

NUOVI MATERIALI ELETTRODICI PER APPLICAZIONI AMBIENTALI

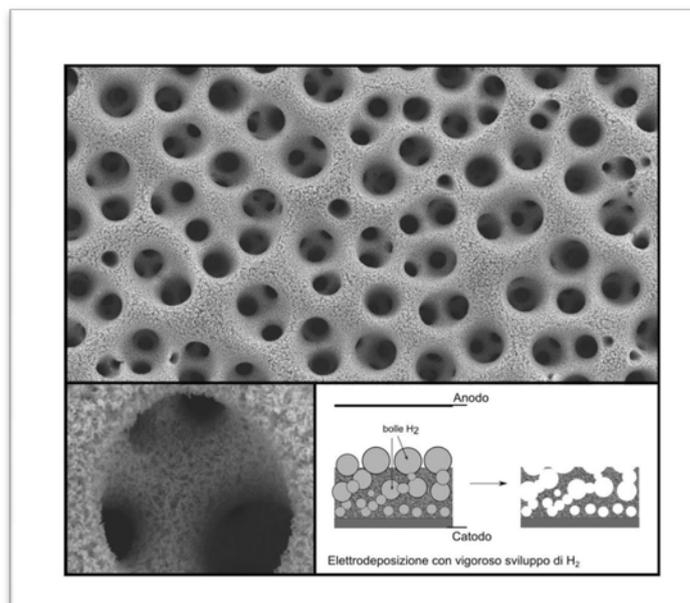
Sandro Cattarin, Nicola Comisso, Luca Mattarozzi, Marco Musiani, Lourdes Vázquez-Gómez, Enrico Verlato

*Istituto per l'Energetica e le Interfasi -
CNR*

Padova

m.musiani@ieni.cnr.it

Si descrivono vari metodi di preparazione di materiali elettrodici per la riduzione degli ioni nitrato, inquinanti delle acque di superficie. Mediante elettrodeposizione si ottengono leghe compatte o porose con proprietà superiori a quelle dei metalli componenti. Tramite deposizione spontanea di metalli nobili su schiume metalliche si producono elettrocatalizzatori compositi tridimensionali.



New Electrode Materials for Environmental Applications

Several methods are described for the preparation of electrode materials for the reduction of nitrate ions, pollutants of surface waters. Compact and porous alloys with better properties than their metal constituents are obtained by electrodeposition. 3D composite electrocatalysts are produced by spontaneous deposition of noble metals onto non-noble metal foams.

L' elettrochimica ambientale comprende numerosi settori di ricerca, fra cui: lo sviluppo e l' applicazione di sensori per il monitoraggio dell' ambiente, le tecnologie verdi per la produzione e lo stoccaggio di energia, la rimozione di inquinanti da acque reflue e suoli inquinati, il trattamento delle acque potabili. L' agricoltura e numerose attività industriali, quali l' industria estrattiva, la produzione della carta e l' industria tessile, producono scarichi che contengono inquinanti inorganici e/o organici la cui rimozione è un' esigenza largamente riconosciuta ed imposta da specifiche normative sempre più stringenti, particolarmente nell' Unione Europea. Le tecnologie di rimozione comprendono metodi chimici, elettrochimici, biologici ecc. Il vantaggio intrinseco dei metodi elettrochimici è che essi non richiedono l' impiego di ulteriori prodotti chimici o di microorganismi, ma solo l' utilizzo di energia elettrica.

L' efficienza dei processi di disinquinamento elettrochimico è strettamente legata alla disponibilità di materiali elettrodici, preferibilmente di basso costo, con adeguata attività catalitica, selettività e stabilità. I meccanismi delle reazioni di ossidazione o riduzione degli inquinanti sono spesso complessi, per cui l' uso di elettrocatalizzatori bimetallici o compositi può offrire significativi vantaggi quando diversi siti presenti alla superficie dell' elettrodo possano catalizzare diversi stadi di reazione o agire in modo sinergico. È anche necessario che i materiali elettrodici abbiano una grande area elettrochimicamente attiva, al fine di massimizzare la velocità di conversione degli inquinanti, riducendo così al minimo gli svantaggi associati alla natura eterogenea delle reazioni elettrochimiche rispetto ai processi chimici in volume. Quando i processi ossido-riduttivi avvengono sotto controllo diffusivo, anche solo parzialmente, l' afflusso degli inquinanti alla superficie elettrodica può essere accelerato forzando il movimento del liquido verso ed attraverso

l'elettrodo. Ciò si realizza in modo efficace utilizzando elettrodi tridimensionali porosi, con dimensione di pori tale da consentire un veloce flusso di elettrolita con modeste sovrapressioni. È dunque necessario ottimizzare composizione, morfologia e struttura degli elettrodi.

