

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI ROMA “LA SAPIENZA”



Facoltà di Ingegneria

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali, delle Materie Prime e Metallurgia

Dottorato in Ingegneria dei materiali e delle materie prime

XIX ciclo

Elettrocatalizzatori nanostrutturati per Celle a Combustibile ad Elettrolita Polimerico

Tutors

prof. Mauro Pasquali

Università degli Studi di Roma “La Sapienza”

Dott. Leonardo Giorgi

ENEA C.R.-Casaccia

Dottoranda

Dott.ssa Claudia PAOLETTI

Anno Accademico 2005-2006

INDICE

INTRODUZIONE.....	1
Scopo del lavoro	
STATO DELL'ARTE CELLE A COMBUSTIBILE.....	5
ELETTRODI CATALIZZATI PER PEFC E DMFC	22
NANOTUBI DI CARBONIO	30
ELETTROCATALIZZATORI DI Pt.....	46
Parte sperimentale	
Risultati e discussione	
REALIZZAZIONE DELLE CELLE	108
Parte sperimentale	
Risultati e discussione	
CONCLUSIONI	130
BIBLIOGRAFIA.....	134
APPENDICE:	
Aspetti termodinamici,cinetici etc.	138
Elettrocristallizzazione.....	146

LEGENDA

AFC: AlKaline Fuel Cell

CNT: Carbon Nanotube

CP: Carbon Powder

CV: Cyclic Voltammetric

DMFC: Direct Methanol Fuel Cell

DSE: Doppio Strato Elettrochimico

EAS: Electrochemical Active Surface

ERS: Electrochemical Real Surface

E-TEK: Commercial Catalyst

FEG-SEM: Field Emission Gun- Scansion ElectroMicroscopy

FTIR: Fourier Transform InfraRed

FWHM: Full Width at Half-Maximum GC: Glassy Carbon

GDE: Gas Diffusion Electrode

GDL: Gas Diffusion Layer

GED: Galvanostatic ElectroDeposition

L_{Pt}: Pt Loading

MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell

MEA: Membrane & Electrode Assembly

MEGA: Membrane Electrode Gasket Assembly

MOR: Methanol Oxidation Reaction

MSA: Mass Specific Activity

NHE: Normal Hydrogen Electrode

PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell

PED: Pulsed ElectroDeposition

PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell

PTFE: Polytetrafluoetilene

Q_{ED} : Carica di ElettroDeposizione

Q_{MOR} : Carica associata alla Reazione di Ossidazione del Metanolo

RDE: Rotation Disc Electrode

SCE: Saturated calomel Electrode

SOFC: Solid Oxide Fuel Cell

SSA: Surface Specific Activity

SSC: Silver-Silver Chloride

Introduzione

La ricerca di nuove forme d'energia è senz'altro la grande sfida cui l'uomo è chiamato in questo millennio. Due sono i fattori che contribuiscono a renderla cruciale:

- Il possibile esaurimento delle risorse energetiche convenzionali, in primis il petrolio. Infatti, nonostante la questione sia molto dibattuta nel mondo scientifico, sembra che la fine di questa risorsa possa arrivare entro un periodo di circa 100 anni. Inoltre la crescita esponenziale del suo consumo fa sì che anche l'individuazione di una quantità di petrolio estraibile pari a tutto quello finora consumato ne allontanerebbe il completo esaurimento solo di alcune decine di anni [1]. A ciò si aggiunga che, ben prima dell'esaurimento, potrebbero verificarsi problemi di approvvigionamento per motivi tecnici (impossibilità di estrarre il petrolio al ritmo con cui viene consumato), o anche politici.
- La necessità di ridurre l'inquinamento atmosferico: il problema sussiste sia a livello locale, dove è causato soprattutto dagli scarichi dei motori a combustione interna e dal condizionamento degli ambienti, sia a livello mondiale, a causa delle ingenti emissioni dovute anche agli impianti industriali, compresi quelli preposti alla generazione di energia elettrica.

Fra i possibili interventi per sanare questa situazione, si prospetta quello dell'uso dello idrogeno come fonte e vettore di energia, producendo l'energia elettrica in maniera distribuita con molti impianti di piccola e media potenza. Il grande vantaggio dell'utilizzo di idrogeno risiede nell'impatto ambientale nullo, in quanto dalla sua combustione si ottiene sostanzialmente acqua. Anche se l'idrogeno è attualmente prodotto a partire dal gas naturale o dal petrolio, producendo quindi emissioni, è vero che tali emissioni sono più contenute e contenibili delle attuali.

Gli impianti di celle a combustibile e quelli termici convenzionali utilizzano entrambi un combustibile fossile di partenza (ad es. metano) e forniscono entrambi energia elettrica. La differenza consta negli stadi intermedi del processo globale che differiscono notevolmente (Fig.1). Negli impianti a celle a combustibile sono assenti gli stadi di conversione termica→meccanica e meccanica→elettrica, i quali possono ridurre notevolmente l'efficienza

globale degli impianti. Inoltre l'assenza di tali stadi intermedi consente di non essere vincolati al ciclo di Carnot.

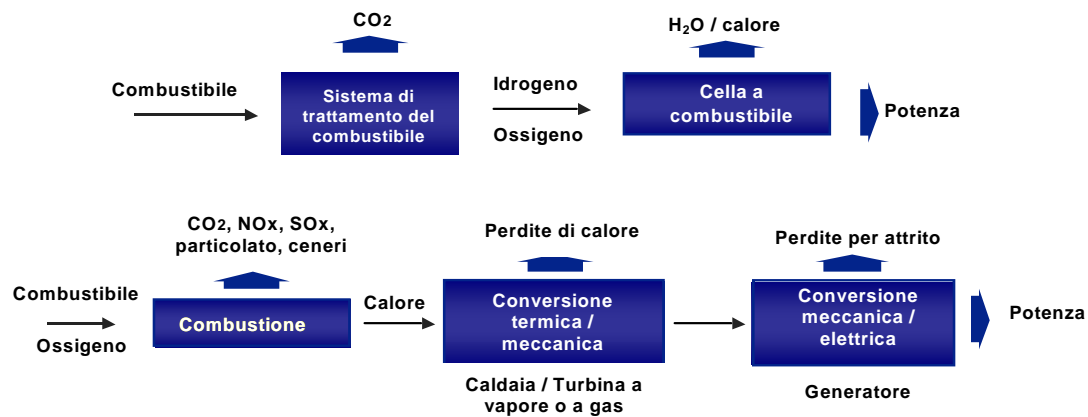


Fig. 1. - *Confronto con impianti di celle a combustibile con quelli di generazione convenzionali*

Inoltre esiste anche una produzione “pulita” di idrogeno (ad es. da energia rinnovabile) che potrebbe, in futuro, diventare competitiva.

Alla luce di quanto detto acquisterebbero grande interesse quelle tecnologie che possono utilizzare questo gas, garantendo alte efficienze ed emissioni basse o nulle, come le celle a combustibile.

Le celle a combustibile rappresentano una tecnologia dalle ampie prospettive in grado di offrire soluzioni soddisfacenti sotto l'aspetto sia delle emissioni ambientali che dell'efficienza energetica. Si profilano, inoltre, come risolutive dal punto di vista delle fonti energetiche, infatti:

- utilizzando idrogeno ottenuto da idrocarburi consentono uno sfruttamento più efficiente del petrolio allontanandone, dunque, l'esaurimento;
- ottenendo l'H₂ da altre fonti, ad esempio dal gas naturale, permettono di raggiungere addirittura l'indipendenza dal petrolio; inoltre è allo studio l'ottenimento di H₂ da fonti rinnovabili, che rappresenta senz'altro l'ipotesi più interessante ed auspicabile; in particolare l'ottenimento di H₂ da H₂O per elettrolisi alimentata ad energia solare, rappresenta la strada per un'energia completamente pulita e rinnovabile, malgrado ancora si sia lontani dall'obiettivo.

