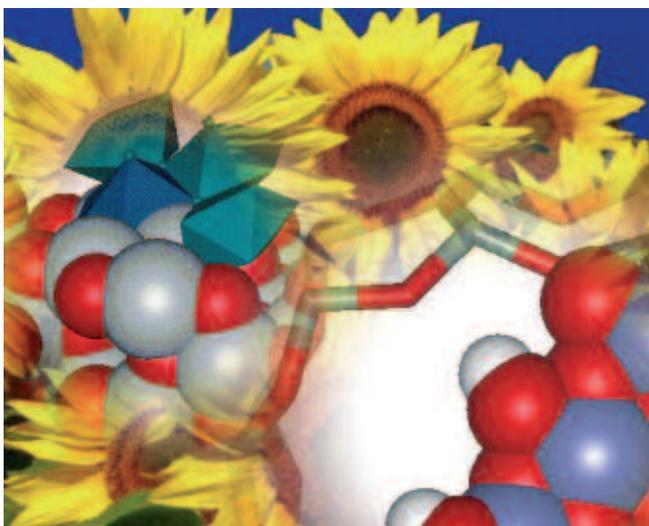


## ELETTROCATALIZZATORI NANOSTRUTTURATI



*Siglinda Perathoner,  
Gabriele Centi,  
Miriam Gangeri  
Dipartimento di  
Chimica Industriale  
ed Ingegneria dei  
Materiali  
Università di  
Messina  
UdR INSTM  
centi@unime.it*

**La possibilità recente di preparare su larga scala ed a basso costo differenti tipi di carboni nanostrutturati ha aperto nuove prospettive** di ricerca in molti settori. In questo articolo si riporta una breve panoramica dell'importanza di tali materiali per lo sviluppo di elettrocatalizzatori avanzati per applicazioni in celle a combustibile ad elettrolita polimerico e nella conversione di CO<sub>2</sub> ad idrocarburi superiori, un'interessante recente direzione di sviluppo.

L'interesse scientifico, tecnologico ed applicativo verso le celle a combustibile è continuamente crescente, per la possibilità di un'efficiente conversione dell'energia chimica ad elettrica nel rispetto dei vincoli ambientali. Tra le diverse tipologie di celle, le celle a combustibile ad elettrolita polimerico (PEM-FC, *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*), la cui temperatura di esercizio è tipicamente compresa tra 70 e 100 °C, sono le più interessanti per l'utiliz-

zo in sistemi mobili, per le ridotte dimensioni degli stack e l'efficienza elevata, ma anche per applicazioni stazionarie di piccola potenza (1-250 kW) e specialmente la microgenerazione portatile.

La struttura di base di una cella a combustibile ad elettrolita polimerico è rappresentata dal MEA (*membrane and electrode assembly*), che è costituito da due elettrodi di materiale poroso, anodo e catodo, uniti alle parti opposte di una membrana di elettrolita polimerico conduttore di protoni;

*In onore dei 65 anni del prof. Elio Santacesaria e del suo costante contributo allo sviluppo di nuovi processi innovativi di chimica industriale.*



Il mio primo incontro con Elio Santacesaria avvenne in un giorno del 1972, poco dopo essere stato chiamato a coprire la cattedra di Chimica Fisica del Politecnico e a dirigerne l'omonimo Istituto. Il mio intento era di far decollare un gruppo di ricerca che potesse svolgere un lavoro qualificato, attirando gli studenti più brillanti a svolgere la loro di tesi. Cosa non del tutto facile in un momento in cui erano ancora presenti sussulti sessantottini, che, pur essendo ricchi di slanci ed aspettative, si rivelavano per il mio carattere un po' troppo dispersivi e velleitari. Santacesaria, che era ricercatore del CNR, si presentava con un pedigree culturale e professionale di tutto rispetto, manifestando con un tono dimesso ma determinato il desiderio di poter convergere nel mio gruppo per lavorare su temi di comune interesse. "Io sono un cane tosto" affermava per lasciarmi intravedere quella tenacia che ha sempre costituito una delle sue con-

## A Elio Santacesaria, in onore dei suoi 65 anni

crete prerogative. In un momento in cui erano comuni discorsi fumosi e rarefatti le sue parole risultavano rinfrescanti, per cui non esitai ad accettare la proposta, anche perché chi ci avrebbe guadagnato in maggior misura era proprio il sottoscritto. E con ciò ebbe origine un fruttuoso sodalizio che durò 14 anni, e che si svolse attraverso uno scambio reciproco di conoscenze ed esperienze, in accordo alle più autentiche prerogative della cultura. Rapidamente il gruppo si arricchì di altri notevoli giovani collaboratori che dopo aver svolto la tesi di laurea sotto la nostra guida manifestavano l'intento di continuare con noi le loro attività. Il momento era ancora fortunato per chi operava nel nostro settore perché era possibile fruire di contatti stretti e produttivi con industrie chimiche su problemi che avevano concrete prospettive applicative e soprattutto un profondo spessore culturale per l'impegno delle conoscenze fondamentali che venivano richieste per conseguire la loro soluzione. A queste attività il gruppo partecipava con entusiasmo, tanto che diversi suoi membri, successivamente, mi avrebbero confessato che tale coinvolgimento aveva costituito uno dei momenti più divertenti della loro vita professionale. Ma chi fruiva maggiormente dei vantaggi di tale situazione era il sottoscritto che poteva soddisfare la sua curiosità impegnando persone capaci su problemi impegnativi e diversificati. Forse con qualche mugugno, come quando Santacesaria lasciava intendere che ero un amante infedele per la volubilità con la quale avvicinavo problemi difficili e impegnativi, sempre diversi fra di loro.

Nel 1986 Elio Santacesaria risultò vincitore di un concorso a cattedra di Chimica Industriale. "Ho vinto professore" affermò nel comunicarmi con felicità e orgoglio un successo alla cui gestione ero rimasto estraneo. In sostanza si stava evidenziando come questa nostra Università, per quanto scassata, non è così succube agli intrighi e alle raccomandazioni, visto che i commissari avevano ritenuto opportuno premiare l'alta qualità del candidato, senza raccomandazioni enfatiche ed esplicite da parte del "maestro". In realtà l'unico perdente in tale situazione era proprio il sottoscritto che si vedeva depauperato di un prezioso collaboratore.

