{ cm}^2$  rappresentano un valido strumento per valutare i materiali messi a punto e caratterizzati in questo studio.

Come riferimento è stata considerata la membrana catalizzata commerciale ION POWER (contenente Pt al catodo ed Ir all'anodo) indicata come "Cella1".

Sono state eseguite misure di impedenza a bassa e ad alta frequenza ad OCV che hanno permesso di valutare i valori di resistenza del sistema (v. Parte Sperimentale), seguendone la loro variazione nel tempo ed in condizioni di lavoro.

Il campione è stato mantenuto per 10 h ad una tensione costante di 1.6V e sono state eseguite (anche in tempi intermedi) sia misure di impedenza che di polarizzazione.

I risultati delle misure di elettrolisi sono riportate nella Fig.43. Si osserva come le prestazioni degradino sensibilmente nel tempo, specialmente ai valori più elevati di tensione. Questo comportamento è confermato anche dalle misure di resistenza riportate in Fig.44.

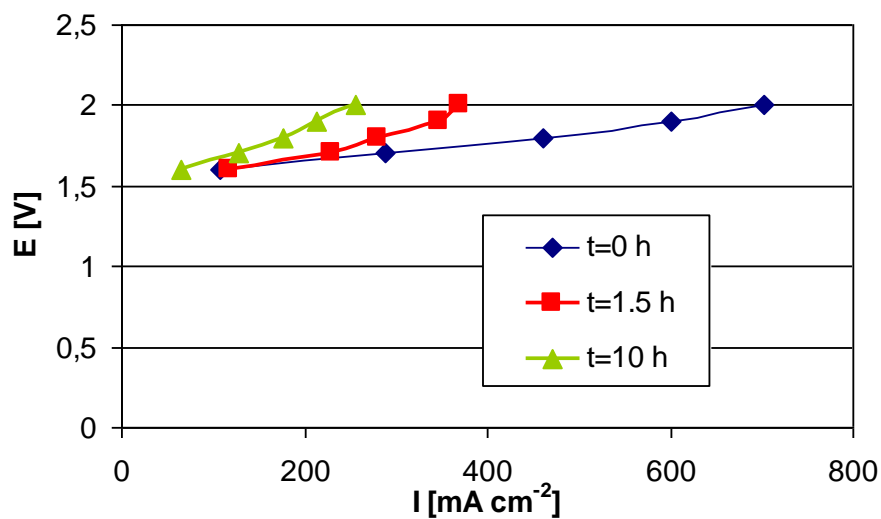


Fig.43: Curve di polarizzazione del campione commerciale di riferimento (membrana catalizzata ION POWER, "Cella1") prima e dopo elettrolisi a 1.6V.