È indispensabile una tecnologia di conversione dell'energia che sia intrinsecamente pulita, efficiente e compatibile con fonti rinnovabili di energia e le celle a combustibile rappresentano una realtà che va incontro ai criteri sopra descritti di impatto ambientale, migliorando anche l'utilizzo efficiente dei combustibili.

Le celle a combustibili sono sistemi che convertono, direttamente ed in maniera continua, l'energia chimica di un combustibile ed un ossidante (entrambi gassosi) in energia elettrica. L'interesse industriale [2-5] per tali sistemi di conversione dell'energia deriva dal fatto che questi consentono di evitare i limiti imposti dal ciclo di Carnot alle macchine termiche (come spiegato in seguito), consentono la costruzione di sistemi di piccole (da qualche W alle decine di kW) e medie dimensioni (attualmente fino al MW), il prodotto di scarto è acqua (in fase liquida o vapore) ed è possibile una cogenerazione di calore per i sistemi a più alta temperatura.

Le celle a combustibile ad elettrolita polimerico (PEFC) e quelle a metanolo diretto (DMFC) hanno avuto un notevole impulso negli ultimi anni, specialmente negli Stati Uniti, in Canada e Giappone, grazie al coinvolgimento dell'industria sia nello studio che nella realizzazione di tali sistemi [6-8]. Tuttavia è ancora necessario uno studio approfondito e mirato sui materiali e sulle tecnologie di controllo delle celle, questo perché non si è ancora riusciti ad ottenere un basso costo delle celle, specialmente per problemi legati alla cinetica catodica di riduzione dell'ossigeno, quando si usa aria a pressione atmosferica come comburente, e all'avvelenamento del catalizzatore anodico quando si utilizza come combustibile idrogeno prodotto da *reforming* di idrocarburi o metanolo. Inoltre è necessario ridurre il carico di catalizzatore, a base di platino, per contenere i costi degli elettrodi a parità di prestazioni.

Scopo del lavoro

Il lavoro nei tre anni di dottorato ha avuto come obiettivo lo studio dell'elettrocristallizzazione di nanoparticelle di platino da impiegare come catalizzatore su vari substrati carboniosi compresi i nanotubi da utilizzare come elettrodi in celle a combustibile.

Il lavoro è stato portato avanti al fine di ottimizzare la metodologia di elettrodeposizione per avere un'elevata attività catalitica per l'ossidazione del metanolo puntando ad avere i migliori materiali elettronici con basso carico di platino. A tale scopo sono state utilizzate tecniche elettrochimiche di deposizione galvanostatiche (a singolo e multiplo impulso) definendo i parametri operativi che consentono di ottenere depositi di materiali nanostrutturati con morfologia appropriata per avere un'elevata attività elettrocatalitica.

Il lavoro ha riguardato anche l'utilizzo di questi materiali in fuel cell da laboratorio. Infatti sono state assemblate singole celle da 5 cm². La cella realizzata in alluminio ed in grafite, utilizza assemblati elettrodo/membrana/elettrodo da me prodotti nei laboratori dell'ENEA Casaccia. Sono state caratterizzate celle preparate utilizzando gli elettrodi su cui era stato precedentemente elettrodepositato il platino e che avevano dato le migliori prestazioni nei tests di studio di tali materiali.

LE CELLE A COMBUSTIBILE

Le celle a combustibile sono generatori elettrochimici [2] capaci di convertire, direttamente ed in modo continuo, l'energia chimica di un combustibile e di un ossidante in energia elettrica. Il principale elemento che distingue le celle a combustibile dalle batterie elettrochimiche è dato dalla continuità di funzionamento.

Agli elettrodi fluiscono rispettivamente un combustibile ricco di idrogeno all'anodo ed un ossidante (O_2 o aria) al catodo. Gli elettrodi, separati da un elettrolita, sono i siti di reazione per le due semireazioni elettrochimiche (ossidazione dell'idrogeno e riduzione dell'ossigeno). A differenza di quanto avviene nelle batterie, in cui gli elettrodi stessi alimentano le reazioni consumandosi, nelle celle a combustibile gli elettrodi rimangono inalterati. Le celle a combustibile sfruttano la reazione di formazione dell'acqua a partire da un combustibile e un comburente, i quali reagiscono sui singoli elettrodi e non in contatto tra loro. L'ossidante è normalmente aria, o, in casi speciali, ossigeno puro. Il combustibile può essere idrogeno (in genere una miscela ricca di idrogeno) o un alcool (metanolo).

Una singola cella produce una tensione inferiore ad 1 V a circuito aperto. Pertanto per l'utilizzo pratico è necessario collegare in serie più celle a formare una pila o *stack*, in modo tale da avere a disposizione una elevata tensione. Negli *stack* ogni cella è divisa dalla successiva da una piastra di separazione che impedisce la miscelazione dei due gas reagenti e funge da collettore di corrente. Il piatto separatore è scanalato per garantire una distribuzione uniforme dei gas sulle superfici degli elettrodi. La corrente prodotta dipende esclusivamente dalla superficie della singola cella e dalla cinetica elettrodica. La densità di corrente è elevata (fino a qualche $A\ cm^{-2}$) rispetto a quella fornita dalle batterie. Lo *stack* è generalmente realizzati in moduli che possono essere collegati in serie fino ad ottenere un generatore della potenza desiderata. Il progetto dello *stack* deve tener conto dei metodi di distribuzione dei reagenti e di quelli di raccolta dei prodotti, per cui il disegno viene a dipendere dal tipo di cella. La trasformazione elettrochimica è accompagnata, a causa dei fenomeni di polarizzazione, dalla generazione di calore (reazione esotermica), che deve essere rimosso poiché è necessario mantenere costante la temperatura di lavoro della cella. Per mantenere questa ultima in condizioni isoterme si utilizza un sistema di raffreddamento

con un opportuno fluido refrigerante: aria per celle a combustibile ad alta temperatura; acqua o aria per quelle a bassa temperatura.

L'energia termica così prodotta (specialmente nel caso delle celle ad alta temperatura) può essere utilizzata sia per fornire parte del calore necessario al *reformer*, sia per usi cogenerativi e sia, quando disponibile ad un opportuno livello di temperatura, per produrre energia elettrica mediante cicli termici convenzionali.

L'elevata efficienza di conversione, la modularità ed il bassissimo impatto ambientale hanno determinato uno sforzo per la ricerca e sviluppo delle celle a combustibile per usi energetici. L'obiettivo è di rendere tali sistemi competitivi con gli elettrogeneratori tradizionali in termini di costo, affidabilità, pesi ed ingombri, anche in vista di applicazioni nella trazione elettrica. Anche se esistono già celle per uso commerciale, al momento, le celle a combustibile sono ancora allo stadio di prototipi.

La fig.1 mostra uno schema di principio di una tipica cella a combustibile. I componenti principali sono l'anodo, cui è inviato il combustibile, il catodo, cui è inviato l'ossidante, e l'elettrolita che consente il flusso degli ioni (non degli elettroni e dei reagenti) tra anodo e catodo. La reazione chimica netta è esattamente la stessa che si otterrebbe bruciando il combustibile, ma nella cella a combustibile esiste una separazione spaziale dei reagenti e il combustibile reagisce con gli elettroni che fluiscono spontaneamente dal riducente (combustibile) all'ossidante (aria od ossigeno), e fuoriescono su un carico esterno.

I due elettrodi di una cella a combustibile sono entrambi porosi, per consentire l'accesso dei reagenti gassosi ai siti di reazione, in modo tale da aumentare la superficie di reazione e la concentrazione dei siti attivi, e conseguentemente la corrente totale generata. Il problema chiave è la progettazione ottimale di tali strutture porose ed il controllo dell'interfaccia trifasica fra l'elettrolita, i reagenti gassosi ed il materiale elettrodico.