Da quel momento i destini miei e del Prof. Elio Santacesaria hanno biforcato come i sentieri di Borges. Ma mentre il sottoscritto ha continuato a perseguire la sua erratica curiosità che si stava orientando verso direzioni forse un po' aliene, assillando altri giovani di qualità, Elio Santacesaria ha saputo valorizzare l'esperienza maturata nel settore della chimica industriale creando una vivace scuola a Napoli, come è testimoniato dagli articoli pubblicati e ai cui membri esprimo il più profondo apprezzamento. In tale contesto ha saputo arricchirla di nuovi e moderni contenuti, riguardanti in particolare la scienza dei colloidali e delle interfaci e lo sviluppo dei biocarburanti, e mantenendo ed ampliando i rapporti con il mondo produttivo esterno all'Università.

Complimenti ed auguri Elio da parte di un amante, forse "infedele" e atipico, ma nel contempo franco e sincero.

Sergio Carrà

il tipo di membrana di elettrolita polimerico maggiormente studiato ed impiegato nelle PEM-FC è il Nafion®, sviluppato dalla DuPont negli anni Sessanta. Gli elettrodi fungono da siti catalitici per le reazioni elettrochimiche all'interno della cella che consuma idrogeno ed ossigeno, con produzione di acqua e passaggio di corrente elettrica nel circuito esterno:

Reazione anodica:  $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

Reazione catodica:  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Reazione risultante:  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

In prossimità degli elettrodi si stabilisce un'interfaccia trifase tra i reagenti, l'elettrolita e il catalizzatore. L'elettrolita polimerico agisce da conduttore dei protoni generati all'anodo e consumati al catodo, chiudendo il circuito elettrico all'interno della cella. Gli elettrodi usati nelle PEM-FC sono costituiti da uno strato diffusivo (gas diffusion layer, GDL) e da uno strato catalitico (Fig. 1). Lo

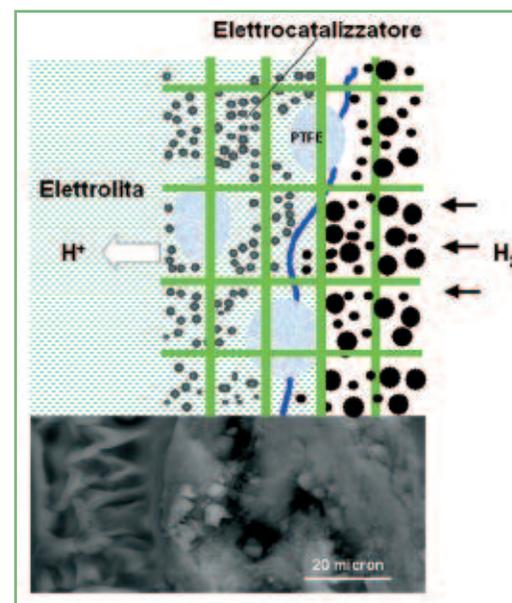


Fig. 1 - Schema semplificato della struttura di un elettrodo a diffusione di gas in una PEM-FC, in basso fotografia SEM (Scanning Electron Microscopy) dello stesso

strato diffusivo è rappresentato da un supporto macroscopico poroso a base di fibre di carbonio (carbon paper, carbon cloth, ecc.) ricoperto da uno strato che consiste di carbone e politetrafluoroetilene (PTFE).

Il compito essenziale dello strato diffusivo è quello di migliorare le prestazioni del sistema garantendo sia un intimo contatto elettrico con lo strato catalitico che un flusso costante ed uniforme di combustibile ( $H_2$ ) ed ossidante ( $O_2$ ). La natura porosa dei materiali costituenti lo strato diffusivo assicura un efficace trasporto dei gas reagenti ai siti catalitici, consentendo ai gas stessi di disperdersi in maniera omogenea in modo che possano essere in contatto con l'intera area superficiale dell'elettrocatalizzatore. Inoltre, il supporto macroscopico funziona come una barriera fisica, prevenendo la perdita di strato catalitico dall'elettrodo. I materiali usati come gas diffusori devono perciò essere porosi ma anche meccanicamente forti, resistenti ai mezzi acidi e all'umidità e possedere un'alta conduttività elettrica. Lo strato diffusivo ha anche il compito di controllare la diffusione dell'acqua durante l'attività della cella, consentendo all'acqua prodotta al catodo di lasciare la cella senza che avvenga il fenomeno del *flooding*. L'incorporazione di PTFE (10-40% wt) nello strato diffusivo ha la duplice funzione di amalgamare tra loro le particelle di carbonio in uno strato compatto e di impartirgli un parziale carattere idrofobico. L'impermeabilizzazione garantisce che i pori presenti nella matrice carboniosa non siano ostruiti dall'acqua, fenomeno che bloccherebbe una diffusione rapida ed omogenea dei gas, abbassando la velocità di reazione agli elettrodi e limitando l'efficienza della cella.

Le prestazioni degli elettrodi dipendono da molti fattori:

- natura del supporto macroscopico (car-

bon paper, carbon cloth ecc.) e sue caratteristiche (porosità e spessore);

- natura del carbone (grafite, carbone attivo, carbon black, carbonio nanostrutturato);

- natura e caratteristiche (dispersione, dimensioni particelle ecc.) del catalizzatore;

- suo trattamento termico e modalità di attivazione;

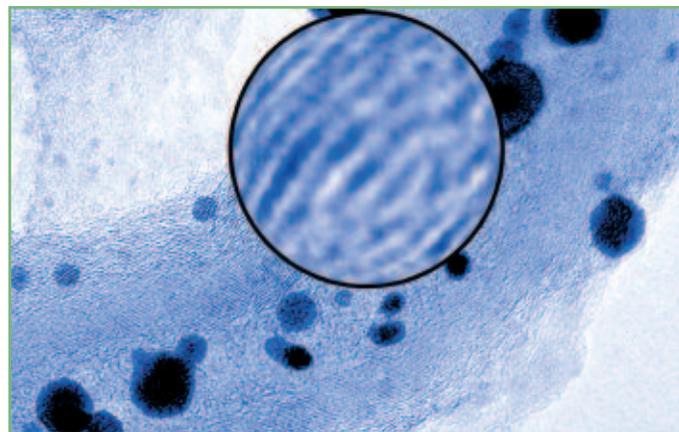
- quantità di PTFE e carbone;

- natura e caratteristiche della membrana protonica (tipicamente Nafion) e sua interfaccia con l'elettrocatalizzatore;

- spessore dello strato diffusivo e catalitico;

- processo di fabbricazione.