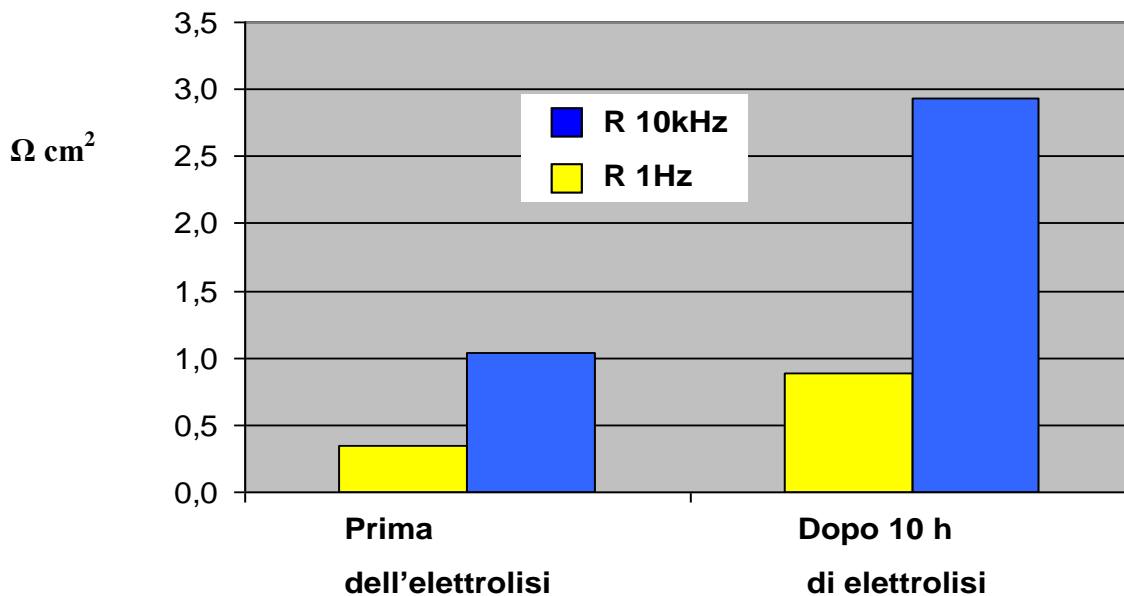


Fig.44: Misure di resistenza ad alta e a bassa frequenza del campione commerciale di riferimento (membrana catalizzata ION POWER, “Cella1”) prima e dopo 10 h di elettrolisi a 1.6V.

Una spiegazione di tale degrado può essere dovuta ad un possibile inquinamento della membrana catalizzata. Le specifiche tecniche infatti suggeriscono di porre molta attenzione al fatto che il materiale sia sempre messo in contatto con acqua ultrapura, priva di qualsiasi possibile contaminante.

Dai risultati ottenuti quindi, appare evidente che questo sistema, seppure in commercio, non è caratterizzato da stabilità elevata.

Dopo aver analizzato il campione commerciale, sono state eseguite le stesse misure sui materiali preparati durante questo lavoro di Dottorato. In particolare sono stati testati assemblati contenenti tutti lo stesso materiale anodico (feltro di Ti ossidato e ricoperto con deposito di ossido di Ir) e con catodi contenenti Pt prodotto in modo tradizionale (“Cella2”, “Cella3” e “Cella4”), preparati per *dipping* (“Cella5”) e per elettrodeposizione (“Cella6” e “Cella7”).

I risultati delle misure riferite alla “Cella2” (tal quale), “Cella3” (aggiunta di Carbon Cloth) e “Cella4” (aggiunta di Nafion ionomero all’anodo) sono mostrati in Fig.45.

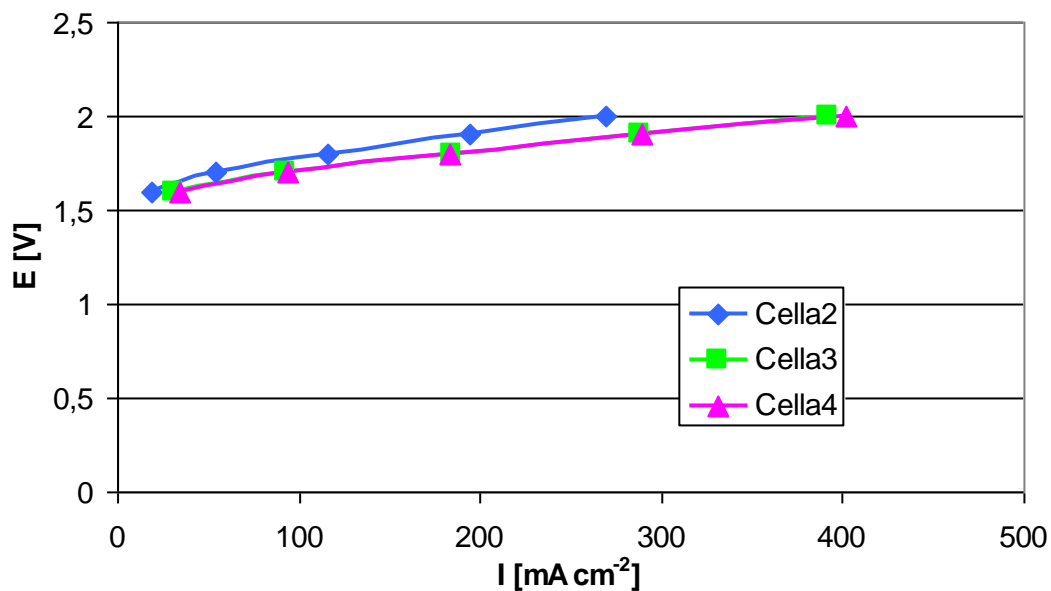


Fig.45: Curve di polarizzazione riferite alla “Cella2”, “Cella3” e “Cella4” prima di essere sottoposte ad elettrolisi.

