

Immagini SEM di particelle di silice SBA-15 (A) e delle loro repliche di carbone C15 (B) prodotte usando saccarosio come precursore

Juqin Zeng, Alessandro Hugo Monteverde Videla,
Carlotta Francia, Claudio Gerbaldi,
Stefania Specchia
Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia
Politecnico di Torino
stefania.specchia@polito.it

SUPPORTI DI CARBONIO MESOPOROSI PER ELETTROCATALIZZATORI PER CELLE A COMBUSTIBILE

In questo articolo si presenta un'elaborazione dei lavori più recenti condotti dagli autori sullo sviluppo di nuovi materiali elettrocatalitici che possono migliorare l'efficienza, le prestazioni e la stabilità delle celle a combustibile a bassa temperatura.

L'interesse nell'uso di generatori elettrochimici come le celle a combustibile che consentono la conversione diretta dell'energia chimica in energia elettrica è connesso da un lato con le esigenze di risparmio energetico, poiché in linea di principio dovrebbero garantire un'elevata efficienza di trasformazione, e, dall'altro, con le sempre più pressanti esigenze di riduzione dell'inquinamento ambientale, utilizzando vettori energetici più "puliti", come l'idrogeno ed il metanolo. Le celle a combustibile a membrana polimerica rappresentano indubbiamente i generatori elettrochimici più promettenti nel campo delle celle a bassa temperatura (inferiore ai 100 °C) per l'elevato rendimento e per le buone caratteristiche di densità di potenza.

Le notevoli prestazioni di questi generatori si sono ottenute principalmente grazie all'impiego e all'affinamento negli anni di sistemi elettrodi MEA (Membrane Electrode Assembly) che rappresentano il cuore tecnologico del sistema e sono costituiti da un unico gruppo estremamente compatto che include gli elettrodi e l'elettrolita polimerico, riuscendo in tal modo ad avere un'elevata superficie elettrodica attiva ed una piccola resistenza elettrica della membrana.

Il MEA è costituito da un anodo e un catodo porosi entrambi alimentati in continuo dai gas (il combustibile e l'ossidante) separati da un elettrolita a membrana polimerica responsabile della conduzione protonica. L'elettrolita polimerico maggiormente utilizzato per questo tipo di applicazioni è il Nafion®, prodotto dalla DuPont a partire dagli anni Sessanta, la cui conduzione ionica è circa 0,1 S cm⁻¹ in condizioni di

completa idratazione della membrana. Naturalmente il buon funzionamento di tale sistema necessita di catalizzatori efficaci per ridurre le sovratensioni elettrodiche (soprattutto al catodo) e di appropriate tecnologie di preparazione per la dispersione del catalizzatore. Ad oggi, pur essendo disponibili sul mercato celle di questo tipo con buone prestazioni, la possibilità di una loro ampia commercializzazione è legata alla riduzione del costo di alcuni componenti, tra i quali il gruppo MEA e il catalizzatore, a base di platino, rivestono certamente un ruolo importante.

Come accade per tutti i generatori elettrochimici, le prestazioni di una cella a combustibile sono strettamente legate alla costituzione degli elettrodi. Gli elettrodi delle celle a combustibile sono il risultato di un delicato equilibrio tra i vari fenomeni di trasporto: trasporto degli elettroni, dei reagenti e dei prodotti della reazione in modo da ridurre le sovratensioni al minimo. Inoltre la reazione elettrochimica che avviene all'interno della cella è elettrocatalitica, dove le cinetiche associate alla riduzione catodica contribuiscono per circa l'80% di tutte le sovratensioni presenti [1]. Tutto questo riduce l'efficienza pratica della cella del 50% circa, perché l'esistenza di fenomeni irreversibili connessi alla reazione elettrochimica comporta una diminuzione del potenziale di cella V(I) sotto carico. Sin dai primi anni Sessanta, elettrocatalizzatori a base di platino sono stati considerati come i materiali più validi per questo tipo di sistema, data l'elevata attività catalitica del metallo sia verso l'ossidazione dell'idrogeno che verso la riduzione dell'ossigeno.