La principale differenza fra una cella a combustibile ed una batteria convenzionale consiste nel fatto che il combustibile e l'ossidante non sono parti integranti della cella, ma sono forniti dall'esterno, quando necessari, per fornire potenza al carico esterno, mentre i prodotti della reazione sono rimossi in modo continuo, e l'eccesso di reagente, rispetto alla corrente erogata, è riciclato nella cella.

La struttura di base di tutte le celle a combustibile è la stessa:

- la cella consiste di due elettrodi porosi (anodo e catodo) separati tra loro da un elettrolita e collegati ad un circuito esterno
- la cella a combustibile è alimentata con un gas o un liquido per rifornire gli elettrodi con il combustibile e l'ossidante
- gli elettrodi devono essere permeabili al gas (o liquido) e pertanto possedere una struttura porosa (GDE)
- la struttura e la composizione chimica di un GDE è piuttosto complessa e richiede una notevole ottimizzazione per l'utilizzo pratico
- l'elettrolita deve avere una scarsa permeabilità ai gas

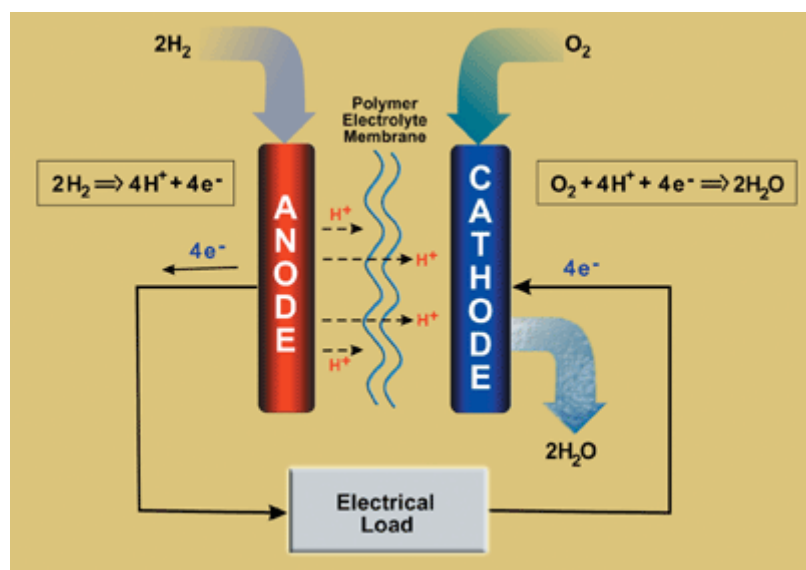


Fig.2. - Schema di principio di una cella a combustibile

Gli elettrodi devono assicurare un facile accesso all'interfaccia cataliticamente attiva fra elettrolita ed elettrodo stesso. Prima che possa avvenire il trasferimento di elettroni per l'ossidazione o la riduzione è necessario che siano completati tre stadi chimico-fisici (Fig.3):

1. dissoluzione delle molecole di gas all'interfaccia gas/elettrolita, facilitata dalla presenza di un'elevata area interfacciale
2. diffusione delle molecole di gas disciolte dall'interfaccia gas/elettrolita all'interfaccia elettrodo/elettrolita, facilitata da un ridotto spessore del film interfacciale di elettrolita (dell'ordine del μm)
3. contatto fisico con l'elettrodo, con adsorbimento sulla superficie dell'elettrodo, seguito dal trasferimento di carica, facilitato da un'elevata area del materiale elettrodico e da un'elevata attività elettrocatalitica

Nell'ambito di questa problematica si v'ad inserire il lavoro del mio dottorato di ricerca per lo studio di elettrodi di nuova generazione basati su materiali nanometrici.

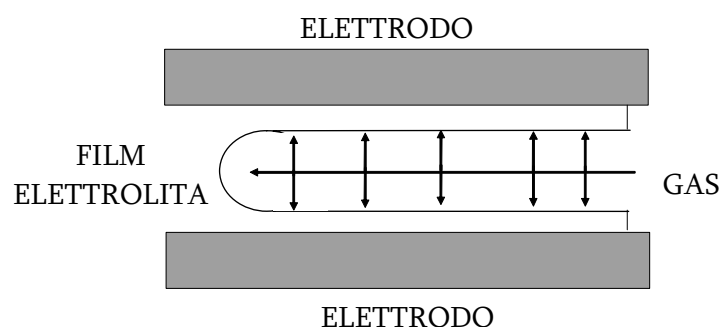


Fig.3. - *Distribuzione dell'elettrolita e del gas all'interno di un poro dell'elettrodo*

Gli ioni che migrano nell'elettrolita dipendono dal tipo di cella a combustibile, perciò le celle sono distinte con nomi che richiamano il tipo di elettrolita. Si possono distinguere cinque tipi principali di celle: alcaline (AFC); ad acido fosforico (PAFC); a membrana polimerica (PEFC); a carbonati fusi (MCFC); ad ossidi solidi (SOFC). In tab.I sono riportate alcune caratteristiche di tali celle.

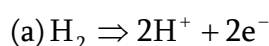
Tab.I. - *Principali tipi di celle a combustibile e loro caratteristiche*

Tipo di cella	Elettrolita	T (°C)	Vantaggi	Problemi
AFC	KOH	70÷200	Alta densità di corrente e densità di potenza, elevata efficienza	Intollerante alla CO ₂ dell'aria
PAFC	H ₃ PO ₄	150÷230	Tecnologicamente ben definita, prodotto commerciale	Efficienza relativamente bassa, catalizzatore costoso
PEFC	Nafion	50÷90	Alta densità di corrente e densità di potenza, elevata vita di cella, prodotto semi-commerciale	Intollerante al CO, gestione dell'acqua, catalizzatore costoso
DMFC	Nafion	70÷100	Alimentazione diretta con metanolo	Bassa densità di corrente, intollerante al CO, <i>cross-over</i> del metanolo
MCFC	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃	550÷650	Elevata efficienza, <i>reforming</i> interno, cogenerazione di calore	Dissoluzione del catodo, vita breve
SOFC	ZrO ₂ /Y ₂ O ₃	800÷1000	<i>Reforming</i> interno, cogenerazione di calore	Alta temperatura, operativa, bassa conducibilità ionica dell'elettrolita

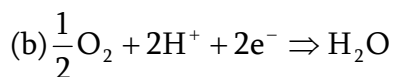
Poiché i differenti tipi di celle utilizzano elettroliti a varia composizione, i meccanismi delle reazioni che portano alla formazione di acqua sono diversi e sono stati riportati nella Tabella II.

La maggior parte delle celle a combustibile finora sviluppate consumano sia idrogeno che altri combustibili ricchi in idrogeno. Le celle ad alta temperatura (MCFC, SOFC) sono in grado di utilizzare direttamente alcuni combustibili come metano, metanolo e monossido di carbonio, oppure possono convertire al loro interno tali combustibili in idrogeno (*reforming* interno). Quest'ultima possibilità riduce la quantità di apparecchiature ausiliarie richiesta da un impianto.

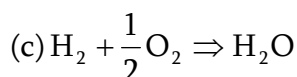
All'anodo di una cella con elettrolita acido (PEFC, DMFC) è ossidato l'idrogeno, formando ioni H^+ , i quali sono liberi di migrare attraverso l'elettrolita verso il catodo, mentre gli elettroni passano attraverso un carico esterno:



Al catodo, le molecole di ossigeno reagiscono con gli elettroni provenienti dal carico esterno e gli ioni idrogeno dell'elettrolita per formare acqua:



La reazione globale della cella è quindi



cioè il prodotto della reazione di combustione senza contatto è l'acqua, ed è generato calore, essendo la reazione esotermica.