Si può dedurre che il sistema fornisce risultati molto buoni con l'inserzione del Carbon Cloth che aumenta la conducibilità di tutto il sistema, mentre (come già era stato confermato da misure condotte in precedenza) l'aggiunta della soluzione dello ionomero del Nafion non produce miglioramenti significativi.

I valori di resistenza (Fig.46) sono molto interessanti in quanto dimostrano la stabilità del campione in esame. Come si può osservare infatti, non si ha praticamente variazione della resistenza (sia ad alta che a bassa frequenza): la membrana ION POWER invece mostrava una grande variabilità dei valori ricavati dalle misure di impedenza.

Infine, in Fig.47 sono riportati gli andamenti delle curve di polarizzazione acquisite durante il funzionamento in cella di elettrolisi. Al contrario del campione commerciale, si osserva addirittura un sensibile miglioramento delle prestazioni, giungendo perfino a superare i valori ottenuti con il sistema commerciale.

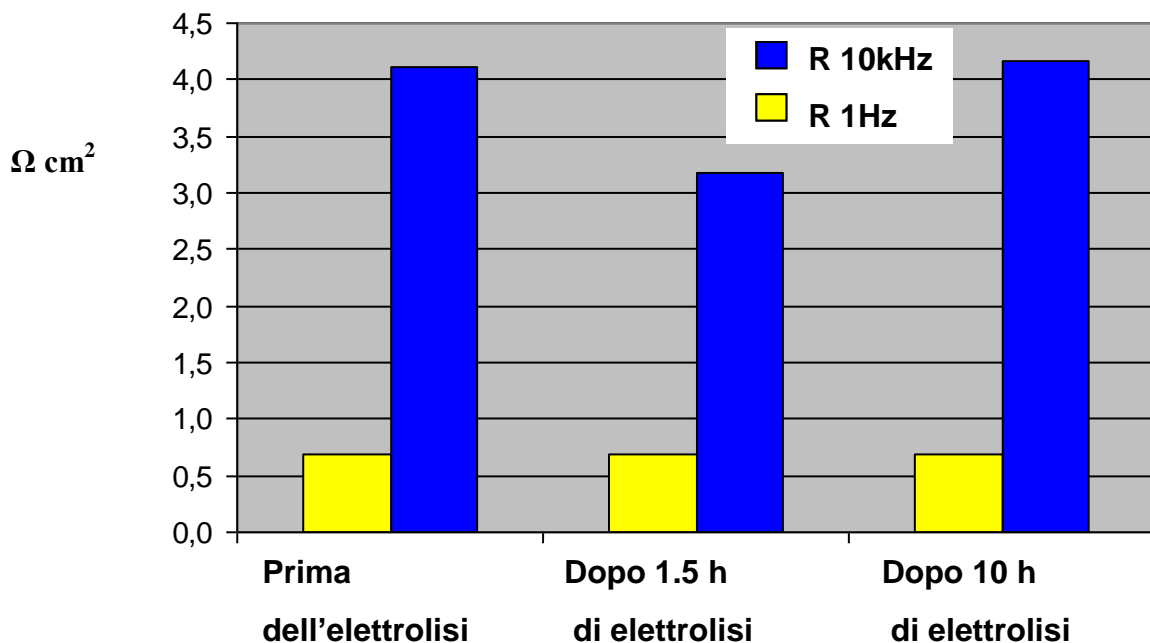


Fig.46: Variazione dei valori di resistenza a bassa e ad alta frequenza in seguito ad elettrolisi ("Cella2", "Cella3" e "Cella4").

