Sintesi e caratterizzazione di elettrocatalizzatori per celle a combustibile rigenerative

2• Anno:

L'attività svolta in questo secondo anno è stata indirizzata all'ottimizzazione dello sviluppo di catalizzatori a base di Pt/IrO₂ per le reazioni di riduzione ed evoluzione di ossigeno per celle a combustibile rigenerative (URFC). L'approccio del primo anno era stato quello di utilizzare un processo polyol modificato per la sintesi, in modo da ottenere nanoparticelle di Pt su un supporto a base di IrO₂ con alta area superficiale modulando il potere riducente della reazione per formare Pt metallico senza modificare lo stato di ossidazione dell'Ir. La caratterizzazione chimico-fisica del catalizzatore era stata effettuata nel primo anno, mediante diffrattometria a raggi X (XRD), fluorescenza a raggi X (XRF) e microscopia elettronica a trasmissione (TEM).

In questo secondo anno, il catalizzatore a base di Pt/IrO₂ (50:50 wt.%) è stato depositato mediante tecnica spray su membrana Nafion 115 ed è stato caratterizzato elettrochimicamente mediante spettroscopia d'impedenza complessa (IES), voltammetria lineare e test di durata.

Parte Sperimentale

1. Preparativa assemblati membrana-elettrodi (MEA)

Una membrana Nafion 115 (ion Power) è stata usata come elettrolita polimerico solido. Il catalizzatore per l'evoluzione/riduzione di ossigeno è stato direttamente depositato su un lato della membrana mediante tecnica spray a caldo. L'inchiostro depositato era composto da catalizzatore, acqua distillata, una soluzione di Nafion (5% Aldrich) e etanolo anidro (Carlo Erba); il carico di catalizzatore a base di Pt/IrO₂ (50:50 % in peso) è risultato essere di 0.5 mgcm⁻². Un 30% Pt/Vulcan XC-72 commerciale (E-TEK, PEMEAS, Boston,USA) è stato usato come catalizzatore per l'elettrodo ad idrogeno. L'inchiostro, invece, di catalizzatore per l'elettrodo ad idrogeno è stato preparato miscelando direttamente in un bagno ad ultrasuoni una sospensione di ionomero di Nafion in acqua con una polvere di Pt/C. La pasta che si è ottenuta è stata depositata per tecnica Dr Blade su uno strato di carbon cloth (GDL ELAT; E-TEK) in modo da ottenere un carico di Pt di 0.3 mgcm⁻². Il contenuto di ionomero in entrambi gli elettrodi è stato del 33% nello strato catalitico dopo

asciugatura. L'area geometrica dell'elettrodo è di 5 cm². Il MEA è stato direttamente posto in un housing appropriato e compresso con una chiave dinamometrica a 9 Nm. Una griglia di Ti (Franco Corradi) è stata usata nel compartimento ad ossigeno.

2. Caratterizzazione elettrochimica del MEA

Le proprietà elettrochimiche della cella URFC sono state valutate mediante spettroscopia d'impedenza (EIS) in un range di frequenze da 10 kHz a 10 mHz e voltammetria lineare usando un controllo potenziostatico in una finestra di potenziale da 0 a 1.8 V. la caratterizzazione elettrochimica è stata effettuata mediante un PGSTAT Autolab 302 potenziostato/galvanostato collegato ad un booster da 20 A (Metrohm) e un Frequency Response Analyser (FRA). Una stazione di prova per celle a combustibile tipicamente impiegata per idrogeno e combustibili liquidi (Fuel Cell Tech., Inc.) è stata usata per controllare i parametri operativi, come flussi di gas e acqua. Le prestazioni dell'elettrolizzatore sono state valutate a temperatura ambiente e pressione atmosferica. Acqua distillata è stata fatta circolare mediante una pompa ad una velocità di flusso di 2 ml·min⁻¹; Le performance della cella a combustibile sono state ottenute a pressione atmosferica e temperatura ambiente alimentando con H₂ secco e aria con velocità di flusso pari a 50 – 150 sccmin⁻¹, rispettivamente.

3. Risultati e discussione

Il catalizzatore a base di Pt/IrO₂ è stato analizzato come elettrodo ad ossigeno in una cella singola PEM URFC operante a temperatura ambiente e a pressione atmosferica. La spettroscopia d'impedenza elettrochimica è stata inizialmente utilizzata per separare le caratteristiche ohmiche dalle proprietà di polarizzazione. La scissione dei differenti contributi alle proprietà elettrochimiche è fatta sulla base del differente tempo di rilassamento, essendo la resistenza ohmica caratterizzata da una risposta ad alte frequenze e la resistenza di polarizzazione a basse frequenze. Le resistenze in serie ed al trasferimento di carica sono state valutate dall'analisi EIS ad un voltaggio di cella pari a 1.5 V. La fig. 1 mostra lo spettro IES della cella URFC in modalità elettrolizzatore per il catalizzatore PT/IrO₂ a temperatura ambiente e pressione atmosferica. Sotto queste condizioni la reazione di ossigeno è il rate determing step e l'elettrodo ad idrogeno può essere considerato come elettrodo di riferimento.