Platino e leghe al platino rappresentano i catalizzatori di riferimento dell'attuale tecnologia PEMFC, nonostante evidenti problemi associati agli alti costi e alla bassa tolleranza del platino nei confronti di eventuali impurezze presenti nel combustibile (quali CO e H₂S). L'aumento di prestazioni della cella deve essere ottenuto senza aumentare il carico di catalizzatore ma, ad esempio, diminuendo il quantitativo di platino e migliorando la sua dispersione nella massa elettrodica e quindi l'area attiva [2]. Il metodo più comune per la preparazione di uno strato attivo per PEMFC consiste nella formazione di una miscela di elettrocatalizzatore e una soluzione del polimero che costituisce la membrana protonica (normalmente Nafion) la quale viene poi stesa su uno strato di carbone poroso attraverso cui diffonde il fluido reagente. Spesso negli strati catalitici così preparati fino al 90% del platino presente può essere inattivo e tra le possibili cause alla base di questa mancata attivazione del catalizzatore sembrano particolarmente realistiche le seguenti: un eccesso o difetto di ionomero Nafion che isola il catalizzatore dal contatto con il reagente o impedisce la conducibilità protonica tra membrana e catalizzatore per un'insufficiente dimensione dei pori; un'insufficiente porosità del supporto del catalizzatore che impedisce alle micelle acide del Nafion (diametro di circa 4 nm) di arrivare al catalizzatore per assicurare il trasporto di protoni. Per aumentare le prestazioni dello strato catalitico agli elettrodi, i catalizzatori sono supportati su materiali ad elevata area superficiale, di solito carbone. La scelta preferenziale verso i materiali carboniosi si basa sul fatto che essi, oltre all'area superficiale elevata, sono caratterizzati da una porosità controllata, da buona resistenza alla corrosione verso ambienti acidi o ossidanti e, infine, sono relativamente poco costosi.

Un'elevata area superficiale del carbone assicura una dispersione ottimale delle particelle di platino, che a sua volta comporta l'aumento dell'utilizzo dei siti catalitici e dell'attività catalitica. Anche la porosità del supporto svolge un ruolo fondamentale all'interno degli elettrodi, infatti, è importante assicurare un buon contatto tra i conduttori elettronici (carbone e metallo), il conduttore ionico (elettrolita polimerico) e i gas reagenti perché la reazione elettrochimica abbia luogo.

Per aumentare la durata della cella fino alle 40.000-60.000 ore di funzionamento richieste [3-4], la stabilità e l'elevata resistenza alla corrosione del supporto sono caratteristiche importanti da considerare poiché, strutturandolo in modo opportuno, si possono limitare eventuali fenomeni di sinterizzazione delle particelle metalliche responsabili della diminuzione dell'attività catalitica agli elettrodi nel tempo. I requisiti necessari per un elettrocatalizzatore sono molteplici in quanto le reazioni elettrodiche sono reazioni di superficie: dalla struttura, alle dimensioni e alla dispersione delle particelle di platino dipende l'attività elettrocatalitica. Nella tecnologia attuale PEMFC, gli elettrocatalizzatori a base di platino sono supportati su *carbon blacks* di tipo "oil furnace" o "acetylene" e per applicazioni pratiche, tra i vari *carbon blacks* commercialmente disponibili, il Vulcan XC-72 prodotto dalla Cabot Corporation sembra risultare il più utilizzato. Quest'ultimo presenta un'area superficiale di circa 250 m²g⁻¹, con dimensioni delle particelle di circa 30 nm e una conduttività elettronica di 2,77 S cm⁻¹.

Carboni mesoporosi

Nell'ultimo decennio, un crescente interesse verso la comprensione e lo studio del supporto elettrocatalitico ha portato alla sintesi di un gran numero di nuovi tipi di materiali carboniosi caratterizzati da meso- o nanostrutture, quali nanotubi di carbonio, grafene, aerogel e carboni con struttura mesoporosa ordinata e non [5]. I carboni mesoporosi sono caratterizzati da aree superficiali che si estendono fino a 1.800 m²g⁻¹, da diametri dei pori uniformi nell'intervallo tra i 2-10 μm, elevata stabilità termica, chimica e meccanica. Da quando Joo *et al.* [6] hanno introdotto nella cella a combustibile dei catalizzatori di platino supportati su carbone mesoporoso nel 2001, la ricerca e lo studio di questi materiali è stata rivolta verso lo sviluppo di supporti con una morfologia, una struttura e una dimensione dei pori controllata [7-9].