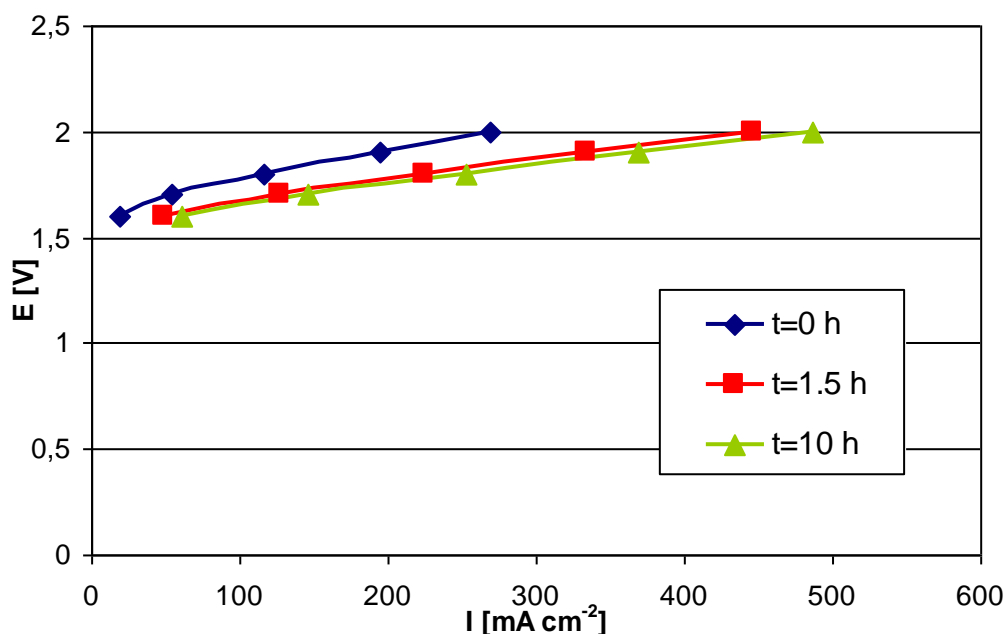


Fig.47: Curve di polarizzazione prima e dopo elettrolisi a 1.6V, 10 h (“Cella2”, “Cella3” e “Cella4”).

Tale comportamento può essere spiegato tenendo conto del fatto che probabilmente in questo materiale l’interazione dell’ossido di Ir con il substrato (Ti/TiO<sub>2</sub>) diventa più forte in condizioni di lavoro. Ricordiamo infatti che si tratta di un sistema costituito da un catalizzatore supportato e che l’interazione supporto-specie supportata gioca un ruolo molto importante in termini di prestazioni elettrocatalitiche.

Il secondo sistema testato (“Cella5”) contiene al catodo Pt depositato per *dipping* e si mostra tutt’altro che stabile, come è evidente dai risultati di I@2V e di resistenza riportati in Tab.10. A causa delle cattive prestazioni e della variabilità dei valori ottenuti, il campione non è stato sottoposto ad elettrolisi.

I@2V [mA cm <sup>-2</sup> ]	R 10kHz [Ω cm <sup>2</sup> ]	R 1Hz [Ω cm <sup>2</sup> ]
284	0.821	3.657
70	2.275	16.789

Tab.10: Dati elettrochimici relativi al campione contenente Pt depositato per *dipping* (“Cella5”) ottenuti in due misure successive.



In ultimo, è stato caratterizzato anche un campione al cui catodo il Pt è depositato mediante PED (“Cella6” e “Cella7”); sono state eseguite due serie di misure in assenza ed in presenza di Carbon Cloth ed il campione è stato anche sottoposto ad elettrolisi di 2 h a 1.6V. Anche in questo caso non si raggiungono prestazioni particolari (Tab.11), ma sensibili miglioramenti potranno essere di sicuro ottenuti per esempio depositando il Pt mediante GED (che ha fornito migliori risultati della PED, in cella da 1.76 cm<sup>2</sup>).