Riduzione di ioni nitrato (e nitrito)

In questo articolo viene descritto come queste finalità sono state perseguite in alcune recenti attività di ricerca del nostro gruppo^{1,2,3,4}, orientate a produrre nuovi materiali elettrodici per la riduzione di ioni nitrato (e nitrito), reazione scelta come esempio di processo di recupero ambientale. Quantunque nitriti e nitrati non siano agenti cancerogeni, l'Organizzazione Mondiale della Sanità raccomanda una concentrazione massima nell'acqua potabile di 3 e 50 mgx dm^{-3} , rispettivamente, in considerazione del rischio che questi ioni portino alla formazione di *N*-nitroso composti.

La riduzione elettrochimica del nitrato accoppia interesse fondamentale, per il numero di possibili prodotti e la complessità dei meccanismi di reazione ed elettrocatalisi, ed interesse pratico in relazione alla bonifica ambientale, al trattamento di reflui industriali e alle metodiche elettroanalitiche^{5,6}.

Leghe Cu-Rh e Cu-Ni

Studi sistematici condotti su metalli nobili e metalli da conio hanno portato a stabilire che, quando impiegati come catodi per la riduzione elettrochimica degli ioni nitrato, essi hanno le seguenti scale di attività⁷: Rh>Ru>Ir>Pt=Pd e Cu>Ag>Au.

I metalli più attivi di ciascun gruppo, Rh e Cu, si sono dimostrati individualmente inattivi come catalizzatori della riduzione chimica dei nitrati con idrogeno molecolare, al contrario delle leghe Cu-Rh che hanno mostrato buona attività, superiore a quella di leghe Cu-Pt e Cu-Pd⁸. È dunque interessante studiare le leghe Cu-Rh come catodi per la riduzione elettrochimica di nitrati.

Leghe $\text{Cu}_x\text{Rh}_{1-x}$ preparate con metodi metallurgici convenzionali formano soluzioni solide solo per $x < 0,1$ ed $x > 0,8$, ma presentano una lacuna di solubilità per $0,1 < x < 0,8$. È noto che, in alcuni casi, fasi metastabili possono essere prodotte per elettrodeposizione. Il nostro gruppo ha studiato l'elettrodeposizione di leghe Cu-Rh, mai descritta in precedenza nella letteratura scientifica. Utilizzando soluzioni di CuSO_4 e $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$, variando il rapporto $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Rh}^{3+}]$ ed il potenziale di deposizione, si sono preparati depositi con frazioni atomiche di Cu comprese fra 0,2 e 0,8, che cadono all'interno della lacuna di solubilità¹. Mediante diffrazione di raggi X, si è potuto dimostrare la formazione di soluzioni solide (metastabili) per tutte le composizioni. Ad esempio, la Fig. 1 mostra il diffrattogramma di una lega $\text{Cu}_{0,25}\text{Rh}_{0,75}$, nella quale tutti i riflessi si trovano ad angoli intermedi fra quelli tipici dei singoli metalli, Cu e Rh. La dipendenza del parametro reticolare dalla composizione dei depositi mostra deviazioni positive rispetto alla legge di Vegard, come già trovato per leghe Cu-Rh metastabili preparate per rapido raffreddamento di leghe fuse.

Usate come catodi per la riduzione di ioni nitrato, in ambiente basico, le leghe Cu-Rh presentano significativi vantaggi rispetto ai singoli metalli. La Fig. 2 mostra che la reazione di riduzione inizia su $\text{Cu}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}$ allo stesso potenziale del Rh, ma la corrente di picco è 4 volte superiore sulla lega. Il Cu permette di ottenere una corrente di picco ancora superiore (di circa 20%), ma a spese di un potenziale 240 mV più negativo. I valori di corrente e potenziale di picco per i metalli puri e per leghe di diversa composizione mostrano che l'attività catalitica è massima per la composizione $\text{Cu}_{0,70}\text{Rh}_{0,30}$.