Gli elettrocatalizzatori per le PEM-FC devono soddisfare diversi requisiti. Un buon catalizzatore deve essere sufficientemente reattivo nel legare gli intermedi dell'idrogeno e dell'ossigeno, condizione necessaria per facilitare i processi elettrodici, oltre a garantire un rilascio efficace degli intermedi stessi per formare i prodotti finali. Poiché la riduzione catalitica dell'ossigeno e l'ossidazione catalitica dell'idrogeno sono processi superficiali, un catalizzatore di questo tipo deve avere un'elevata area superficiale accessibile alle molecole di gas, aumentando così la superficie disponibile per le suddette reazioni. Il modo più efficace per soddisfare questa condizione è quello di ridurre la dimensione delle particelle metalliche, le quali devono mantenere la loro struttura per tutto il tempo di vita della cella; qualsiasi cambiamento nella morfologia dello strato catalitico rispetto allo stato



Elettrocatalizzatore Pt-CNT

iniziale determinerà una diminuzione nell'attività elettrocatalitica. L'utilizzo di particelle metalliche molto piccole consente anche di limitare la quantità di catalizzatore necessaria. Tuttavia, spesso la loro velocità di sintering è elevata. Inoltre è richiesta una buona conduttività elettrica degli elettrocatalizzatori per assicurare il trasferimento elettronico tra gli elettrodi e l'alta dispersione del catalizzatore è uno dei punti chiave per ottenere un significativo flusso di elettroni, ovvero corrente, nella cella.

Al momento, gli elettrocatalizzatori a base di platino (o sue leghe) supportati su carbon black, sono i più utilizzati per le PEM-FC, per la loro elevata attività catalitica e stabilità nelle condizioni in cui opera una cella a combustibile. La porosità del carbon black garantisce la diffusione dei gas reagenti, una buona conduttività elettrica, ed una buona dispersione del metallo nobile (l'elemento cataliticamente attivo), per avere un'elevata area di contatto tra il catalizzatore ed i reagenti.

L'anodo è l'elettrodo al quale avviene la reazione di ossidazione del combustibile (idrogeno). Dato che l' $H_2$  è prodotto tipicamente per steam reforming di idrocarburi, contiene quantità più o meno elevate (fino ad un centinaio di ppm) di CO che causa

l'avvelenamento degli elettrocatalizzatori anodici. Per l'utilizzo di idrogeno contaminato da piccoli quantitativi di CO, sono stati studiati catalizzatori alternativi che forniscono prestazioni uguali o simili al Pt/C utilizzato in una cella alimentata con idrogeno puro: Pt-Ru/C, Pt-Mo/C, Pt-W/C, Pt-Ru-Mo/C [1]. Gli studi sull'effetto delle dimensioni delle particelle metalliche supportate su carboni ad alta area superficiale e sul comportamento elettrocatalitico sono iniziati oltre due decenni fa [2, 3], sebbene recentemente siano state sviluppate tecniche di sintesi più avanzate per controllare la dimensione e la composizione dei catalizzatori metallici supportati [4-6].

In generale, si può affermare che lo studio delle PEM-FC sia stato focalizzato principalmente sull'ingegnerizzazione del sistema (la cella combustibile, come alimentare i gas ecc.), la stabilità nel tempo e sulla natura dell'elemento cataliticamente attivo (metallo nobile, sua dispersione, formazione di leghe ecc.). Meno studiata, ma di crescente interesse sia fondamentale che applicativo, è stata invece la comprensione del ruolo del supporto conduttivo, ovvero carbon cloth e carbon black. Come evidenziato sopra, la natura del supporto non solo è importante in quanto influenza la dispersione e la stabilità delle nanoparticelle metalliche, ma anche in quanto determina i fenomeni di carica delle particelle durante la reazione, il *three phase boundary* tra protoni, elettroni e reagente gassoso, e la sensibilità alla disattivazione. L'utilizzo di carboni nanostrutturati permette quindi un miglioramento significativo del comportamento delle celle a combustibili, in particolare verso un miglioramento dell'efficienza nella conversione dell'energia chimica ad elettrica, uno degli elementi centrali per un'energia sostenibile, oltre ad un fattore chiave per la commercializzazione di PEM-FC.

## Nuovi materiali a base di nanocarboni

Un supporto carbonioso ideale deve possedere un'alta stabilità chimica/elettrochimica, un'elevata area superficiale ed un'ideale distribuzione nella dimensione dei pori per assicurare un'omogenea diffusione dei gas reattivi al suo interno ed essere anche un buon conduttore elettrico, così che gli elettroni possano muoversi liberamente attraverso l'elettrodo.

Tra le diverse forme di carbone esistenti, il *carbon black* sembra essere il più appropriato per un sistema *fuel cell*. Tra i diversi tipi di *carbon black* disponibili commercialmente il Vulcan XC-72 (Cabot Corporation) è il più comunemente impiegato. Varie altre forme di carbone possono essere utilizzate sia nello strato catalitico, come supporto della specie attiva, che nello strato diffusivo delle celle a combustibile ad elettrolita polimerico. Le caratteristiche morfologiche dei diversi carboni sono tra i più importanti parametri che determinano le prestazioni degli elettrodi delle PEM-FC.

Nell'ultimo decennio, sono stati sintetizzati un gran numero di nuovi carboni con diverse meso- e nanostrutture, come ad esem-

pio nanotubi di carbonio, aerogel di carbone e mesocarboni con struttura altamente ordinata e non.

## Carboni mesoporosi

I carboni mesoporosi sono una relativamente nuova classe di materiali a base di carbonio che posseggono una struttura tridimensionale ordinata costituita da canali mesoporosi, ovvero con diametro tipicamente compreso tra alcuni ed una decina di nanometri. I carboni mesoporosi ordinati sono sintetizzati tipicamente con processi di replica a partire da un supporto mesoporoso ordinato a base di silice, quale MCM-41 e SBA-15. Le repliche sono condotte riempiendo i canali mesoporosi della matrice di silice con una fonte di carbonio, quale ad esempio il sucrosio, e facendo avvenire la carbonizzazione a temperatura elevata. La matrice inorganica è successivamente rimossa mediante dissoluzione in HF o NaOH. Diverse mesostrutture di carbone possono essere ottenute a partire da differenti matrici inorganiche [7-9].