<b>I@2V [mA cm<sup>-2</sup>]</b>	<b>R 10kHz [Ω cm<sup>2</sup>]</b>	<b>R 1Hz [Ω cm<sup>2</sup>]</b>
197	0.941	32
120	1.033	38

Tab.11: Dati elettrochimici relativi al campione contenente Pt depositato mediante PED (“Cella6” e “Cella7”) ottenuti prima (prima riga) e dopo (seconda riga) elettrolisi a 1.6V, 2h.

In Fig.48 sono riportate le curve di polarizzazione prima e dopo elettrolisi a 1.6V, 2h. E’ evidente un peggioramento delle prestazioni, dovuto probabilmente ad una scarsa quantità di catalizzatore (indicato anche dalle resistenze a bassa frequenza molto elevate) ed alla bassa area attiva superficiale.

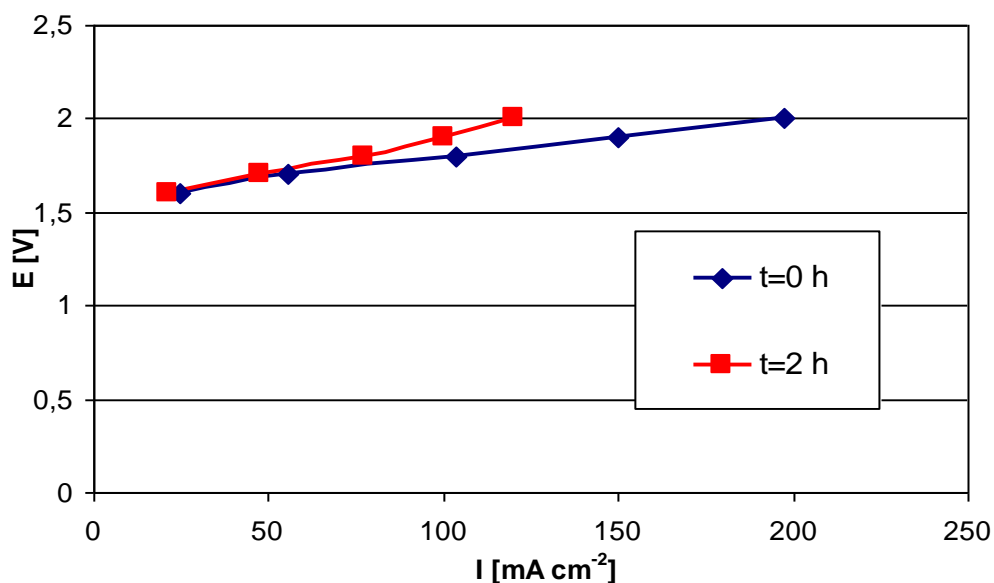


Fig.48: Curve di polarizzazione prima e dopo elettrolisi a 1.6V, 2 h (“Cella6” e “Cella7”).

## 4. CONCLUSIONI

L'attività di ricerca svolta ha avuto come obiettivo principale lo sviluppo di materiali utilizzati per l'elettrolisi dell'acqua mediante elettrolizzatori a polimero solido (SPE). Tali sistemi, pur presentando notevoli vantaggi rispetto agli elettrolizzatori alcalini più diffusi, sono piuttosto costosi: si utilizzano infatti catalizzatori costituiti da metalli nobili (platino, iridio...) e l'elettrolita polimerico usualmente impiegato è una membrana polimerica a scambio ionico di Nafion<sup>TM</sup>.

Proprio in quest'ottica è stata focalizzata l'attività di ricerca, che ha riguardato lo studio e l'analisi di metodologie di preparazione alternative dei componenti elettrodici utilizzati negli elettrolizzatori a membrana polimerica, con il duplice fine di ottenere risultati confrontabili con quelli dei prodotti disponibili sul mercato e di mettere a punto processi semplici per la produzione di materiali poco costosi.

Particolare attenzione è stata posta sullo studio e la caratterizzazione di materiali di diverse tipologie: materiali compositi costituiti da una matrice polimerica catalizzata con platino (membrane catalizzate, già descritte nel RT/2008/6/TER), assemblati membrana – elettrodi (MEA) costituiti da sistemi commerciali presi come riferimento e da materiali catodici e materiali anodici prodotti con differenti tecniche alternative.