Il Rh è un elemento raro, di costo confrontabile con quello del Pt. Dunque il suo uso come materiale elettrodico, quantunque come componente minoritario di una lega, può essere problematico nella pratica industriale. Leghe Cu-Ni non sono soggette allo stesso problema. Per questo il nostro gruppo ha intrapreso uno studio sistematico di questi materiali,

elettrodepositando in un primo tempo leghe compatte e, più recentemente, leghe altamente porose.

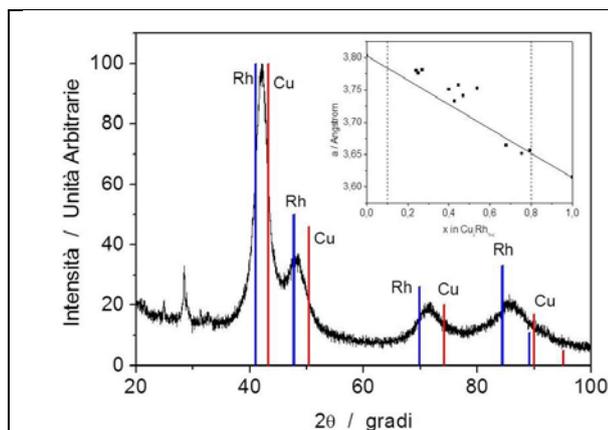


Fig. 1 - Diffrattogramma ai raggi X di un elettrodeposito con composizione $Cu_{0,25}Rh_{0,75}$. Il diagramma sperimentale è confrontato con le riflessioni attese per Cu e Rh. Nell'inserto è mostrata la dipendenza del parametro reticolare dalla composizione, confrontata con la dipendenza lineare prevista dalla legge di Vegard

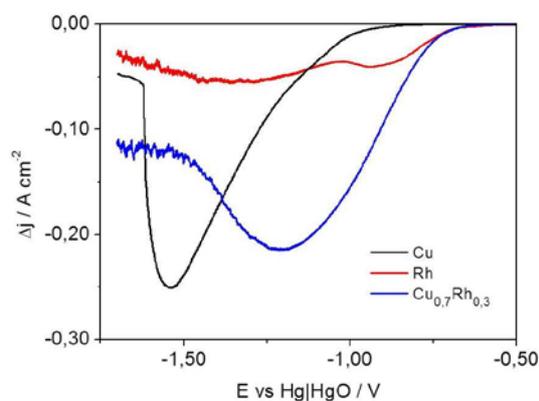


Fig. 2 - Curve voltammetriche registrate con elettrodi rotanti di Cu, Rh e lega $Cu_{0,7}Rh_{0,3}$ in soluzione di NaOH 1,0 M + $NaNO_3$ 0,1 M. Velocità angolare dell'elettrodo $1.000 \text{ gir} \cdot \text{min}^{-1}$; velocità di scansione del potenziale $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. La corrente netta di riduzione del nitrato è calcolata sottraendo dalla corrente totale la corrente misurata in assenza di nitrato (dovuta ad evoluzione di idrogeno)

Leghe Cu-Ni con percentuali atomiche di Cu variabili fra 30 e 95% sono state ottenute da un singolo bagno di deposizione ($NiSO_4$ 0,7 M, $CuSO_4$ 0,02 M e sodio citrato 0,26 M, pH 6,0) semplicemente variando il potenziale del catodo². Fig. 3 mostra che leghe Cu-Ni consistono di aggregati compatti di noduli la cui dimensione tende a decrescere all'aumentare del contenuto di rame.