Una delle matrici di silice più utilizzata, per la sua elevata stabilità termica e idrotermale, è rappresentata dalla silice mesoporosa SBA-15, sintetizzata per la prima volta da Zhao et

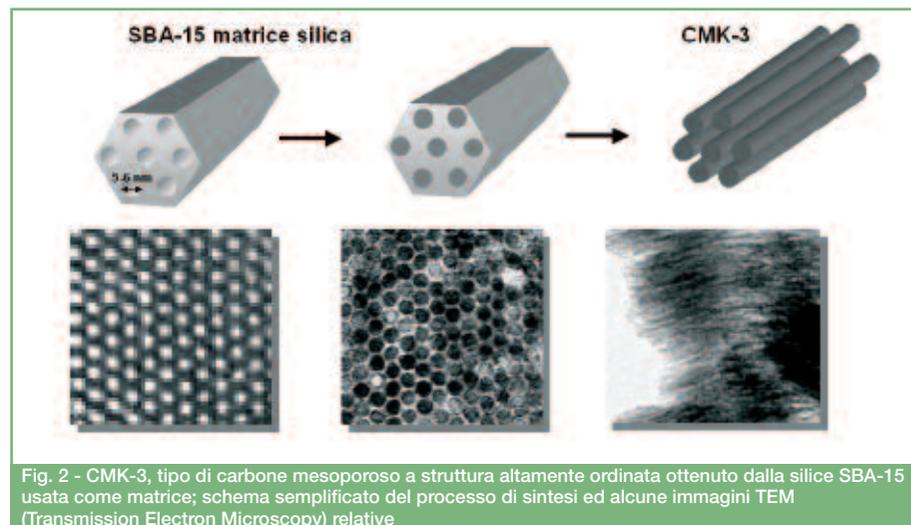


Fig. 2 - CMK-3, tipo di carbone mesoporoso a struttura altamente ordinata ottenuto dalla silice SBA-15 usata come matrice; schema semplificato del processo di sintesi ed alcune immagini TEM (Transmission Electron Microscopy) relative

al. [10, 11], ed il carbone mesoporoso corrispondente (Fig. 2), chiamato CMK-3, è stato preparato da Ryoo *et al.* [9]. Gli studi elettrochimici condotti utilizzando carboni mesoporosi supportati con Pt sono limitati. Ryoo *et al.* [7] osservarono, studiando la riduzione dell'ossigeno su Pt/CMK-3, un significativo aumento di corrente rispetto ai catalizzatori convenzionali a base di Pt/carbon black. Dall'altra parte, Rolison ha affermato, sebbene non dimostrato completamente, che anche nanoarchitetture non ordinate, quali gli aerogel di carbone, diano luogo ad un comportamento analogo e quindi possano rappresentare una interessante classe di catalizzatori per applicazioni elettrocatalitiche, essendo di preparazione più semplice rispetto al CMK-3 od analoghi carboni mesoporosi [12]. Gli aerogel di carbone possono essere ottenuti dal processo di carbonizzazione di aerogel organici, preparati per policondensazione sol-gel di monomeri organici, come resorcinolo e formaldeide, secondo il metodo sviluppato da Pekala [13, 14].

Aerogel di carbone e aerogel compositi di carbone e silice sono stati studiati come supporti di elettrocatalizzatori per celle a combustibile [12, 15, 16] e le loro proprietà peculiari, in particolare il rapporto micro e meso porosità e l'area superficiale elevata, li indicano come materiali molto promettenti per questo tipo di applicazioni. In

confronto ai catalizzatori commerciali a base di carbon black, quelli a base di aerogel di carbone presentano una migliore dispersione delle particelle metalliche con minore tendenza alla formazione di aggregati ed inoltre la penetrazione del Nafion dentro la struttura dell'aerogel permette di migliorare l'interfaccia trifase (gas/elettrodo/elettrolita).

Recentemente, il Pt è stato supportato su un aerogel composito di carbone e silice [12]. Gli aerogel compositi carbone-silice permettono di mantenere un'elevata dispersione delle particelle metalliche durante l'attività della cella, migliorano il trasferimento protonico e forniscono un'architettura multifunzionale in cui la conduzione degli elettroni avviene dentro i mesopori, il che assicura un rapido trasporto di massa, perciò aumentano l'attività elettrocatalitica verso l'ossidazione dell'idrogeno e la riduzione dell'ossigeno di un ordine di grandezza.

### Schiume e nanocorni ("nanohorns") di carbone

Le nanoschiume di carbone sono state scoperte nel 1997 da Andrei V. Rode e il suo team alla Australian National University di Canberra e in collaborazione con lo Ioffe Physico-Technical Institute di San Pietroburgo. Le nanoschiume di carbone sono costituite da cluster di circa 10.000 atomi di carbonio, ognuno dei quali ha un

diametro compreso tra 6 e 9 nm, legati insieme in un arrangiamento a bassa densità. Le nanoschiume di carbone sono simili agli aerogel, ma la loro densità è 100 volte minore. Come gli aerogel, le nanoschiume possiedono area superficiale estremamente elevata. Una delle proprietà più insolite delle nanoschiume è il ferromagnetismo, dovuto, si ritiene, alla formazione alla formazione di specie tipo quella illustrata in Fig. 3.

I nanocorni di carbone a parete singola (*single-walled carbon nanohorns*, SWNH) rappresentano una nuova classe di materiali a base di carbonio e sono costituiti da singoli fogli di grafite a forma di corno uniti l'uno all'altro per formare un aggregato a fiore di dalia [17]. I nanocorni di carbone a parete singola, per la loro forma caratteristica, dovrebbero permettere di supportare piccolissime particelle catalitiche di platino. Uno studio recente riporta delle prestazioni ottenute in una cella a combustibile utilizzando elettrodi a base di Pt/SWNH [18]. Immagini TEM mostrano che le particelle di Pt disperse sui nanocorni di carbone sono più piccole e distribuite più uniformemente rispetto a quelle disperse sul carbon black. La densità di corrente ottenuta con elettrodi a base di SWNH è maggiore di quella ottenuta con elettrodi a base di carbon black e questo dimostra che i nanocorni di carbone sono idonei come materiali alternativi al carbon black negli elettrodi delle PEM-FC.