Tutti i sistemi preparati sono stati caratterizzati mediante misure elettrochimiche di spettroscopia di impedenza (EIS) e misure di polarizzazione, analisi chimica spettrofotometrica per la determinazione della quantità di platino ed analisi morfologica mediante Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy (FEG-SEM), che ha permesso di evidenziare importanti correlazioni tra la nanostruttura superficiale dei materiali e le loro proprietà elettrocatalitiche.

Infine i sistemi sono stati testati in condizioni di lavoro utilizzando una cella di elettrolisi da 5 cm<sup>2</sup> di area attiva, ottenendo interessanti conclusioni sui fenomeni di degrado e di invecchiamento.

Per semplicità, le considerazioni conclusive verranno suddivise in base al materiale in oggetto:

*materiale catodico:*

- il supporto utilizzato consiste in materiale carbonioso (Carbon Cloth, Gas Diffusion Layer, Carbon Paper) caratterizzato da una elevata conducibilità;

- il Pt è stato depositato sul supporto con tecniche alternative (elettrodeposizione e *dipping*) e tradizionali (*spraying* o *brushing*, per la deposizione di catalizzatori commerciali);
- le tecniche di elettrodeposizione galvanostatiche a singolo impulso (GED) e ad impulsi multipli (PED) permettono di depositare il Pt localizzandolo nei siti di reazione (zone di “interfaccia tripla”), in cui sono contemporaneamente presenti i reagenti, il conduttore ionico (Nafion) ed il conduttore elettronico (Pt supportato su materiale carbonioso);
- la localizzazione del Pt permette di ottenere buoni risultati elettrocatalitici pur con quantità di platino estremamente più basse rispetto ai sistemi elettrodici commerciali;
- il deposito ottenuto è molto puro, quindi non vi è necessità di ulteriori trattamenti (semplicità ed economicità della preparativa);
- dall’analisi morfologica si osserva che le tecniche di elettrodeposizione permettono di ottenere depositi uniformi di catalizzatore, con particelle caratterizzate da una superficie estremamente nanostrutturata (e quindi cataliticamente attive). I risultati sono fortemente dipendenti dai parametri di deposizione scelti e dalle soluzioni utilizzate come precursori;
- si è osservato che le elettrodeposizioni a singolo impulso (GED) producono migliori risultati rispetto a quelle ad impulsi multipli (PED). I depositi GED, inoltre, hanno prestazioni paragonabili (ed anche superiori) a quelle dei campioni commerciali presi come riferimento (LT120 BASF, catalizzatori Pt/C a diverse % E-TEK);
- è stato studiato l’effetto dell’aggiunta di Nafion ionomero sulla superficie catalizzata al fine di estendere ulteriormente la zona di reazione, ma dalle misure elettrochimiche si è potuto concludere che non si ottengono risultati migliori;
- l’attivazione del substrato di Carbon Cloth (trattamento in acido nitrico) favorisce l’elettrodeposizione in quanto il carico di Pt sul supporto trattato risulta superiore rispetto al supporto non trattato, pur operando con gli stessi parametri di deposizione;

*materiale anodico:*

- sono stati utilizzati supporti non solo a base di carbone (Carbon Cloth) ma, visto che il carbone subisce un forte degrado dovuto a corrosione a causa delle condizioni estremamente aggressive dell’ambiente anodico, è stato impiegato anche un supporto di Ti (materiale conduttivo e resistente in tali condizioni);
- il catalizzatore utilizzato per i materiali anodici (iridio ed ossido di iridio) è stato depositato per elettrodeposizione GED e per *dipping*;

- è stato condotto uno studio accurato e vari tentativi sperimentali per individuare le condizioni migliori di elettrodeposizione (argomento poco trattato in letteratura);
- uno dei campioni preparati con Ir depositato mediante GED ha fornito risultati estremamente positivi e molto più elevati dei sistemi commerciali di riferimento;
- nell'ambito dello studio dei sistemi DSA (anodi dimensionalmente stabili), sono stati messi a punto ed ottimizzati sistemi di pulizia e di pretrattamento del substrato di Ti che hanno permesso di ottenere un'ottima adesione del film di catalizzatore sul supporto stesso, con evidenti vantaggi dal punto di vista elettrocatalitico;
- la stabilità del deposito è stata analizzata anche in condizioni di lavoro ed i risultati morfologici hanno confermato l'influenza di una superficie più o meno compatta sulle prestazioni del sistema (legata al passaggio dei gas), come era già stato evidenziato per le membrane catalizzate;