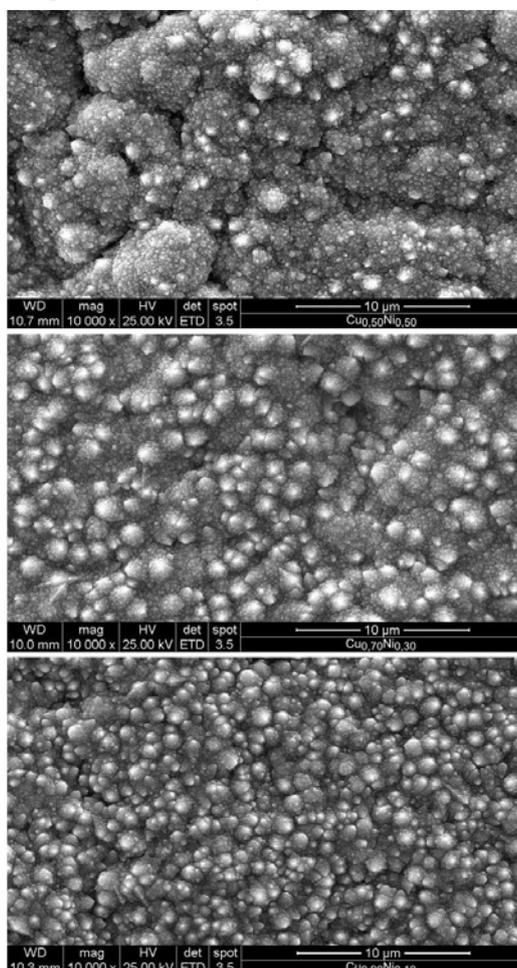
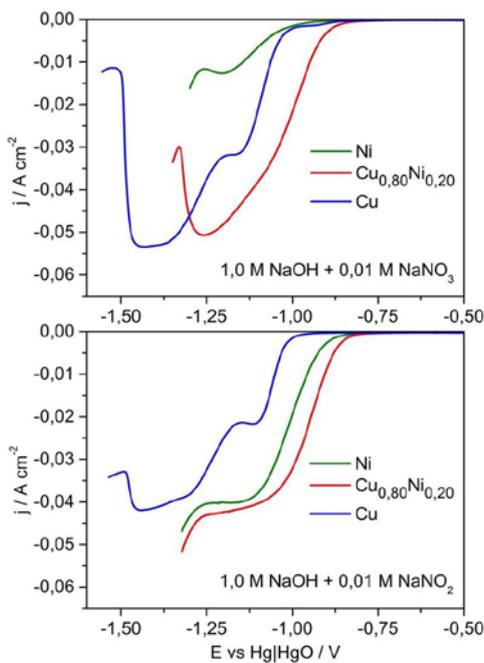


Fig. 3 - Immagini SEM di depositi $Cu_{0,50}Ni_{0,50}$, $Cu_{0,70}Ni_{0,30}$ e $Cu_{0,90}Ni_{0,10}$, dall'alto in basso

Utilizzate nella riduzione di ioni nitrato e nitrito, Fig. 4, le leghe Cu-Ni hanno, rispetto ai metalli puri, un comportamento analogo alle leghe Cu-Rh. Le reazioni di



riduzione iniziano a potenziali meno negativi sulle leghe che sui metalli puri, con differenze più vistose nel caso dei nitrati.

Fig. 4 - Curve voltammetriche registrate con elettrodi rotanti di Cu, Ni e lega $\text{Cu}_{0,80}\text{Ni}_{0,20}$ in soluzione di NaOH 1,0 M + NaNO_3 0,01 M (sopra) o NaOH 1,0 M + NaNO_2 0,01 M (sotto). Velocità angolare dell'elettrodo $900 \text{ girixmin}^{-1}$; velocità di scansione del potenziale 20 mVxs^{-1}

La corrente di picco di riduzione dei nitrati è circa 4 volte superiore su $\text{Cu}_{0,80}\text{Ni}_{0,20}$ rispetto al Ni, e marginalmente più alta su Cu rispetto a $\text{Cu}_{0,80}\text{Ni}_{0,20}$. Il Cu richiede tuttavia un potenziale circa 200 mV più negativo, al picco. Nella riduzione dei nitriti, i tre materiali mostrano *plateaux* di diffusione confrontabili, con un evidente vantaggio per la lega in termini di potenziale. L'attività massima nelle reazioni di riduzione si riscontra per leghe con contenuto di Cu fra l'80 e il 90%.