La preparazione dei carboni mesoporosi si basa su una sintesi molto semplice in cui un template di silice di struttura mesoporosa ordinata viene trattato per infiltrazione con una soluzione contenente il precursore del carbonio (di solito saccarosio o alcool furfurilico), seguita da carbonizzazione del materiale e dalla successiva rimozione della silice con NaOH o HF. La struttura risultante costituisce una replica esatta della silice di partenza. A questo scopo materiali come MCM-48, MCM-41, SBA-15 o SBA-16 si sono rivelati matrici inorganiche efficaci da cui si ottengono mesostrutture di carbone di diversa tipologia, ben controllabile. Con questo metodo è possibile preparare materiali con struttura mesoporosa differente, anche partendo dalla stessa matrice, semplicemente variando i rapporti molarli tra la silice e il precursore del carbone in modo da ottimizzare la struttura del supporto catalitico che verrà poi introdotto nella PEMFC [10]. La successiva preparazione del catalizzatore supportato comporta un trattamento del carbone mesoporoso con una soluzione di acido esacloroplatinico o altro precursore del metallo, che poi viene ridotto in flusso di idrogeno a 300 °C o alternativamente con NaBH₄. Data l'elevata area superficiale che caratterizza

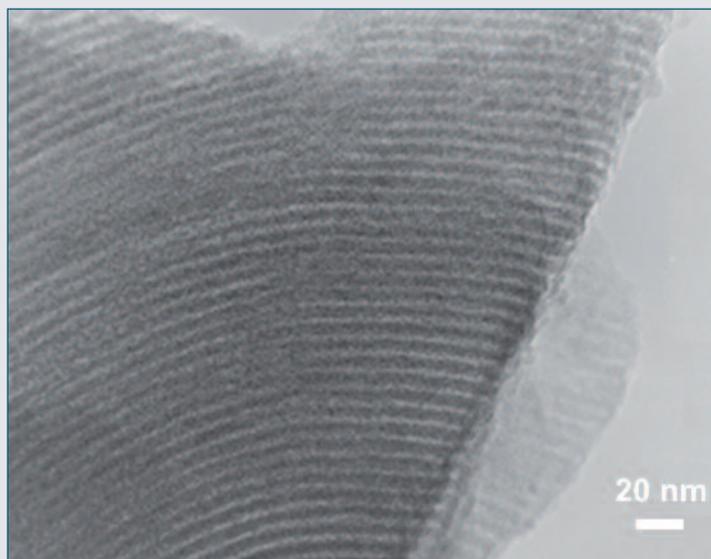


Fig. 1 - Immagine HRTEM di una replica di un carbone ottenuto per impregnazione dalla SBA-15 con una soluzione di saccarosio e successiva carbonizzazione; sono ben visibili i canali monodimensionali allineati

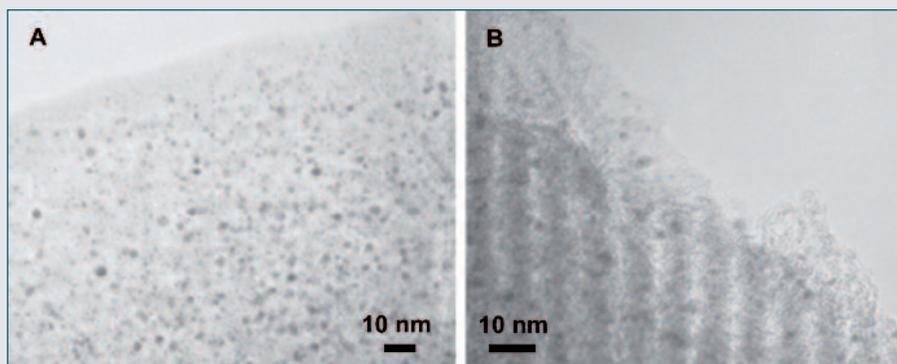


Fig. 2 - Immagini HRTEM di particelle di platino depositate su supporto mesoporoso carbonioso: direzione perpendicolare (A) e direzione parallela (B) rispetto ai canali monodimensionali di carbone