*misure in cella:*

- sono state utilizzate celle con area attiva di 1.76 e di 5 cm<sup>2</sup>; entrambi i sistemi sono stati ottimizzati, sia per quanto riguarda i materiali impiegati che per la configurazione di misura: in tal modo è stata assicurata una buona riproducibilità tra tutte le misure eseguite;
- come materiale commerciale di riferimento è stata scelta una membrana catalizzata ION POWER che in base alle specifiche tecniche dovrebbe presentare prestazioni elevate. In realtà, dalle misure di impedenza e dalle curve di polarizzazione eseguite, si è potuto notare che questo sistema è abbastanza instabile e molto sensibile alle impurezze presenti nell'acqua: le prestazioni infatti sono notevolmente diminuite dopo circa 10 ore di elettrolisi a tensione costante di 1.6V;
- nelle stesse condizioni di misura, uno dei campioni da noi preparati e testati (contenente Pt al catodo e Ir depositato per *dipping* su un supporto poroso di feltro di Ti opportunamente trattato) si è dimostrato molto più stabile e le sue prestazioni sono addirittura aumentate dopo elettrolisi;
- i sistemi messi a punto in questo lavoro presentano costi inferiori o al massimo paragonabili a quelli disponibili ad oggi sul mercato.

Sulla base di queste osservazioni, possiamo concludere che senz'altro il lavoro condotto ha fornito risultati interessanti e del tutto confrontabili con quelli dei sistemi in commercio. Le

tecniche utilizzate per la preparazione dei campioni lasciano ampie possibilità di miglioramento, in quanto molti sono i parametri su cui si può operare.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] J-H.Park et al., *Electrochim. Acta*, **50** (2004) 769-775.
- [2] P.Millet, M.Pineri, R.Durand, *J. Appl. Electrochem.* **19** 162 (1989).
- [3] S.A.Grigor'ev, V.I.Porembskii, V.N.Fateev, *Int. J. Hydrogen Energy* **31** (2006) 171-175.
- [4] W.A.Titterington et al., 'Ext. Abs.', ECS Fall Meeting, New York (1974) 576.
- [5] A.Katayama-Akamata et al., *Electrochim. Acta*, **28** (1983) 777.
- [6] H.Kita et al., *Electrochim. Acta*, **29** (1984) 1721.
- [7] D. Wei, S.H. Chan, L.L. Li, H.F. Cai, Z.T. Xia, C.X. Sun, *Electrochim. Acta* **50** (2005) 2279
- [8] J.H. Ye, P. Fedkiw, *Electrochim. Acta*, **41** (1996) 221
- [9] K. Kinoshita, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 845
- [10] J.Lin-Cai, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **149** (1983) 237
- [11] F. Gloaguen, J.M. Leger, C. Lamy, A. Marmann, U. Timming, R. Vogel, *Electrochim. Acta*, **44** (1999) 1805
- [12] I. Lee, K.-Yu Chan, D.L. Phillips, *Ultramicroscopy*, **75** (1998) 69
- [13] J.V. Zoval, J. Lee, S. Gorer, R. M. Penner, *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998) 1166
- [14] S. Liu, Z. Tang, E. Wang, S. Dong, *Electrochem. Comm.*, **2** (2000) 800
- [15] L. Giorgi, G. Papa, E. Simonetti, L. Pilloni, 7<sup>th</sup> International Conference on Nanostructured Materials, June 20-24, 2004, Wiesbaden (Germany)
- [16] C. Paoletti, A.Cemmi, L.Giorgi, R.Giorgi, L.Pilloni, E.Serra, M.Pasquali, *J. of Power Sources*, **183** (1), 2008, 84-91.
- [17] C. Paoletti, A.Cemmi, E.Serra, A. Pozio, *J. of Nanomanufacturing*, **5**, Nos. 1/2, 2010.
- [18] A. A. Barlett, *American Journal of Physics*, Vol. **46**, Settembre 1978
- [19] P.S.Patil et al., *Material Chemistry and Physics* **80** 667-675 (2003).
- [20] S.Daniele, *Chem. Vap. Deposition* **13** 644-650 (2007).
- [21] L.Xu et al, *Electrochimica Acta* **54** 1820-1825 (2009).
- [22] R.J.Silvennoinen et al, *Catalysis Letters* **114** (3-4) 135-143 (2007).
- [23] L.A. da Silva et al, *Colloids and Surfaces A* **170** 119-126 (2000).
- [24] M.E.Makgae et al, *Material Chemistry and Physics* **92** 559-564 (2005).
- [25] C.Terashima et al, *J. of Electroanal. Chem.* **544** 65-74 (2003).