Leghe porose Cu-Ni

In anni recenti si è verificato un notevole progresso nella preparazione di elettrodepositi con speciali geometrie, ottenuti mediante l'uso di templati di varia natura. Quando questi materiali sono destinati all'uso come elettrodi, in elettrolizzatori o in sensori, si punta ad ottenere un alto fattore di rugosità superficiale (f_r , definito come rapporto fra l'area vera e l'area geometrica dell'elettrodo). Il template più semplice è costituito da bolle di gas generate elettrochimicamente in una reazione parallela alla deposizione catodica di un metallo o lega. In questo processo, inizialmente descritto per la deposizione di Cu⁹ e recentemente esteso ad alcune leghe^{10,11}, l'elettrodeposizione è condotta a potenziali fortemente negativi ai quali la riduzione di ioni metallici e quella di ioni H⁺, a dare H₂, avvengono simultaneamente. Se la corrente è sufficientemente alta, la concentrazione di H₂ supera la sua solubilità e l'elettrodo si ricopre di bolle. Quando il loro tempo di permanenza sulla superficie e la velocità di crescita del deposito metallico sono entrambi elevati, il metallo cresce attorno alle bolle, assumendo una struttura altamente porosa. Inoltre, il rilascio delle bolle produce una forte agitazione locale della soluzione, che tende ad annullare il gradiente di concentrazione degli ioni metallici fra la soluzione e la superficie del metallo. In questo modo la crescita di fragili dendriti di grandi dimensioni, tipica dei processi di deposizione controllati dalla diffusione, viene interrotta a favore della formazione di strutture porose dotate di buona resistenza meccanica. Al termine della deposizione non è necessario rimuovere il template, a differenza di quanto accade in processi che impiegano templati solidi o polimerici.

La Fig. 5 mostra la morfologia di depositi porosi di lega Cu-Ni, ottenuti elettrolizzando con una densità di corrente di $-3,0 \text{ Axcm}^{-2}$ soluzioni contenenti sodio citrato, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CuSO_4 e NiSO_4 , con pH compreso fra 4,1 e 4,5³. È evidente la presenza di *macropori*, con diametro di alcune decine di micrometri, e di dendriti e pori molto più piccoli, dell'ordine delle centinaia di nanometri. In queste soluzioni, che hanno consentito di ottenere depositi con contenuto di Cu compreso fra il 30 e l'85%, la presenza di ioni citrato è necessaria per avvicinare fra loro i potenziali di deposizione di

Cu e Ni, mentre la presenza di ioni ammonio è essenziale per ottenere la morfologia desiderata. L'effetto tampone dello ione ammonio, prevenendo un forte aumento del pH locale, evita anche la coprecipitazione di ossidi. La diffrazione di raggi X ha mostrato che tutte le leghe prodotte costituiscono soluzioni solide, al pari di leghe compatte di composizione paragonabile. Misure di impedenza hanno permesso di stimare valori di f_r dell'ordine di 300.