Tab.II. - *Reazioni agli elettrodi in celle a combustibile.*

Tipo di cella a combustibile	Reazione anodica	Reazione catodica
PEFC	$H_2 \Rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2O$
PEFC	$H_2 \Rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2O$
PAFC	$H_2 \Rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2O$
MCFC	$H_2 + CO_3^{2-} \Rightarrow CO_2 + H_2O + 2e^-$	$CO_2 + 1/2O_2 + 2e^- \Rightarrow CO_3^{2-}$
SOFC	$H_2 + O^{2-} \Rightarrow H_2O + 2e^-$	$1/2O_2 + 2e^- \Rightarrow O^{2-}$

Impianti di celle a combustibile

Le applicazioni reali delle celle a combustibile prevedono l'impiego di singole celle connesse in serie (configurazione in *stack*) per ottenere la potenza richiesta dalla specifica applicazione. La configurazione in serie è vincolante poiché la singola cella a combustibile è un sistema che genera un'alta densità di corrente (fino a qualche $A\text{ cm}^{-2}$), ma a basso voltaggio (meno di 1 V).

La separazione fra le celle viene effettuata con un piatto bipolare che serve a connettere elettricamente le celle fra loro, ma anche ad addurre i gas al catodo e all'anodo (Fig.4). Le alimentazioni dei gas possono essere in equicorrente, controcorrente o corrente incrociata [4,5].

La reazione globale di una cella a combustibile è la produzione di acqua ed essendo questa un reazione esotermica genera calore che deve essere smaltito per evitare un innalzamento eccessivo della temperatura della cella che comporterebbe perdita di efficienza e problemi di corrosione. Pertanto è necessario prevedere un sistema di raffreddamento che, a seconda della temperatura di lavoro della cella, può essere effettuato con aria, acqua o altro fluido refrigerante (Fig.5).

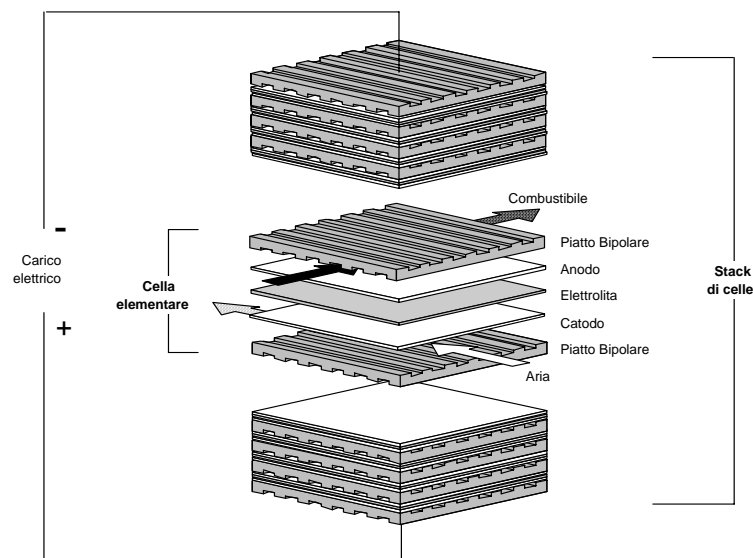


Fig. 4. - *Schema di impilaggio di singole celle separate con piatti conduttori bipolari*

Un impianto di celle a combustibile è composto dallo *stack* più una serie di apparecchiature ausiliarie come è mostrato schematicamente in Fig.6. Poiché il combustibile è raramente idrogeno puro, è necessario un trattamento di *reforming* del combustibile per

convertirlo in un gas ricco di idrogeno che, dopo i trattamenti di purificazione da composti solforati e l'abbattimento del CO, viene inviato alla cella a combustibile.

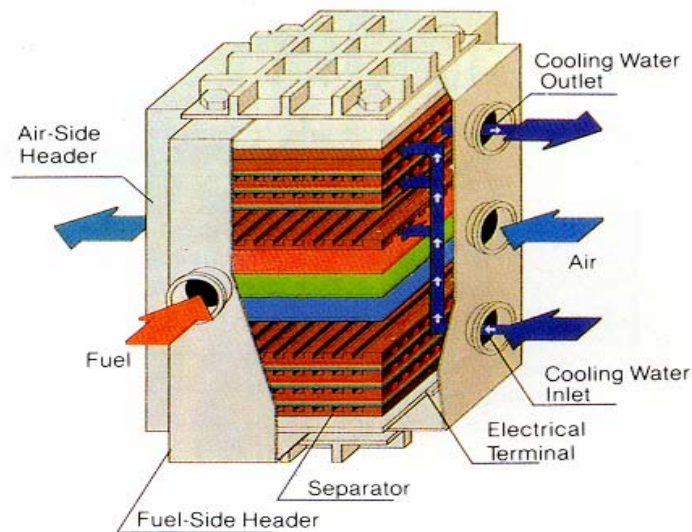


Fig.5. - Schematizzazione di uno stack completo con adduzione di combustibile (fuel) e comburente (air), insieme all'acqua di raffreddamento

Come è stato già detto la reazione di cella è fortemente esotermica, quindi è sempre previsto un recupero del calore. A seconda della temperatura di lavoro dello *stack*, tale calore può essere utilizzato per altre operazioni (celle a bassa temperatura) o in parte utilizzato nel trattamento del combustibile. Lo *stack* produce energia elettrica in corrente continua che per alcune applicazioni è necessario convertire in alternata mediante un *inverter*. Tutte le operazioni descritte devono essere ben sincronizzate fra loro, poiché l'utilizzo delle singole sezioni dell'impianto è variabile ed è quindi necessario un sistema di controllo.

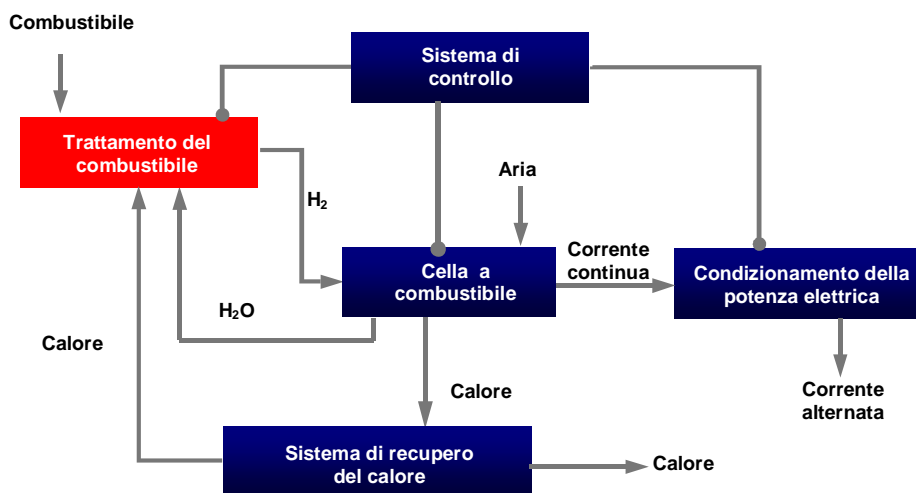


Fig.6. - Schema di un impianto con celle a combustibile

La purificazione del combustibile dopo il *reforming* è molto importante, poiché le impurezze possono essere estremamente dannose per gli elettrodi che possono essere avvelenati e disattivati. I limiti di tollerabilità agli inquinanti nei gas di alimentazione anodica sono riportati in tab.IV.

Tab.IV - *Limiti di tollerabilità di inquinanti nei gas di alimentazione anodica [4]*

Tipologia di cella	Limiti di tollerabilità
AFC	0% CO ₂ , 0% H ₂ S
PEFC/DMFC	CO < 10 ppm
PAFC	CO < 1%v H ₂ S + COS < 50 ppm
MCFC	H ₂ S, COS < 1 ppm HCl < 1 ppm, NH ₃ < 1%v
SOFC	H ₂ S < 1 ppm, HCl < 1 ppm, NH ₃ < 1000 ppm

Celle a combustibile ad elettrolita polimerico (PEFC)

Nelle celle a combustibile ad elettrolita polimerico (PEFC) l'elettrolita è costituito da una membrana solfonica a scambio ionico (spessore circa 100 μm), che deve essere un eccellente conduttore di protoni.