- [26] J-P.Gueneau de Mussy et al, *Electrochimica Acta* **48** 1131-1141 (2003).
- [27] R.Bertoncello et al, *J. of Electroanal. Chem.* **492** 145-149 (2000).
- [28] D.Cukman et al, *J. of Electroanal. Chem* **389** 209-213 (1995).
- [29] K. Yamanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1989, **28**, 632-637.
- [30] S.Song et al, *Int.J.of Hydrogen Energy* **33** 4955-4961 (2008).
- [31] S. A. M.Marzouk et al., *Anal. Chem.* 1998, **70**, 5054-5061.
- [32] J. E.Baur, T. W. Spaine, *J. Electroanal. Chem.* 1998, **443**, 208-216.
- [33] M. A.Petit, V. Plichon, *J. Electroanal. Chem.* 1998, **444**, 247-252.
- [34] J. M. Zhang et al *J. Electroanal. Chem.* 1998, **452**, 235-240.
- [35] M. L. Hitchman, S.Ramanathan, *Analyst* 1988, **113**, 35-39.
- [36] T.Ktsube et al., *J. M. Sens. Actuators* 1982, **2**, 399-410.
- [37] S.Adizzone et al., *J. Electroanal. Chem.* 1981, **126**, 287-292.
- [38] M.Wang et al., *Sens. Actuators, B* 2002, **81**, 313-315.
- [39] H.Suzuki et al., *Anal. Chem.* 1999, **71**, 1737-1743.
- [40] I.Lee et al., *Biomaterials* 2002, **23**, 2375-2380.
- [41] C.Terashima et al, *J. of Electroanal. Chem.* **544** 65-74 (2003).
- [42] Beer, *J.Electrochem. Soc.*, **127** 303 (1980).
- [43] Kuhn, *Industrial Electrochem. Processes*, Elsevier, New York (1971).
- [44] Hine et al., *Performances of electrodes for industrial electrochemical processes, The electrochem. Soc.*, Pennington, NJ (1989).
- [45] K.Kim et al., *Electrochimica Acta*, **47** 2525-2531 (2002).
- [46] G.P.Vercesi et al, *Thermochimica Acta*, **176** 31 (1991).
- [47] S.Trasatti, *Electrochimica Acta*, **36(2)** 225 (1991).
- [48] Y.Kamegaya et al., *Electrochimica Acta*, **40 (7)** 889-895 (1995).
- [49] S.Trasatti, *Electrochimica Acta*, **45** 2377-2385 (2000).
- [50] S.Marzouk, *Anal. Chem.*, **75** 1258-1266 (2003).
- [51] L.Lipp et al., *Electrochimica Acta*, **42 (7)** 1091-1099 (1997).
- [52] S.Music et al., *Materials Letters* **57** 4509-4514 (2003).
- [53] C-C.Chang et al., *Material Chemistry and Physics*, **115** 93-97 (2009).

Edito dall' **ENEA**  
Unità Comunicazione

Lungotevere Thaon di Revel, 76 - 00196 Roma

*[www.enea.it](http://www.enea.it)*

Stampa: Tecnografico ENEA - CR Frascati

Finito di stampare nel mese di dicembre 2010