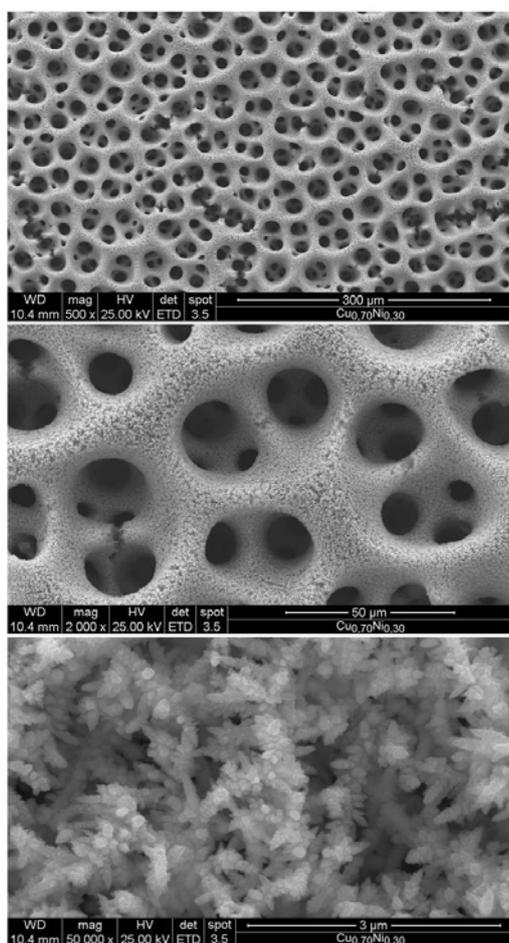


Fig. 5 - Immagini SEM di una lega porosa $\text{Cu}_{0,70}\text{Ni}_{0,30}$

La particolare morfologia mostrata in Fig. 5, determina un inusuale comportamento degli elettrodi porosi di Cu-Ni in processi controllati dalla diffusione. Ad esempio, la corrente di riduzione dello ione $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ misurata ad un elettrodo a disco rotante (RDE) di Cu-Ni poroso cresce con la velocità angolare dell'elettrodo (ω) più velocemente di $\omega^{1/2}$, ossia più velocemente di quanto avviene ad elettrodi piani. Ciò è attribuito alla combinazione di due fenomeni: a) l'area elettrochimicamente attiva dell'elettrodo aumenta con ω , quando lo spessore dello strato di diffusione diventa confrontabile col diametro dei macropori; b) il flusso laminare dell'elettrolita può essere perturbato, dando luogo a più efficaci meccanismi di trasporto.

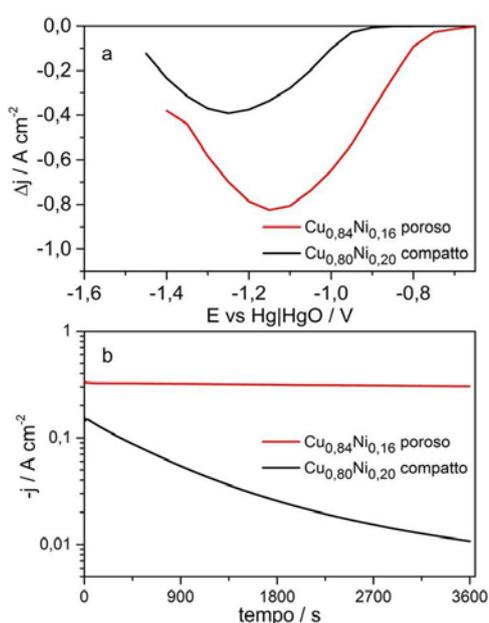


Fig. 6 - a) Curve voltammetriche registrate con leghe Cu-Ni con composizione simile e diversa morfologia in una soluzione di NaNO_3 0,1 M + NaOH 1 M. Velocità angolare dell'elettrodo $900 \text{ girixmin}^{-1}$; velocità di scansione del potenziale 20 mVxs^{-1} ; il potenziale è corretto per la caduta Ohmica; b) curve cronoamperometriche registrate a $-1,2 \text{ V}$, nelle stesse condizioni

A parità di area geometrica dell'elettrodo, le leghe porose di Cu-Ni sono notevolmente più attive delle corrispondenti leghe compatte nella riduzione degli ioni nitrato, come mostrato dalle curve voltammetriche di Fig. 6a e, in modo ancora più vistoso, dalle curve cronoamperometriche di Fig. 6b. Queste mettono anche in evidenza la superiore resistenza delle leghe porose rispetto all'avvelenamento. Infatti, il moderato declino della corrente è principalmente dovuto alla progressiva riduzione della concentrazione degli ioni nitrato nella soluzione.