Il polimero attualmente utilizzato è il Nafion prodotto dalla Du Pont [7], il quale è costituito da uno scheletro di Teflon (PTFE), che forma statisticamente segmenti di alcune unità di lunghezza, e vinil polietere perfluorurato, lungo pochi legami eterei, che è legato a questi segmenti e forma rami flessibili e pendenti dalle catene principali fluorurate e possiede un gruppo terminale solfonico che garantisce la capacità di scambio cationico (Fig.7). I deboli concatenamenti nella struttura sono costituiti da legami etere che sono stabili in acidi e basi forti e stabili all'azione del cloro, dell'idrogeno e dell'ossigeno a temperature oltre 150°C.

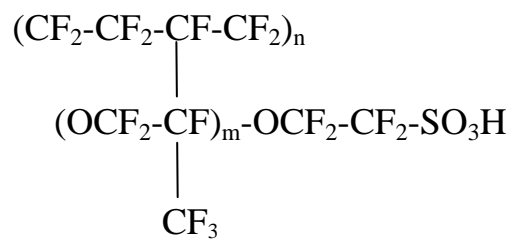


Fig.7. - *Struttura del Nafion, utilizzato come elettrolita nelle PEFC*

Tipici pesi equivalenti (basati sulla capacità di scambio di ioni H^+) sono compresi tra 1000 e 1500 e la formula di bruta approssimata è $(\text{CF}_2)_{18.28}\text{SO}_3\text{H}$. I gruppi idrofili $-\text{SO}_3\text{H}$ tendono ad attrarsi fra loro per formare una struttura micellare [4] all'interno dello scheletro di Nafion del tipo a "spina dorsale" (Fig.8), cosicché queste micelle creano canali ionici all'interno del materiale che determinano le proprietà di trasporto. La conducibilità protonica, all'interno dei canali di Nafion, è dovuta agli ioni H^+ che si muovono passando da un gruppo solfonico ad un altro attraverso un meccanismo cosiddetto "a salti".

Il Nafion presenta quindi una struttura micellare basata su *cluster* sferici di circa 40 Å di diametro [9] (contenenti i siti carichi, il solvente e i controioni) separati da canali di circa 10 Å di lunghezza che contengono la soluzione elettrolitica concentrata. I *clusters* sono circondati dal materiale polimerico organico non conduttore. L'estensione e la lunghezza di questi canali, dipende dallo stato di solvatazione del polimero.

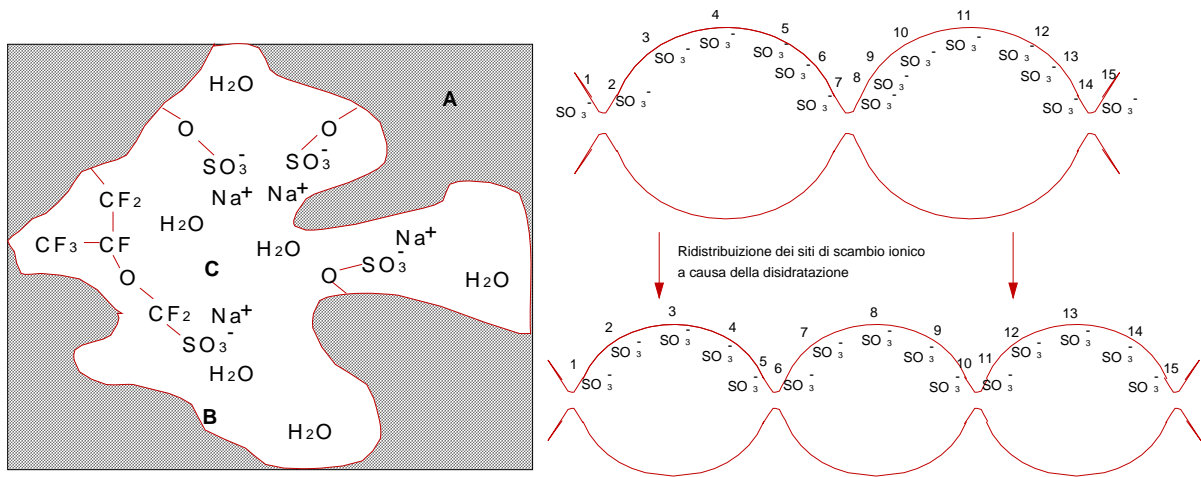
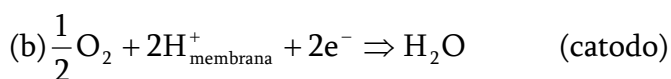
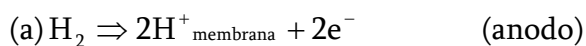


Fig.8. - *Struttura micellare del Nafion, a sinistra (in cui A è la zona idrofobica, C la zona idrofilica e B l'interfaccia) e canali ionici a "spina dorsale", a destra*

Sia il catodo che l'anodo sono strutture porose a base di carbone, che fungono da supporto, su cui viene depositato con diversi metodi il catalizzatore, costituito generalmente da platino [10]. L'unico liquido in questo tipo di celle è l'acqua, per cui i problemi di corrosione sono minimi. L'intervallo della temperatura di funzionamento è compreso tra 50°C e 90°C; il valore minimo è condizionato dalla conducibilità, mentre quello massimo è legato alla disidratazione della membrana.

Una PEFC viene alimentata con H₂ e O₂ (o aria) e le reazioni elettrodiche, che avvengono all'interfaccia elettrodo/membrana, sono le seguenti:



Gli ioni H⁺ che si formano all'anodo sono trasportati, attraverso la membrana, al catodo. L'indice membrana nelle reazioni sopra citate sottolinea che deve essere presente la membrana a scambio ionico, cioè nelle PEFC non esiste elettrolita libero. Inoltre per il principio di elettroneutralità ogni protone deve essere adiacente ad un gruppo carico negativamente (ad esempio -SO₃⁻). L'unica fase elettronicamente conduttiva del sistema elettrodo/membrana è il substrato di carbone catalizzato con Pt su cui devono reagire i gas.

La regione contenente queste differenti fasi (membrana, gas, carbone catalizzato) ha uno spessore minore di 10 μm e questo è ciò che comunemente si chiama strato attivo o catalitico.

Sebbene il risultato netto delle due reazioni elettrochimiche sia la generazione di acqua, a causa della temperatura di funzionamento della PEFC, si ha una progressiva disidratazione della membrana ed una concomitante perdita di conducibilità protonica, a meno che non venga ripristinata continuamente la quantità di acqua persa dal sistema. Durante il funzionamento della cella l'acqua viene trasportata, attraverso la membrana, verso il catodo per effetto elettrosmotico. A 90°C circa 3.5÷4 molecole di acqua vengono trasportate da ogni ione H^+ [11].

Il trasporto di quantità ben definite di acqua attraverso la membrana comporta un problema di bilancio dell'acqua prodotta. L'anodo ha una tendenza alla disidratazione che si ripercuote in una riduzione della conducibilità ionica ed una conseguente diminuzione dell'energia ottenibile dal sistema. Una soluzione a questo problema consiste nell'umidificare il gas combustibile che entra nella cella; tuttavia un'aggiunta eccessiva di H_2O può risultare nociva a causa della formazione di un film liquido sull'elettrocatalizzatore che ostacola la necessaria ossidazione rapida del combustibile (H_2). Al catodo, al contrario, l'acqua prodotta deve essere rapidamente rimossa per evitare l'allagamento dell'elettrodo, che sarebbe di ostacolo al trasporto di ossigeno gassoso verso l'interfase catalizzatore/elettrolita.