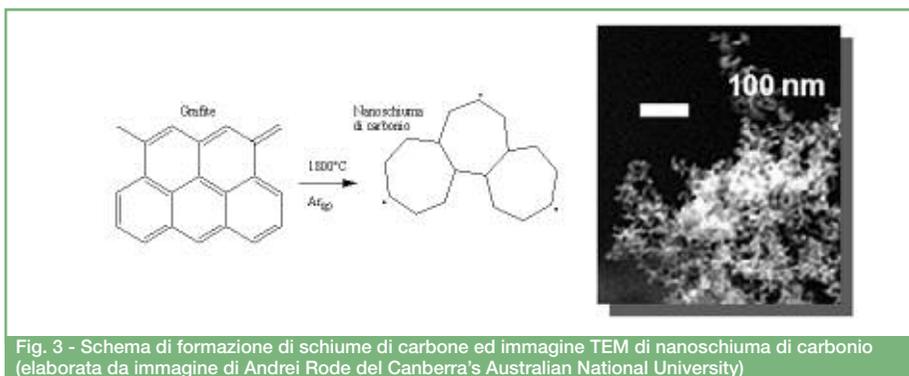


Fig. 3 - Schema di formazione di schiume di carbone ed immagine TEM di nanoschiuma di carbonio (elaborata da immagine di Andrei Rode del Canberra's Australian National University)

### Nanotubi e nanofibre di carbonio

I nanotubi di carbonio (*carbon nanotubes*, CNT), grazie alla loro struttura tubolare e alle loro caratteristiche elettroniche e meccaniche, rappresentano una nuova tipologia di materiali con potenzialità superiori a quelle degli altri materiali a base di carbonio. In particolare, i nanotubi di carbonio potrebbero essere dei buoni candidati per

sostituire il carbon black nelle PEM-FC. Inoltre, la recente scoperta dell'alta e reversibile capacità di immagazzinare idrogeno da parte dei nanotubi di carbonio li rende molto promettenti per lo sviluppo di veicoli a emissioni zero mediante una PEM-FC, allo scopo di ridurre l'inquinamento atmosferico, in quanto grazie ad essi l'idrogeno, usato come combustibile, potrebbe essere immagazzinato *onboard*.

I nanotubi di carbonio sono stati scoperti in maniera fortuita nel 1991 dal ricercatore giapponese Sumio Iijima, che ne ha osservato la presenza tra i prodotti secondari della produzione di fullereni [19]. È estremamente difficile dare una definizione precisa dei nanotubi di carbonio, soprattutto a causa dell'enorme varietà di taglie e conformazioni che essi possono avere. In generale è possibile dividere i nanotubi in due grandi famiglie: i nanotubi a parete singola (*single-walled nanotubes*, SWNT) ed i nanotubi a parete multipla (*multi-walled nanotubes*, MWNT).

Un SWNT ideale può essere descritto come un tubo formato da uno strato di grafite arrotolato su se stesso a formare un cilindro [20], chiuso alle due estremità da due calotte emisferiche; il corpo di questo tipo di tubo è formato da soli esagoni, mentre le strutture di chiusura (le due semisfere) sono formate da esagoni e pentagoni, come i normali fullereni. Il diametro di un SWNT è compreso tra 0,7-10 nm, ma nella stragrande maggioranza dei casi il diametro è inferiore ai 2 nm; l'elevatissimo rapporto tra lunghezza e diametro dei SWNT consente di considerarli come delle nanostrutture virtualmente monodimensionali e conferisce a queste molecole proprietà peculiari.

I MWNT sono nanotubi formati da più SWNT concentrici, e vengono perciò chiamati nanotubi a parete multipla, il cui diametro è di norma maggiore di quello dei

SWNT e cresce con il numero di pareti, potendo arrivare fino a qualche decina di nanometri. Le pareti concentriche sono regolarmente separate da una distanza di 0,34 nm, che corrisponde alla distanza interplanare dei piani di grafite. Nella realtà i nanotubi presentano spesso dei difetti strutturali o delle imperfezioni nella struttura geometrica, ad esempio strutture pentagonali o ottagonali nel corpo del tubo che deformano il cilindro.

Le nanofibre di carbonio (*carbon nanofibers*, CNF) sono simili ai nanotubi di carbonio per le loro dimensioni e per la loro resistenza meccanica. Contrariamente ai nanotubi di carbonio, che hanno attirato numerose ricerche soltanto una decina di anni dopo la loro scoperta, l'esistenza delle nanofibre di carbonio è stata riportata molti decenni dopo la loro scoperta, essenzialmente come sottoprodotti di reazioni catalitiche, quali reforming del metano o la reazione di Fischer-Tropsch, e le ricerche sulle CNF sono state in gran parte condotte allo scopo di eliminarle o di evitare la loro formazione. La grande superficie esterna di questi materiali rende interessante il loro utilizzo come supporti di catalizzatori.

#### Attività elettrocatalitica di elettrodi a base di nanotubi e nanofibre di carbonio

Vi sono vari gruppi di ricerca che attualmente sono interessati allo sviluppo di elettrocatalizzatori a base di nanotubi o nanofibre di carbonio, ma per brevità riporteremo come esempio alcuni interessanti risultati ottenuti in collaborazione con il CNRS e l'Université Louis Pasteur di Strasburgo nell'ambito della collaborazione nel quadro delle attività di ELCASS (European Laboratory for Catalysis and Surface Science) e del Network di Eccellenza Europeo IDECAT (Integrated Design of

Catalytic Materials for a Sustainable Production). Queste ricerche hanno permesso lo sviluppo di nuovi materiali a base di nanofibre di carbonio [21] con attività elettrocatalitica nell'ossidazione dell'idrogeno superiore rispetto a quella mostrata da elettrodi a base di carbon black, comunemente utilizzati nelle PEM-FC [22].

La Fig. 4 riassume l'andamento del voltaggio di una cella sperimentale di 1 cm<sup>2</sup> operante a temperatura e pressione ambiente (ovvero in condizioni più blande di quelle tipiche di operazione delle PEM-FC) in funzione della densità di corrente ottenuta per i diversi nuovi elettrodi, costituenti il MEA, a base di Pt supportato su nanofibre di carbonio ancorate a microfibre di grafite in forma di feltro (Pt/F-CNF) o tessuto (Pt/C-CNF). Le caratteristiche curve di polarizzazione (V-I) sono confrontate con quella ottenuta nelle stesse condizioni per un catalizzatore commerciale a base di Pt/carbon black (Pt, 20% wt). Il potenziale della cella è in tutti i casi minore di quello ideale, definito dall'equazione di Nernst, pari a 1.229 V per produzione di acqua allo stato liquido, a causa delle perdite irreversibili che si hanno durante il funzionamento della cella. Il potenziale a cor-