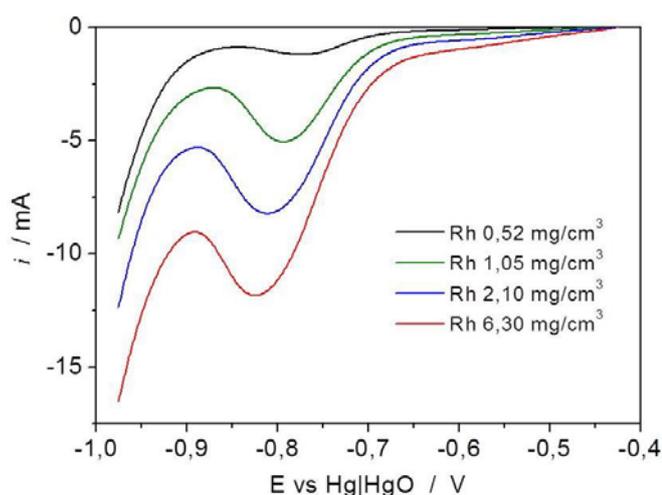
Schiume metalliche modificate

L'impiego di metalli nobili di costo elevato può essere giustificato in applicazioni industriali quando le quantità coinvolte siano sufficientemente piccole da non avere un forte impatto sui costi. Nel campo della catalisi eterogenea, inclusa l'elettrocatalisi, è possibile conseguire un ragionevole compromesso fra alte prestazioni e basso consumo di materiali rari e costosi attraverso l'impiego di nanoparticelle. Gli esempi di elettrocatalizzatori a base di nanoparticelle e di metodi per la loro preparazione sono molteplici e non possono essere riassunti in questo articolo. Ci limiteremo a descrivere un approccio che, attraverso un semplice processo di scambio galvanico, consente di ancorare stabilmente nanoparticelle di metalli nobili su schiume metalliche commerciali dotate di numerose proprietà interessanti, quali: solidità meccanica, buona resistenza alla corrosione ed all'ossidazione, alta conducibilità elettrica e termica, alta frazione di vuoto, tale da permettere un efficiente trasporto di fluidi (liquidi o gas). Con questo approccio sono stati preparati catalizzatori per l'ossidazione anodica di alcoli¹², l'evoluzione di idrogeno¹³, l'ossidazione parziale di metano e miscele metano/idrogeno¹⁴ e l'ossidazione catalitica di metano e CO¹⁵. Viene qui descritto l'uso di schiume di Ni modificate con Rh nella riduzione di ioni nitrato⁴.

Per semplice immersione di schiume di Ni, con area specifica di $285 \text{ cm}^2 \times \text{cm}^{-3}$, in soluzioni di ioni Rh(III) si osserva una reazione spontanea di scambio galvanico che porta alla deposizione di Rh metallico ed alla dissoluzione di Ni. Considerando il solo ione RhCl_6^{3-} , fra i diversi complessi presenti in soluzione, la reazione può essere scritta:



Agendo su concentrazioni degli ioni Rh(III) e durata della reazione si è controllato il carico di metallo nobile, nel campo $0,5\text{-}8 \text{ mg} \times \text{cm}^{-3}$ (riferito al volume di schiuma), corrispondente a $1,7\text{-}26 \text{ } \mu\text{g} \times \text{cm}^{-2}$ (riferito all'area di Ni).



Si è poi determinata, mediante voltammetria ciclica, l'area dei depositi di Rh, misurando la carica di adsorbimento/desorbimento dell'idrogeno, ottenendo valori compresi fra $30 \text{ e } 60 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$, crescenti al decrescere del carico di Rh.

Fig. 7 - Curve voltammetriche registrate con schiume di Ni modificate con Rh (il carico è indicato sulla figura) in NaOH 1 M + NaNO₃ 0,1 M. Volume degli elettrodi 0,0425 cm³. Velocità di scansione del potenziale 10 mVxs⁻¹

La Fig. 7 mostra che la riduzione degli ioni nitrato avviene con efficacia crescente al crescere del carico di Rh. Al potenziale di picco, la corrente riferita alla massa di Rh è superiore a $100 \text{ A} \times \text{g}^{-1}$, per un carico di $1 \text{ mg} \times \text{cm}^{-3}$ e scende a $50 \text{ A} \times \text{g}^{-1}$ quando il carico eccede $5 \text{ mg} \times \text{cm}^{-3}$. Essendo la riduzione

dei nitrati un processo parzialmente controllato dalla diffusione, è stato possibile aumentare la corrente di riduzione forzando un flusso di elettrolita attraverso le schiume modificate.

Elettrolisi prolungate ed analisi dei prodotti mediante cromatografia ionica hanno mostrato che il principale prodotto della riduzione degli ioni nitrato è l'ammoniaca, non il più desiderabile N_2 . L'evoluzione della composizione della soluzione con il progredire dell'elettrolisi è mostrato in Fig. 8a. Chiaramente, la concentrazione degli ioni nitrito si mantiene molto bassa perché, come mostrato nell'inserito, la riduzione di nitriti è più efficiente di quella dei nitrati. Miscele di prodotti dello stesso genere sono ottenuti anche impiegando come catodi le leghe Cu-Ni, compatte o

porose, descritte in precedenza, come mostrato in Fig. 8b. È noto che NH_3 può essere convertita ad azoto molecolare con metodi elettrochimici^{16,17} o foto elettrochimici¹⁸.