Ad alte densità di corrente l'effetto migratorio dell'acqua dall'anodo al catodo non riesce ad essere bilanciato dalla retro diffusione dal catodo all'anodo e si crea un elevato gradiente di concentrazione che si traduce in un'elevata sovratensione di diffusione. La sovratensione totale, somma dei contributi reattivi, diffusivi, ohmici, può essere minimizzata se vengono incrementate le seguenti variabili:

- > conducibilità protonica della membrana
- > conducibilità elettronica degli elettrodi
- > disponibilità del catalizzatore ai reagenti (elevato utilizzo)
- > diffusione dei reagenti verso i siti di reazione
- > diffusione dei prodotti dai siti di reazione
- > attività del catalizzatore (cinetica elevata)

I primi cinque parametri possono essere controllati in una certa misura, attraverso il rapporto dei costituenti elettrodici e le condizioni di preparazione. In linea di massima incrementando il tenore di carbone nell'elettrodo poroso, crescerà la conducibilità elettronica tridimensionale a causa dell'aumento del numero di particelle di carbone in contatto con altre particelle. Tuttavia questo produrrà una diminuzione della conducibilità ionica nell'elettrodo a causa del minor numero di canali, che rendono possibile il trasporto dei protoni dall'elettrodo alla membrana.

I principali vantaggi delle PEFC sono:

- > elettrolita che impedisce il passaggio di gas, anche per membrane di spessore dell'ordine dei 50 μm
- > elettrolita polimerico non volatile
- > problemi minimi riguardo la corrosione (assenza di liquidi corrosivi)
- > alta resistenza a elevate differenze di pressione fra catodo ed anodo
- > la cinetica elettrodica di ossidazione dell'idrogeno è veloce ($\eta_a=20\text{ mV}$ a 2 A/cm^2)
- > densità di potenza elevate ($\approx 3\text{-}4\text{ kW m}^{-2}$).

I principali svantaggi delle PEFC sono:

- > alto contenuto di Pt come catalizzatore per compensare il basso utilizzo
- > l'anodo di Pt viene avvelenato dal CO contenuto nell'idrogeno o prodotto nell'ossidazione diretta del metanolo
- > problemi di gestione dell'acqua prodotta all'interno della membrana
- > costo elevato delle membrane a scambio ionico richieste
- > l'idrogeno è l'unico combustibile adatto per l'ossidazione diretta su Pt
- > prestazioni a lungo termine con bassi contenuti di Pt da dimostrare
- > instabilità dell'idratazione delle membrane ad alta temperatura ($>100\text{ }^\circ\text{C}$)
- > costo molto elevato degli elettrodi a diffusione gassosa catalizzati con Pt
- > cinetica di riduzione dell' O_2 lenta, specialmente nel caso di alimentazione con aria ed a bassa pressione.

Uno *stack* di PEFC (Fig.9) è costituito da una serie di singole celle connesse elettricamente in serie in uno sviluppo orizzontale separate da piatti bipolari in grafite e serrate fra di loro, in configurazione filtro-pressa, con dei tiranti in acciaio.

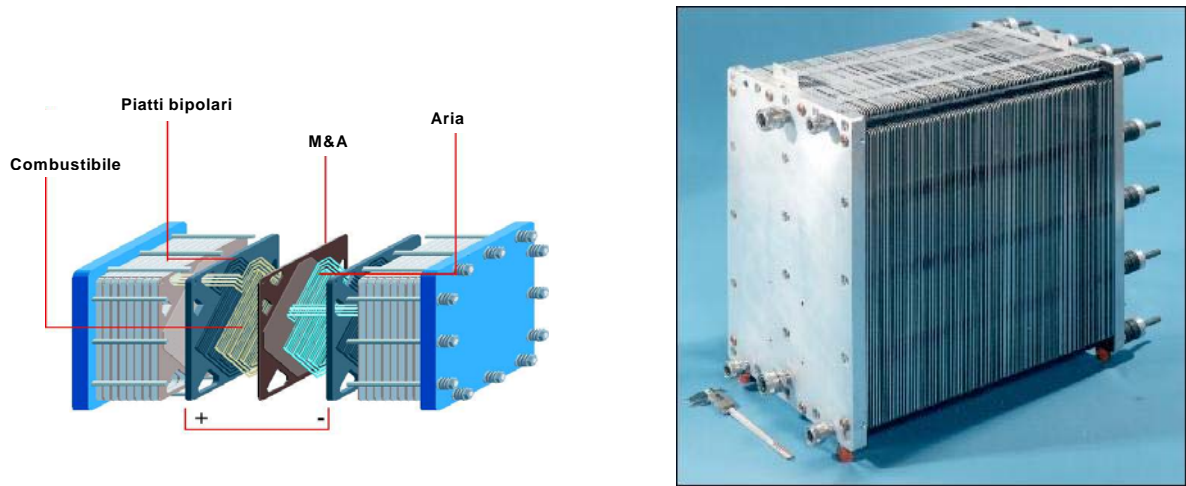


Fig.9. - *Stack di PEFC*

Le applicazioni stazionarie sono le più semplici e per questo motivo sono disponibili unità di cogenerazione alimentate da gas naturale costituite da moduli fino a 250 kW (Fig.10). Inoltre esistono unità residenziali da 5-7 kW (Fig.11) sempre alimentate con gas naturale.



Fig.10. - *Unità di cogenerazione on-site da 250 kW di produzione Ballard (Canada)*

Nel settore trasporti il maggiore sviluppo si è avuto per gli autobus (Fig.12) dotati di PEFC alimentate con aria e idrogeno puro da bombole (fino a 700 bar).



Fig.11 - Unità di cogenerazione per usi residenziali da 3-7 kW prodotte negli USA (PlugPower, General Electric)

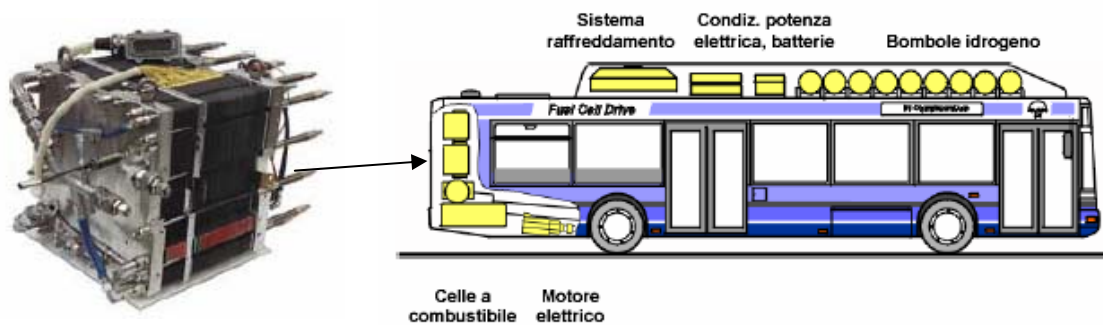
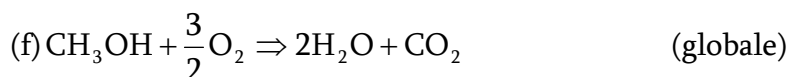
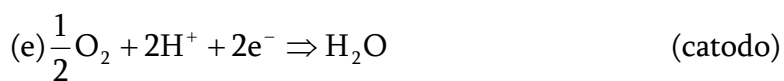
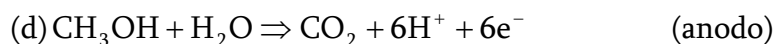


Fig.12. - Schema di autobus con PEFC Siemens da 120 W

Celle a combustibile ad metanolo diretto (DMFC)

Le celle a combustibile a metanolo diretto (DMFC) differiscono dalle PEFC perché il combustibile è costituito da metanolo gassoso o in soluzione. Lo schema di funzionamento è molto simile a quello delle PEFC, con la differenza che l'alimentazione anodica è costituita da metanolo.