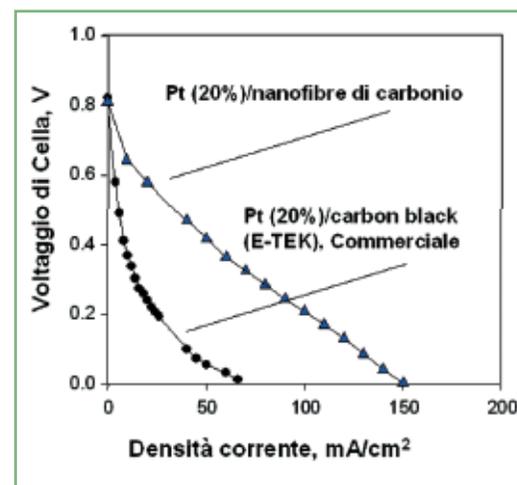


Fig. 4 - Curve di polarizzazione (V-I) ottenute per gli elettrodi a base di Pt supportato su nanofibre di carbonio e su carbon black

rente zero è circa 0,8 V per entrambi gli elettrocatalizzatori. Gli effetti dovuti ai 3 tipi di polarizzazione che intervengono all'aumentare della densità di corrente sono invece descritti qui di seguito.

La polarizzazione di attivazione, che è dominante a basse densità di corrente e legata alla velocità delle reazioni elettrochimiche, è

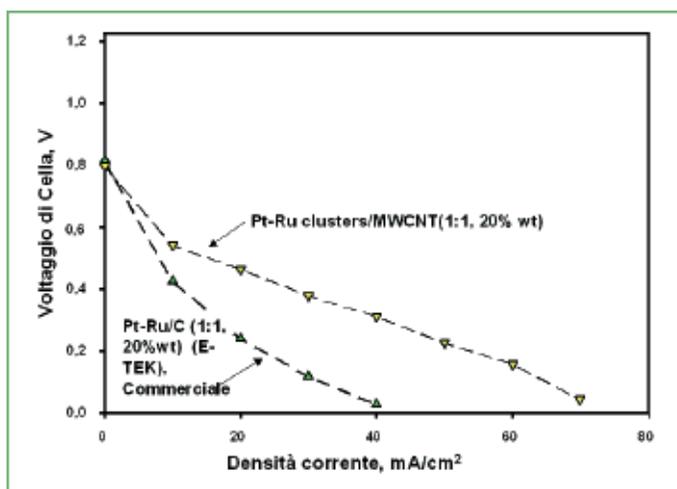


Fig. 5 - Voltaggio della cella in funzione della densità di corrente per i differenti elettrocatalizzatori a base di Pt-Ru in presenza di 50 ppm di CO nel gas combustibile

molto evidente nel caso dell'elettrodo commerciale, ove la barriera di energia di attivazione della reazione di ossidazione dell'idrogeno all'anodo è superiore rispetto a quella che si ha nel caso degli elettrodi a base di Pt su nanofibre di carbonio.

La polarizzazione ohmica è legata alla resistenza della cella, che rimane essenzialmente costante, e quindi aumenta incrementando la corrente che passa nel circuito. Sulle nanofibre di carbonio si notano perdite ohmiche inferiori rispetto a quelle che si hanno con l'elettrodo commerciale, grazie all'elevata conducibilità elettronica delle CNF.

La polarizzazione di concentrazione è in relazione alla formazione di gradienti di concentrazione cui contribuiscono la lenta diffusione della fase gassosa nei pori degli elettrodi e degli ioni H<sup>+</sup> attraverso l'elettrolita. Questo comportamento non può essere

attribuito alla velocità di diffusione degli ioni attraverso l'elettrolita dal momento che nel MEA è stato utilizzato sempre lo stesso tipo di Nafion (sebbene vi possano essere minori differenze connesse a modifiche durante la formazione per *hot pressing* del MEA), per cui è essenzialmente dovuto alla velocità di diffusione dell'idrogeno nei pori degli

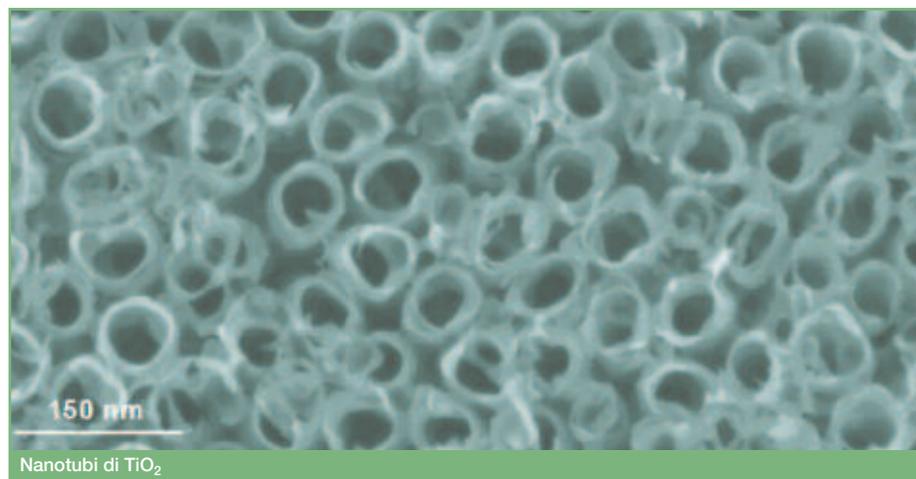
elettrodi di Pt supportato sulle nanofibre di carbonio permettendo di minimizzare le perdite diffusionali, proprio grazie alla notevole capacità di adsorbimento delle nanofibre di carbonio. Questi materiali hanno un'elevata area superficiale esterna insieme con un'assenza totale di microporosità, ed

offrono quindi ridotte limitazioni di trasferimento di massa.

L'idrogeno, utilizzato come combustibile nelle PEM-FC, è comunemente prodotto dal metanolo o da altri idrocarburi per *steam reforming* e può contenere quindi un

tenore di CO elevato. L'elettrodo anodico è quello responsabile della reazione di ossidazione del combustibile, quindi il problema di avvelenamento da CO degli elettrocatalizzatori anodici è estremamente rilevante. L'avvelenamento degli elettrodi è causato dall'adsorbimento di CO sui siti attivi del catalizzatore deputati all'adsorbimento dell'idrogeno ed alla sua elettro-ossidazione. La diminuzione delle prestazioni della cella è quindi attribuita all'avvelenamento dei siti attivi; inoltre all'aumentare della concentrazione di CO si ha una minore pressione parziale dell'idrogeno che si ripercuote in una diminuzione della velocità di adsorbimento, accentuando ancora di più la caduta di potenziale.