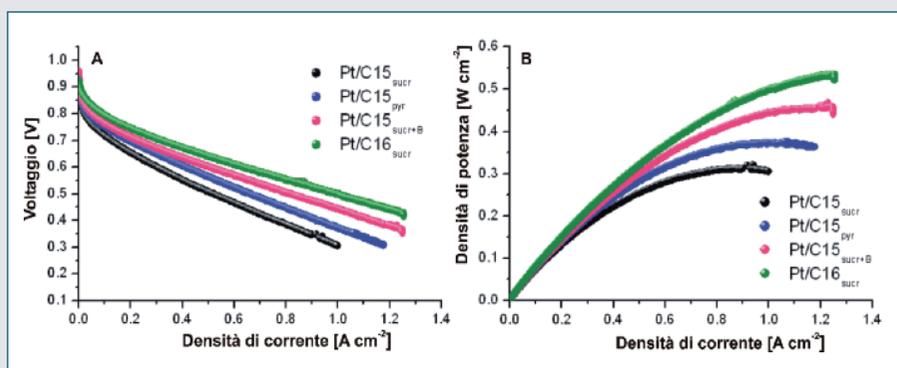


Fig. 3 - Curve di polarizzazione (A) e di potenza specifica (B) per una cella a combustibile di 5 cm², alimentata ad idrogeno e ossigeno puri, a 80 °C, assemblata con diversi MEA

questo tipo di materiali, la dispersione delle particelle di platino viene favorita su questo tipo di supporto e questo influisce sull'attività catalitica, soprattutto per quanto riguarda le cinetiche associate alla semi-reazione di riduzione dell'ossigeno, che è particolarmente sfavorevole. A titolo di esempio, in Fig. 1 si riporta un'immagine HRTEM di una replica in carbone preparata a partire da un template di silice SBA-15. La silice mesoporosa SBA-15 è una delle matrici più utilizzate per la preparazione dei carboni mesoporosi, caratterizzata da simmetria esagonale, con un'area superficiale BET molto elevata, oltre i 900 m²g⁻¹. La replica di carbone che si ottiene per impregnazione della SBA-15 con una soluzione di saccarosio e successiva carbonizzazione, è caratterizzata da canali monodimensionali allineati, ben visibili in Fig. 1, che sono tipici di questi materiali. L'inserimento delle particelle di platino sul supporto di carbone mesoporoso non modifica la sua struttura, come si può osservare in Fig. 2, dove si riportano le immagini HRTEM del catalizzatore viste lungo la direzione perpendicolare (Fig. 2A) e lungo la direzione parallela (Fig. 2B) rispetto ai canali monodimensionali di carbone. Come si può notare, l'elevata area superficiale del supporto mesoporoso facilita la dispersione delle particelle di platino che risultano omogeneamente distribuite [11].

L'estrema versatilità di questi materiali e la facilità di sintesi rende possibile la preparazione di supporti con particolari caratteristiche strutturali che possano meglio adattarsi alle applicazioni elettrocatalitiche delle celle a combustibile. La struttura mesoporosa ordinata e uniforme del supporto può essere modulata variando leggermente i parametri di sin-

tesi, in particolare materiali con pori di grandi dimensioni sono altamente desiderabili nella preparazione dei supporti elettro-catalitici per favorire i processi di trasferimento di massa all'interno dello strato catalitico [12]. Con l'aggiunta di semplici additivi durante le fasi di sintesi, quali l'acido borico che agisce da agente espansore dei pori, le dimensioni dei pori nella struttura mesoporosa del supporto di carbone possono essere facilmente variate. Cambiando il tipo di precursore, ad esempio, utilizzando una soluzione che contiene il pirene al posto del saccarosio nella fase di impregnazione della silice, si ottiene un carbone mesoporoso con un grado di grafittizzazione maggiore, e quindi una maggior conduttività elettronica. Analogamente, si può ottenere una struttura mesoporosa a canali tridimensionali utilizzando un template siliceo come l'SBA-16, caratterizzata a sua volta da una struttura ordinata cubica tridimensionale.