La reazione catodica è la stessa delle PEFC, mentre quella anodica è relativa all'ossidazione del metanolo:



L'elettrolita, come nel caso delle PEFC è costituito da una membrana solfonica perfluorurata (Nafion), ma in questo caso la temperatura operativa si può estendere fino a 100 °C. Gli elettrodi a diffusione gassosa sono come quelli delle PEFC, con la differenza che il carico di catalizzatore è superiore ($2-4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$). Nelle DMFC all'anodo non è mai possibile utilizzare platino puro, ma sempre una lega del tipo Pt-Ru, in quanto l'avvelenamento da parte dei prodotti di ossidazione del metanolo è piuttosto elevato. Le densità di potenza ottenibili possono arrivare a qualche centinaia di mW cm^{-2} .

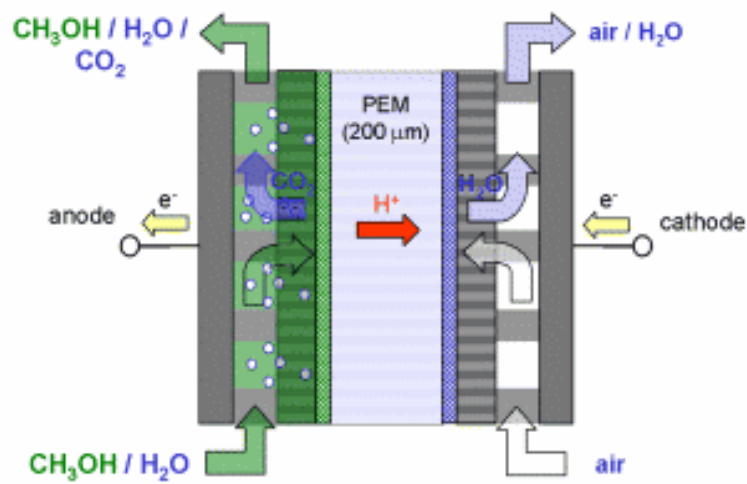


Fig.13. - *Schema di funzionamento di una DMFC*

Le DMFC presentano il vantaggio di utilizzare il combustibile direttamente in cella, con possibilità di realizzare sistemi semplici e compatti. Lo svantaggio è una densità di corrente, per reattività elettrochimica del metanolo non abbastanza elevata, e la possibilità di “cross-over” del metanolo attraverso la membrana con conseguente avvelenamento del catodo.

Il meccanismo di ossidazione del metanolo è piuttosto complesso e non ancora completamente chiarito. Uno schema generale è mostrato in Fig.14e Fig.15, da cui risulta chiaro l'avvelenamento di parte dei siti di platino da parte del CO prodotto come intermedio di reazione. Tale avvelenamento viene eliminato con la presenza di gruppi ossidrilici superficiali che facilitano l'ossidazione del CO adsorbito a CO₂.

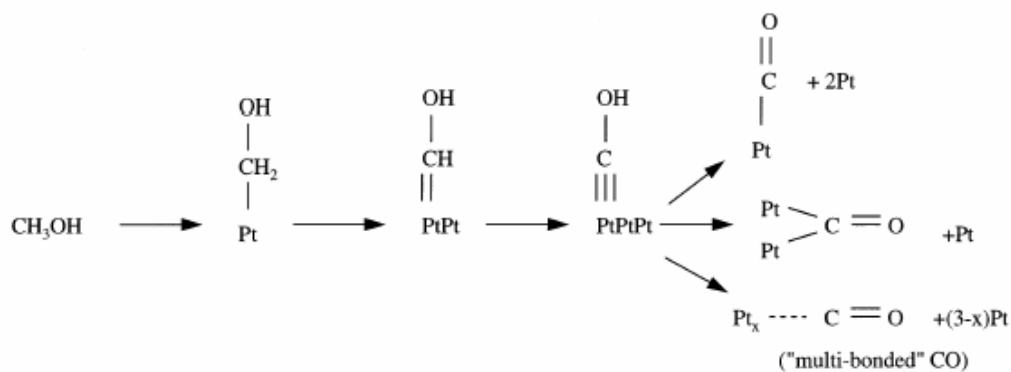


Fig.14. - Schema generale della reazione di ossidazione del metanolo su platino [12]

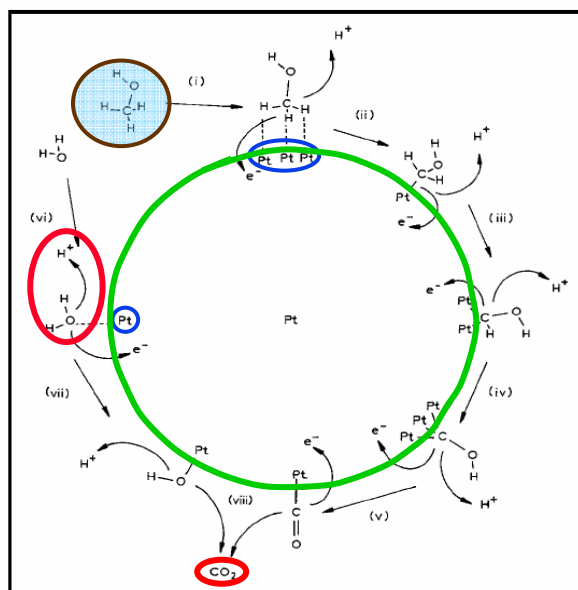


Fig.15. - Meccanismo dettagliato dell'ossidazione del metanolo su una particella di platino [8]

Utilizzando le DMFC si può realizzare un impianto per la produzione di energia elettrica (Fig.16) semplificato rispetto a quello di una PEFC alimentata con metanolo, che richiede un impianto ausiliario di *reforming* per la generazione dell'idrogeno, seguito da una unità di ossidazione parziale per l'eliminazione del CO.

Da un punto di vista applicativo sono stati realizzati piccoli sistemi dimostrativi per autotrazione (fig.17) e sono in fase di forte sviluppo le microcelle DMFC per la sostituzione delle batterie nell'elettronica di consumo (fig.18).

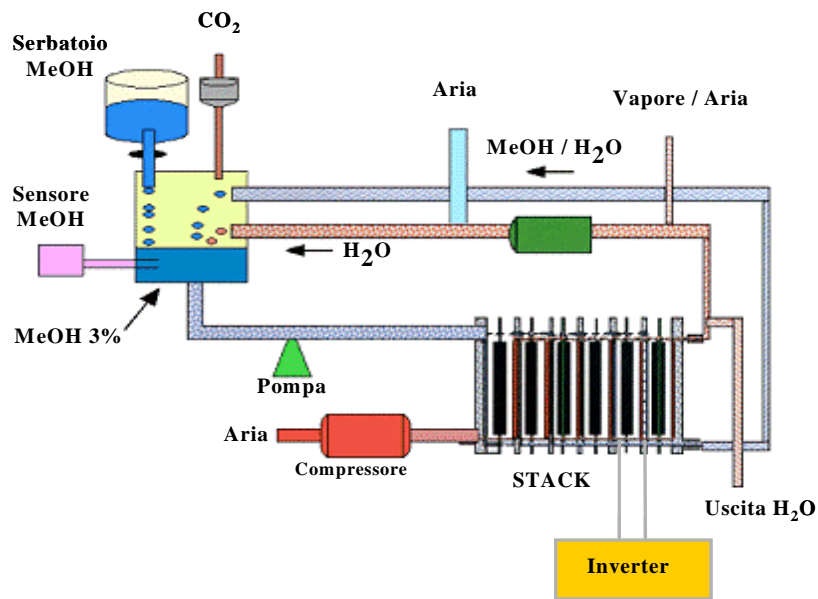


Fig.16. - Schema generale di un sistema di produzione di energia elettrica basato su DMFC



Fig.17. - Piccolo veicolo dimostrativo con stack DMFC da 3 kW (Ballard Power System & Daimler Chrysler)



Fig.18. - Microcelle per l'elettronica. Substrato per elettrodi: nanotubi di carbonio (NEC)

ELETTRODI CATALIZZATI PER PEFC E DMFC

Nelle celle a combustibile ad elettrolita polimerico e a metanolo diretto, vengono utilizzati elettrodi a diffusione gassosa costituiti da uno strato diffusivo (GDL) su cui viene depositato lo strato catalitico. Quest'ultimo contiene il catalizzatore (es. platino o leghe) che è disperso su un substrato carbonioso ad elevato sviluppo superficiale ed addizionato dello ionomero del Nafion, in modo da ottenere una buona conduzione ionica con la membrana.