Figura 1. Spettroscopia d'impedenza di una URFC in modalità elettrolisi a temperatura ambiente e 1.5 V

Lo spettro d'impedenza (Nyquist) rivela un valore di resistenza in serie pari a 0.23 ohm·cm², mentre la resistenza di polarizzazione era di 1.8 ohm·cm². La resistenza in serie è principalmente determinata dalla caduta ohmica dell'elettrolita polimerico, Nafion 115 (circa il 50%) ma anche dal contributo della resistenza di contatto, la resistenza degli elettrodi e dallo strato di Ti.

A 1.5 V, valore di potenziale molto vicino a quello termodinamico (1.48 V) per la scissione dell'acqua, la resistenza di polarizzazione va a prevalere sopra la caduta ohmica. Questo indica fortemente la necessità di migliorare le proprietà elettrocatalitiche [1].

Le proprietà elettrochimiche in entrambe le modalità, elettrolizzatore e fuel cell, sono riportate in figura 2.



Figura 2. Curva di polarizzazione URFC a temperatura ambiente per entrambi i MEA con elettrocatalizzatore Pt-IrO₂ ottenuto per sintesi e per miscelazione

Questa prestazione è stata confrontata con una cella con al suo interno il catalizzatore Pt/IrO₂ ottenuto miscelando meccanicamente il Pt metallico e l' IrO₂. I catalizzatori separati sono stati preparati usando le stesse procedure adottate per il catalizzatore bifunzionale. Per quel che concerne l'elettrolisi, la stessa densità di corrente massima, pari a 540 mA·cm⁻² @ 1.8 V, è stata ottenuta per entrambi i MEA a temperatura ambiente e pressione atmosferica, dallo stesso catalizzatore, IrO₂, per la reazione di evoluzione di ossigeno, senza diminuzione di prestazioni per il catalizzatore sintetizzato. Per quel che riguarda invece la curva di polarizzazione ottenuta in modalità fuel cell con le stesse condizioni operative, si osserva una densità di corrente limite di 342 mA·cm⁻² per il catalizzatore sintetizzato ed a temperatura ambiente, mentre una più bassa densità di corrente è registrata con il catalizzatore miscelato, probabilmente dovuto ad una più bassa dispersione di questo catalizzatore confrontato con quello sintetizzato.

La densità di potenza massima, ottenuta per la fuel cell contenente il catalizzatore bifunzionale ottenuto per sintesi polyol, è leggermente più alta di 100 mW cm⁻². Sebbene le performance della fuel cell possono apparire qualche volta più basse rispetto a quelle ottenute nel dispositivo PEMFC per applicazioni automotive operanti a T > 80°C [2, 3] è da considerare che tali densità di potenza possono essere sufficienti per URFC con fonti rinnovabili [4]. L'efficienza energetica di conversione durante i processi di elettrolisi e fuel cell sono calcolati mediante la seguente equazione a differenti densità di corrente [5-7]:

$\varepsilon_{RT} = E_{FC}/E_{WE}$

dove E_{FC} e E_{WE} sono i voltaggi di cella e dell'elettrolizzatore, rispettivamente ad una densità di corrente. I valori di efficienza energetica per la cella basata su catalizzatore sintetizzato mediante metodo polyol, sono di circa 47%, 37% e 30% a 50, 100 e 200 mA·cm⁻², rispettivamente. La maggior parte della perdita di efficienza è dovuta alla modalità fuel cell che è fortemente influenzata dalla presenza dello strato in titanio, che causa la presenza del flooding dell'elettrodo a basse densità di corrente come osservato dalla presenza di un forte controllo di massa. L'ultimo è chiaramente previsto dalla corrente limite. Probabilmente, la presenza di uno strato idrofilico per l'elettrodo ad ossigeno è molto avvantaggiato per la reazione di evoluzione ad ossigeno rispetto a quella di riduzione; l'aumento del sovrapotenziale in funzione della corrente è molto più basso per il processo di evoluzione di ossigeno rispetto a quella di riduzione. Questa supposizione è stata confermata da un esperimento fatto solo sotto configurazione fuel cell, sotto le stesse condizioni operative (T amb, P atm, gas secchi) ma usando uno strato diffusivo di carbone LT-ETEK come strato di catalitico al catodo invece della griglia in titanio. La configurazione modificata ha mostrato una densità di potenza di picco di circa 200 mW·cm⁻² (non mostrato); ad oggi nessun supporto a base di carbone utilizzato in configurazione fuel cell risulta stabile in configurazione elettrolizzatore. Un appropriato supporto per l'elettrodo ad ossigeno in termini di proprietà idrofiliche/idrofobiche permetterebbe di compensare in parte questa proprietà asimmetrica. Alternativamente, un ottmizzazione del rapporto Pt/IrOx a favore di un più alto contenuto di Pt può fornire un più alto numero di siti catalitici utili per la riduzione di ossigeno. Questo aspetto sarà indirizzato per lavori futuri. Dal punto di vista della stabilità non dovrebbe essere appropriato aumentare molto il sovraponziale per l'evoluzione di ossigeno a favore di un aumento del sovrapotenziale della riduzione di ossigeno. La stabilità del catalizzatore per la riduzione di ossigeno in fuel cell è principalmente influenzata dal potenziale elettrochimico, dal contenuto di acqua e dalla temperatura. Ad alti potenziali di lavoro gioca un ruolo fondamentale nella determinazione della degradazione di un catodo convenzionale Pt/C per fuel cell in termini di dissoluzione e sintering [2]. Questo processo è promosso dalla corrosione elettrochimica di un convenzionale supporto a base di carbone usato nei catalizzatori per fuel cells [8]. Tipici test accelerati di degradazione per elettrocatalizzatori per la riduzione di ossigeno in fuel cells includono potenziali a 1.2 V per 24 h oppure 1.4 V per 2h. Sulla base di queste evidenze, al fine di eseguire un test di stabilità per entrambe le configurazioni, il sistema è stato testato per un tempo di 100 h a 1.8 V. Questo rappresenta il limite più alto della finestra di potenziale di un elettrolizzatore operante sotto le opportune condizioni di efficienza (1.8 V corrispondono ad una efficienza di circa 80 % vs. HHV di idrogeno), ben sopra la finestra di potenziale di un catodo in una cella a combustibile (0.6-1 V vs. RHE). Questa procedura è quindi da considerarsi come test di stabilità per elettrolizzatore ed un test accelerato in fuel cell. In Fig. 3 si osserva come la performance dell'elettrolizzatore è stabile durante le 100 h di operazione a 1.8 V e l'immagine all'interno evidenzia un non significativo cambiamento della curva di polarizzazione dopo questo test in fuel cell.



Figura 3. Test di stabilità in modalità elettrolisi a temperatura ambiente e a 1.8 V per il MEA contenente Pt/IrO2 (50:50% in peso)

Un tipico catalizzatore Pt/C per fuel cell può essere distrutto da un test di degradazione come conseguenza di una ossidazione del carbone a CO₂ a 1.8 V. Questo non è il caso dell'elettrocatalizzatore a base di Pt supportato su IrOx in cui l'IrOx è abbastanza stabile sotto queste condizioni, producendo una forte interazione con le particelle di metallo di Pt, stabilizzandolo. Inoltre, la formazione di uno strato passivo di PtOx sulla superficie delle particelle di Pt ad alti valori di potenziale fornisce una barriera alla dissoluzione dello stesso.

REFERENCES

[1] Antelman MS. The Encyclopedia of Chemical Electrode Potentials. Plenum Press, New York, 1982.

[2] Aricò AS, Stassi A, Modica E, Ornelas R, Gatto I, Passalacqua E, Antonucci V. Performance and degradation of high temperature polymer electrolyte fuel cell catalysts. J Power Sources 2008; 178:525-36.

[3] Chen W, Zhao J, Lee JY, Liu Z. Microwave heated polyol synthesis of carbon nanotubes supported Pt nanoparticles for methanol electrooxidation. Mat Chem Phys 2005; 91: 124-9.

[4] Barbir F. PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. Solar Energy 2005; 78: 661-9.

[5] Pettersson J, Ramsey B, Harrison D. A review of the latest developments in electrodes for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells. J Power Sources 2006;157: 28-34

[6] Jorissen L. Bifunctional oxygen/air electrodes. J Power Sources 2006;155:23-32.

[7] Sunde S, Lervik IA, Tsypkin M, Owe L-E. Impedance analysis of nanostructured iridium oxide electrocatalysts. Electrochim Acta 2010; 55: 7751-60.

[8] Singh RN, Mishra D, Anindita A, Sinha ASK, Singh A. Novel electrocatalysts for generating oxygen from alkaline water electrolysis. Electrochem Commun 2007; 9: 1369-73.