È noto che sistemi binari a base di leghe Pt-Ru supportate su carbon black esibiscono un comportamento elettrocatalitico molto simile ai sistemi a base di solo platino, quando questi ultimi lavorano con idrogeno puro. Questo comportamento è spiegato considerando l'effetto promotore del Ru nei confronti dell'ossidazione del CO adsorbito a CO<sub>2</sub>, che implica l'attivazione dell'acqua da parte del Ru e la successiva ossidazione del CO adsorbito sui siti catalitici di Pt adiacenti, liberandoli e rendendoli disponibili per l'adsorbimento dell'idrogeno [23]. In Fig. 5 si



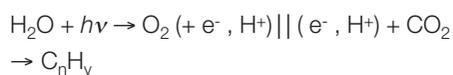
riporta il confronto delle performance di tolleranza a CO di catalizzatori di Pt-Ru supportati su CNT e su carbon black. Si può notare come l'utilizzo di carboni nanostrutturati come supporto per il Pt-Ru permetta di migliorare anche il comportamento rispetto alla sensibilità da disattivazione da CO.

### Conversione foto-elettrocatalitica della CO<sub>2</sub> ad idrocarburi

L'effetto serra, causato principalmente dall'aumento della concentrazione di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera, è ormai riconosciuto come un problema a livello planetario, in quanto deriva dal contributo di un insieme di diversi fenomeni causati nelle diverse parti del pianeta.

Diverse strategie sono state proposte per mitigare l'aumento della concentrazione di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera. Una delle possibilità

attraente è quella di utilizzare energia solare per produrre, attraverso la dissociazione fotocatalitica dell'acqua, protoni ed elettroni, che possono successivamente essere utilizzati per ridurre elettrocataliticamente la CO<sub>2</sub> a combustibili [24-26], in particolare idrocarburi superiori in accordo con il seguente schema:



dove il simbolo || indica una membrana protonica quale il Nafion. Sebbene vari studi siano stati fatti in passato riguardo alla conversione elettrochimica della CO<sub>2</sub>, i risultati ottenuti riguardavano la formazione di acidi organici (essenzialmente acidi formico ed ossalico dovuti alla formazione primaria dell'anione radicale (CO<sub>2</sub>·<sup>-</sup>) ed alla sua conversione in presenza di protoni e/o

dimerizzazione). Tuttavia, utilizzando un elettrodo a base di rame era stata osservata la formazione di metano, metanolo ed etilene. La necessità di utilizzo di solventi non acquosi, di alogenuri, alte pressioni ecc., rendeva non interessante il processo. Recentemente è stata invece dimostrata la possibilità, effettuando la reazione in fase gas ed utilizzando elettrocatalizzatori a base di carbone nanostrutturato, di sintetizzare per elettroreduzione della CO<sub>2</sub> idrocarburi superiori (fino a C8-C9) [24]. L'osservazione ha suscitato notevole interesse nell'ambito scientifico [27].

Il processo utilizza un reattore fotoelettrocatalitico (PhotoElectroCatalytic - PEC) (Fig. 6) che può essere considerato essenzialmente una variante di una PEM-FC. È costituito da un lato da un fotocatalizzatore a base di TiO<sub>2</sub> che, utilizzando la luce solare, permette di ossidare l'acqua a O<sub>2</sub> generando protoni ed elettroni che sono trasportati dall'altro lato della cella, rispettivamente, attraverso una membrana protonica ed un'opportuna connessione elettrica. Su questo lato del reattore i protoni e gli elettroni reagiscono con la CO<sub>2</sub> in presenza di un elettrocatalizzatore per produrre idrocarburi. Il concetto di reattore fotoelettrocatalitico, era stato originariamente proposto dall'Hitachi Green Center e poi ripreso successivamente [25, 26]. La reazione complessiva permette di riconvertire la CO<sub>2</sub> in combustibile utilizzando luce solare, diminuendo, quindi, le emissioni nell'atmosfera.

Molti aspetti sono importanti nel determinare l'efficienza di questo tipo di reattore. Uno di questi aspetti critici è lo sviluppo

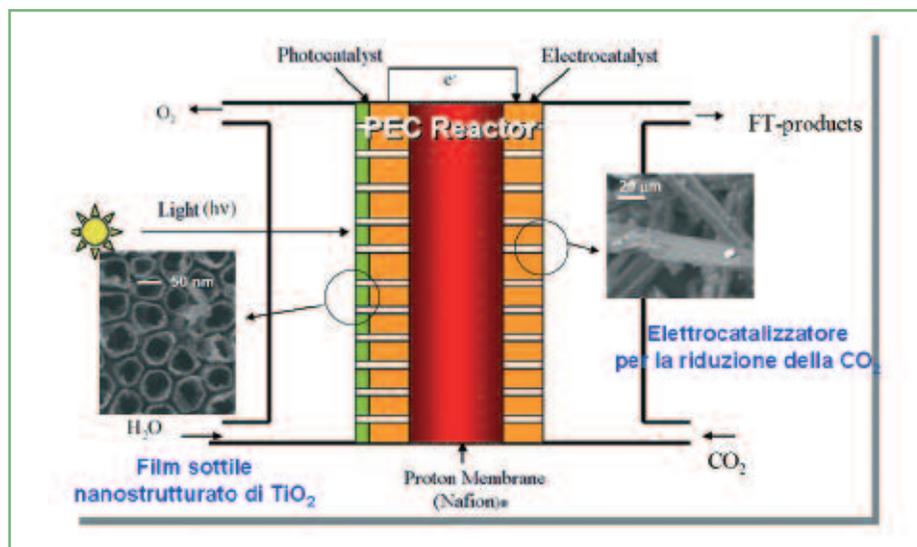


Fig. 6 - Schema semplificato di reattore fotoelettrocatalitico (PEC)

#### Electrocatalysts based on Nanostructured Carbons

The recent possibility of preparing in large quantities and at low cost different types of nanostructured carbons has opened new perspectives for research in many areas. An overview is given of their relevance for the development of advanced electrocatalysts to be used in H<sub>2</sub> PEM fuel cells and for CO<sub>2</sub> conversion to higher hydrocarbons, an interesting recent challenge.