In Fig. 3 si evidenzia come le caratteristiche elettriche (curva di polarizzazione, Fig. 3A) e la potenza specifica (Fig. 3B) di una cella a combustibile di 5 cm², alimentata ad idrogeno ed ossigeno puri, possono essere variate utilizzando al catodo degli elettrocatalizzatori di platino supportati su tipi di carboni mesoporosi differenti. In tutti i casi, la percentuale in peso del metallo nel catalizzatore è fissata al 10%, le condizioni operative di cella sono le stesse (T_{cella}=80 °C) così come il carico catalitico sugli elettrodi (0,5 mg cm⁻²). Con le sigle C15_{SUCR} e C15_{Pyr} si denotano carboni mesoporosi preparati a partire dall'SBA-15 utilizzando rispettivamente saccarosio e pirene come precursori e con C16 si denota il carbone mesoporoso ottenuto dalla matrice SBA-16. Infine C15_{SUCR+boric} si riferisce al supporto di carbone preparato dall'SBA-15, utilizzando una soluzione di saccarosio addizionata ad acido borico come agente espansore dei pori. Osservando i diversi andamenti delle curve di polarizzazione della cella a combustibile è facile comprendere come le prestazioni di cella dipendano fortemente dalla struttura mesoporosa del supporto nell'elettrocatalizzatore utilizzato al catodo e che la presenza una mesostruttura tridimensionale faciliti la semi-reazione di riduzione dell'ossigeno favorendo soprattutto i fenomeni di trasferimento di massa.

Hollow core mesoporous shell carbons

L'interesse verso questi tipi di materiali carboniosi ha condotto la ricerca verso lo studio di nuove strutture che possiedono una struttura macroporosa ben definita interconnessa da meso/micro pori. Tali supporti carboniosi, noti come *hollow core mesoporous shell carbons* (HCMSC), sono considerati molto promettenti per applicazioni elettrocatalitiche poiché tale struttura porosa bimodale favorisce ulteriormente i processi di trasferimento di massa. Questo tipo di supporti possono essere facilmente preparati a partire da *submicrometer-sized solid core mesoporous shell silica* (SCMC) per impregnazione con saccarosio, successiva pirolisi a 900 °C e rimozione della silice con HF. Elettro-

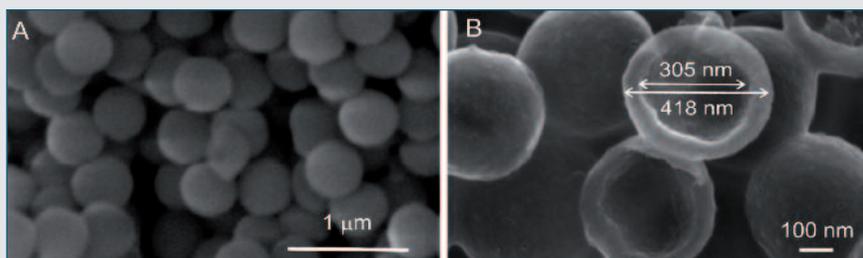


Fig. 4 - Immagine SEM (A) di particelle di silice e immagine HRTEM (B) di particelle di HCMSC preparate come replica delle particelle di silice

catalizzatori di platino supportati su HCMSC hanno dimostrato di essere particolarmente efficaci non solo verso la riduzione catalitica dell'ossigeno, ma anche nei confronti dell'ossidazione diretta del metanolo. La Fig. 4 mostra come appaiono le particelle di silice e le particelle di HCMSC all'analisi HRTEM. Le particelle di silice (Fig. 4A) sono di forma sferica e uniformi, con un diametro medio di 430 nm, mentre le particelle di carbone HCMSC (Fig. 4B) posseggono un diametro medio di circa 410 nm, con un diametro della cavità di 305 nm e uno spessore delle pareti di 55 nm. [13]. Questi materiali sono anche caratterizzati da un'elevata area superficiale, superiore a $1.200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e da un volume totale dei pori di $1,06 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Tali caratteristiche rendono questi materiali dei supporti ottimali per la dispersione del platino (o di leghe di platino) per applicazioni di celle a combustibile. In particolare, elettrocatalizzatori di platino supportati su HCMSC (Pt/HCMSC) hanno mostrato un'attività catalitica maggiore dei catalizzatori commerciali, aventi lo stesso contenuto di metallo nobile, soprattutto verso l'ossidazione del metanolo. L'analisi tramite voltammetria ciclica (Fig. 5) in soluzioni acquose acide contenenti metanolo ha evidenziato un maggior utilizzo del catalizzatore di platino quando è supportato su HCMSC, inoltre la particolare struttura porosa del supporto carbonioso rende minime le limitazioni dovute al trasporto di massa.