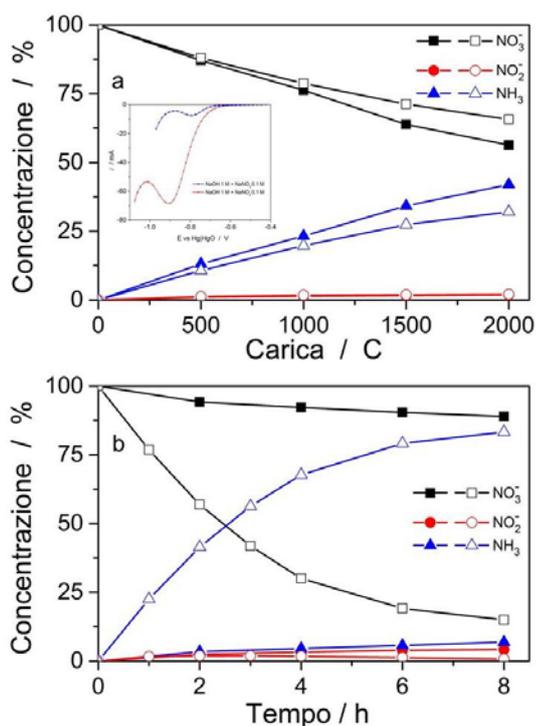


Fig. 8 - a) Dipendenza della concentrazione di nitrato, nitrito ed ammoniaca (riferite al nitrato iniziale) dalla carica di riduzione. Elettrolisi condotte a $-1,20$ V (Hg/HgO) in NaOH 1 M + $NaNO_3$ 0,1 M. I simboli vuoti e pieni si riferiscono a schiume con carico di Rh di 0,52 e 2,1 $mg \times cm^{-3}$, rispettivamente; b) dipendenza della concentrazione di nitrato, nitrito ed ammoniaca (riferite al nitrato iniziale) dalla durata delle elettrolisi, condotte a $-1,20$ V (Hg/HgO) in NaOH 1 M + $NaNO_3$ 0,1 M. I simboli vuoti e pieni si riferiscono a leghe Cu-Ni porose e compatte, rispettivamente

Bibliografia

- ¹N. Comisso et al., *Electrochem. Comm.* 2012, **25**, 91.
- ²L. Mattarozzi et al., *Electrochim. Acta.* 2013, **89**, 488.
- ³L. Mattarozzi et al., *ECS Electrochemistry Letters*, 2013, **2**, D58.
- ⁴E. Verlato et al., *Electrocatalysis*, 2013, **4**, 203.
- ⁵C. Milhano, D. Pletcher, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 45, Springer, Dordrecht, 2009, 1.
- ⁶V. Rosca et al., *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 2209.
- ⁷G.E. Dima, et al., *J. Electroanal. Chem.*, 2003, **554–555**, 15.
- ⁸O.S.G.P. Soares et al., *Catalysis Letters*, 2008, **126**, 253.
- ⁹N.D. Nikolić, K.I. Popov, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 48, Springer, New York, 2010, 1.
- ¹⁰H.-C. Shin, M. Liu, *Adv. Funct. Mat.*, 2005, **15**, 582.
- ¹¹S. Cherevko et al., *Langmuir*, 2012, **28**, 3306.
- ¹²E. Verlato et al., *Electrocatalysis*, 2012, **3**, 48.
- ¹³S. Fiameni et al., *Int. J. Hydrogen En.*, 2012, **37**, 10507.
- ¹⁴S. Cimino et al., *Int. J. Hydrogen En.*, 2012, **37**, 17040.
- ¹⁵S. Cimino et al., *Chem. Eng. J.*, 2013, **230**, 422.
- ¹⁶D. Reyter et al., *J. Hazard. Mat.*, 2011, **192**, 507.
- ¹⁷M. Li et al., *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 4600.
- ¹⁸M. Kaneko et al., *Electrochem. Comm.* 2006, **8**, 336.