ABSTRACT 

dell'elettrocatalizzatore che deve essere attivo nella conversione della CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente, resistente all'avvelenamento, e selettivo nella formazione di idrocarburi (evitando la formazione di CO e H<sub>2</sub>). Inoltre l'elettrocatalizzatore deve operare in fase gas, mentre la maggior parte dei dati riportati in letteratura si riferiscono alla riduzione in fase liquida. L'obiettivo è, invece, l'analisi della conversione della CO<sub>2</sub> in fase gassosa a temperature prossime a quella ambiente, indirizzando la reazione verso la formazione di prodotti da utilizzare come combustibili, quali idrocarburi ed alcoli. L'elettrocatalizzatore è composto da uno strato formato dalla membrana di Nafion, da uno strato catalitico contenente l'elemento attivo (ad es. nanoclusters di metalli nobili) supportato su materiali a base di carbonio (ad es. nanostrutture di carbonio), modificati con PTFE o Teflon, al fine di realizzare una membrana che permette la diffusione dei gas, ma non dell'acqua che porterebbe ad inibizione della reazione.

Per avere un'efficiente riduzione della CO<sub>2</sub>, occorre realizzare tre condizioni:

- (i) il confinamento della CO<sub>2</sub> entro i micropori, in modo da realizzare condizioni locali di aumento della concentrazione di CO<sub>2</sub>;
- (ii) un'efficiente contatto elettrico in modo che gli elettroni siano disponibili per la reazione di trasferimento multielettronico di riduzione della CO<sub>2</sub> ad idrocarburi presso i siti catalitici;
- (iii) un'efficiente diffusione dei protoni attraverso la membrana di Nafion e successivamente ai siti catalitici.

Questa tecnologia potrebbe, per esempio, venire usata durante le missioni su Marte per ottenere idrocarburi da usare come combustibili per il ritorno sulla Terra, per la produzione di generi alimentari e di materie plastiche per la fabbricazione di strutture e pezzi di ricambio per le basi marziane.

## Conclusioni

I recenti sviluppi nel settore delle nanotecnologie applicate al settore dei carboni ha per-

nesso di sviluppare un'ampia classe di nuovi materiali con molteplici applicazioni nel settore della catalisi e dell'elettrocatalisi. In questa breve rassegna sono stati affrontati alcuni esempi di un settore in rapido sviluppo, ma che permettono di evidenziare come l'utilizzo di carbone nanostrutturato nella preparazione di elettrodi per celle a combustibile permetta di migliorare l'efficienza, le prestazioni e la stabilità di queste celle e dei dispositivi elettrochimici in genere. Tuttavia, ulteriori sforzi dovrebbero essere diretti a una migliore comprensione dei differenti fattori che determinano nel complesso le prestazioni elettrocatalitiche (geometria 3D, interazione metallo-carbone, difetti e siti superficiali, trasporto elettronico a corto e lungo raggio, potenzialità di umidificazione, trasporto protonico, effetto di confinamento, curvatura locale ecc.). La comprensione di questi aspetti sarà certamente uno degli elementi fondamentali per un salto di qualità nello sviluppo ed utilizzo di celle a combustibili e dispositivi elettrocatalitici.

## Bibliografia

- |   |   |
|---|---|
| [1] V. Mehta, J.S. Cooper, <i>J. Power Sources</i> , 2003, <b>114</b> , 32.           | [18] T. Yoshitake <i>et al.</i> , <i>Physica B</i> , 2002, <b>323</b> , 124.  |
| [2] L.J. Bregoli, <i>Electrochim. Acta</i> , 1978, <b>23</b> , 489.                   | [19] S. Iijima, <i>Nature</i> , 1991, <b>354</b> , 56.  |
| [3] M. Watanabe <i>et al.</i> , <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 1989, <b>261</b> , 375. | [20] P.P. Prosini <i>et al.</i> , <i>J. Power Sources</i> , 2003, <b>118</b> , 265.   |
| [4] T.J. Schmidt <i>et al.</i> , <i>Langmuir</i> , 1997, <b>13</b> , 2591.            | [21] C. Pham-Huu, <i>et al.</i> , <i>Brevet Francais</i> N° 0115178, assigné à SiCat, 2001.   |
| [5] M. Boutonnet <i>et al.</i> , <i>Colloids Surf.</i> , 1982, <b>5</b> , 209.        | [22] M. Gangeri <i>et al.</i> , <i>Catal. Today</i> , 2005, <b>102-103</b> , 50.  |
| [6] Y. Wang <i>et al.</i> , <i>Chem. Mater.</i> , 2000, <b>12</b> , 1622.             | [23] L. Giorgi <i>et al.</i> , <i>J. Appl. Electrochem.</i> , 2001, <b>352</b> , 31.  |
| [7] S.H. Joo <i>et al.</i> , <i>Nature</i> , 2001, <b>412</b> , 169.                  | [24] G. Centi <i>et al.</i> , Preprints of Symposia - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry 2006, <b>51(2)</b> , 745. Publisher: American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry. |
| [8] J. Lee <i>et al.</i> , <i>Chem. Commun.</i> , 1999, 2177.                         | [25] G. Centi <i>et al.</i> , <i>Studies in Surface Science and Catalysis</i> , 2003, <b>145</b> , 283.   |
| [9] R. Ryoo <i>et al.</i> , <i>Stud. Surf. Sci. Catal.</i> , 2001, <b>135</b> , 1121. | [26] G. Centi, S. Perathoner, <i>Studies in Surface Science and Catalysis</i> , 2004, <b>153</b> , 1.   |
| [10] D. Zhao <i>et al.</i> , <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1998, <b>120</b> , 6024.      | [27] R. Edwards, Solar alchemy turns fumes back into fuels, <i>NewScientist</i> , 16 September 2006, pag. 30.   |
| [11] D. Zhao <i>et al.</i> , <i>Science</i> , 1998, <b>279</b> , 548.                 |   |
| [12] D.R. Rolison, <i>Science</i> , 2003, <b>299</b> , 1998.                          |   |
| [13] R.W. Pekala, <i>US Pat.</i> 4873218, 1989.                                       |   |
| [14] R.W. Pekala <i>et al.</i> , <i>J. Non-Cryst Solids</i> , 1992, <b>145</b> , 90.  |   |
| [15] M.L. Anderson <i>et al.</i> , <i>Nano Lett.</i> , 2002, <b>2</b> , 235.          |   |
| [16] S. Ye, A.K. Vijh, <i>Electrochem. Commun.</i> , 2003, <b>5</b> , 272.            |   |
| [17] S. Iijima, <i>Chem. Phys. Lett.</i> , 1999, <b>309</b> , 165.                    |   |