Conclusioni

I recenti sviluppi nel settore dei supporti per elettrocatalizzatori hanno permesso di sviluppare tutta una serie di materiali carboniosi a struttura complessa, con lo scopo di soddisfare i molteplici requisiti degli elettrodi per celle a combustibile a membrana polimerica. Tra i vari tipi di supporti carboniosi, quelli mesostrutturati sono particolarmente interessanti per la loro facilità di sintesi e per le loro particolari caratteristiche strutturali, che permettono di ottenere elettrocatalizzatori ad elevata porosità ed elevata dispersione del platino, permettendo quindi di ridurre il contenuto di metallo prezioso. I MEA preparati con elettrocatalizzatori a base di platino disperso su supporti carboniosi di tipo mesoporoso hanno permesso di ottenere buone prestazioni in cella a combustibile.

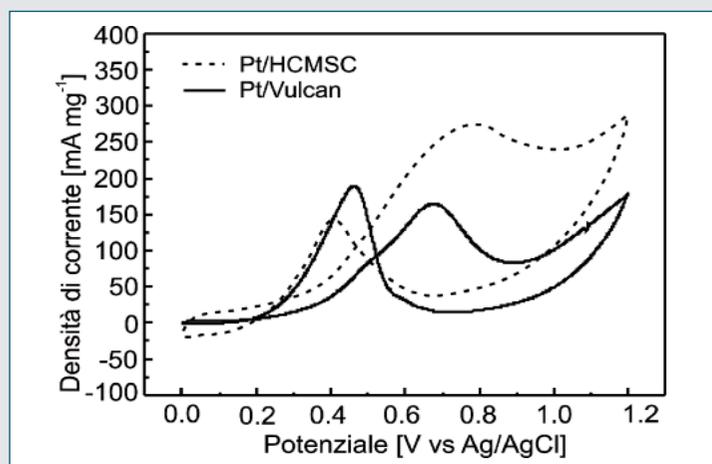


Fig. 5 - Voltammetria ciclica in soluzione acquosa acida ($0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) contenente metanolo ($1,0 \text{ M CH}_3\text{OH}$) per elettrocatalizzatori a base di platino supportato su HCMSC e su Vulcan

Bibliografia

- [1] S. Specchia *et al.*, *Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion*, Wiley-VCH, Weinheim, 2011, 601.
- [2] A.S. Aricò *et al.*, *Electrochemistry Communications*, 2004, **6**, 164.
- [3] R. Borup *et al.*, *Chemical Reviews*, 2007, **107**, 3904.
- [4] J. Wu *et al.*, *Journal of Power Sources*, 2008, **184**, 104.
- [5] E. Antolini, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **88**, 1.
- [6] S.H. Joo *et al.*, *Nature*, 2001, **412**, 169.
- [7] H. Liu *et al.*, *Journal of Power Sources*, 2006, **155**, 95.
- [8] L. El Mir *et al.*, *Physica B*, 2007, **395**, 104.
- [9] D. Sebastián *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 6253.
- [10] S.H. Joo *et al.*, *Catalysis Today*, 2006, **111**, 171.
- [11] E.P. Ambrosio *et al.*, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2008, **38**, 1019.
- [12] J. Zeng *et al.*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, **51**, 7500.
- [13] J. Zeng *et al.*, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, **16**, 3087.

ABSTRACT

Mesoporous Carbon Supports for Fuel Cell Electrocatalysts

The Authors survey their recent works regarding the development of new electrocatalyst materials for fuel cell applications. In particular, mesoporous carbon supports for fuel cell electrocatalysts preparations are here presented, and their structural and electrocatalytic characteristics are evaluated. These materials appear suitable as support for platinum particles, in particular to reduce the platinum content, and increase the performance of the PEMFC.