Uno strato diffusivo "ideale" dovrebbe possedere numerosi requisiti tra i quali: buona facilità nel trasferimento dei gas, bassa resistività elettrica, alta conducibilità elettronica, una struttura superficiale tale da assicurare il miglior contatto elettronico possibile con lo strato catalitico e caratteristiche di idrofobicità tali da permettere una buona eliminazione dell'acqua presente nella fase carboniosa.

In particolare, nella Fig.1 viene evidenziata la struttura del GDL, formato da uno strato macroporoso di *carbon paper* o di *carbon cloth* (spessore di circa 300-400 μm) e da uno strato microporoso più sottile (10-100 μm) costituito da polvere di carbone a cui viene aggiunto un agente idrofobizzante, generalmente PTFE.

Questi due strati hanno caratteristiche e funzioni differenti.

Il primo, infatti, agisce da collettore di corrente, da supporto fisico per lo strato catalitico, da componente elastico per il MEA, necessario per evitare l'instaurarsi di tensioni troppo elevate durante la fase di compressione nel processo di assemblaggio, e si trova direttamente a contatto con il gas che fluisce attraverso i canali di distribuzione del piatto bipolare.

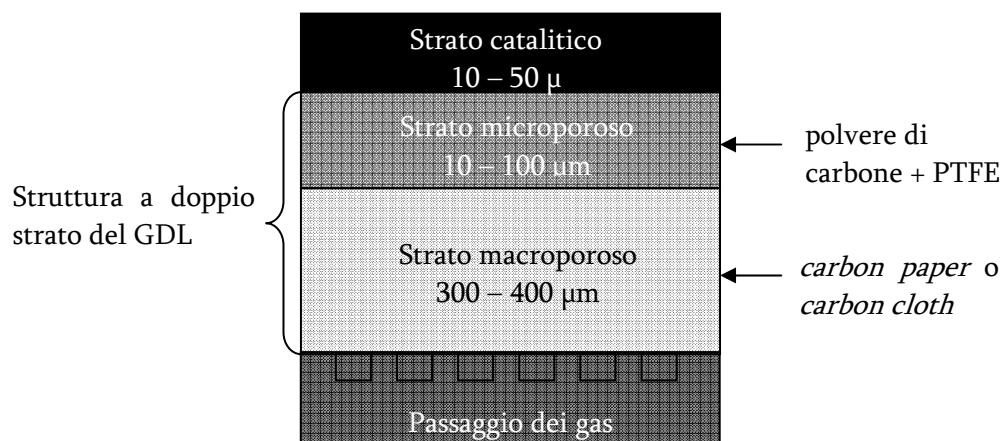


Fig.1. - *Struttura di un elettrodo multistrato a diffusione gassosa impiegato nelle PEFC*

Lo strato microporoso, invece, oltre ad assicurare un buon contatto elettrico con lo strato catalitico, svolge un ruolo fondamentale nella gestione dell'acqua che si forma al catodo durante il funzionamento della cella. La sua struttura porosa e le dimensioni dei pori stessi permettono di raggiungere un compromesso ottimale tra le necessità di idratazione della membrana, in modo da assicurare una buona conducibilità, ed evitare di instaurarsi dei fenomeni di "allagamento" della struttura carboniosa, che ostacolerebbero la diffusione omogenea del gas verso i siti di reazione dello strato catalitico.

Per raggiungere delle buone prestazioni durante il funzionamento della cella (in termini di alta densità di corrente e tensione di uscita più elevata possibile) è assolutamente necessario assicurare un ottimo contatto elettrico tra le zone sia anodiche che catodiche di interfaccia tripla (in cui avvengono le reazioni elettrochimiche) ed i collettori di corrente, cioè i GDL.

Gli elettrodi porosi quindi devono essere in intimo contatto con la superficie della membrana a scambio ionico. Ciò viene ottenuto mediante una giunzione sotto pressione e ad una temperatura, che è compresa tra la temperatura di transizione vetrosa e la temperatura di degradazione termica della membrana stessa. Queste condizioni creano una situazione in cui si forma un intimo contatto fra l'elettrocatalizzatore e la superficie della membrana.

Gli strati catalitici degli elettrodi sono preparati a partire da catalizzatori a base di platino. Il nero di platino possiede una superficie specifica di circa **20-Errore. Il segnalibro non è definito.** $25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mentre il platino disposto su un supporto appropriato (polvere di carbone ad elevata superficie specifica), può avere un'area dell'ordine di $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. È chiaro che aumentare l'area superficiale del platino, utilizzando un supporto per il catalizzatore, comporta un vantaggioso incremento della corrente per unità di peso del Pt. Nonostante i numerosi tentativi di sviluppare catalizzatori non a base di Pt, il Pt rimane l'unico catalizzatore attualmente utilizzabile per elettrodi a bassa temperatura ($<200 \text{ }^\circ\text{C}$).

È evidente quindi che la quantità di Pt utilizzata per gli elettrodi, incide notevolmente sul costo del sistema ed è quindi un parametro che deve essere ottimizzato.

Studi recenti [13-16] hanno mostrato che nelle PEFC, l'area interfacciale disponibile per la reazione elettrochimica può essere estesa oltre la regione di contatto trifasica gas/elettrocatalizzatore/membrana, impregnando lo strato catalitico con una soluzione

alcolica contenente lo ionomero del Nafion. La conseguenza pratica è la possibilità di utilizzare elettrodi a più basso contenuto di platino.

Nelle foto SEM di Fig.2 sono mostrate una sezione dell'elettrodo e la superficie dello strato catalitico, da cui risultano chiari gli spessori dello strato diffusivo ($\approx 100 \mu\text{m}$) e catalitico ($\approx 40 \mu\text{m}$).

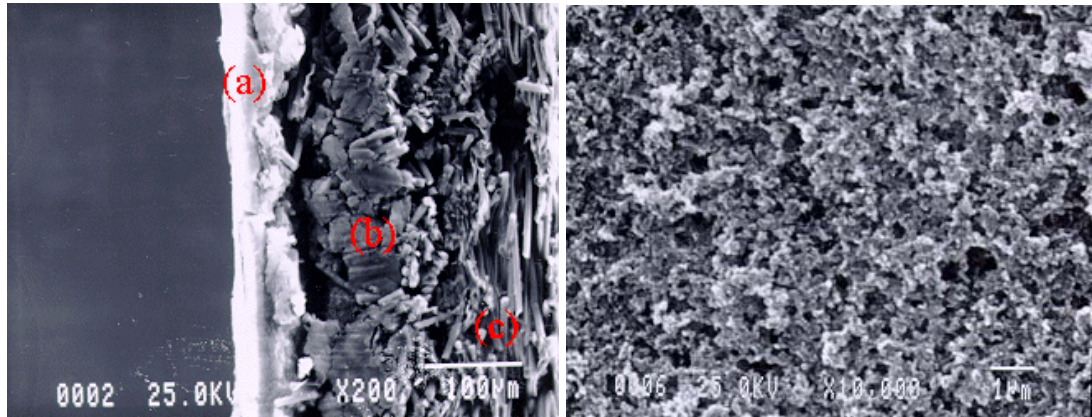


Fig.2. - Immagine SEM della sezione di un elettrodo per PEFC (a: strato catalitico, b: strato diffusivo, c: substrato di carbon paper) e della superficie dello strato catalitico [16]

La struttura dello strato catalitico consiste in agglomerati di carbone, nanoparticelle di Pt e ionomero del Nafion (Fig.3). Tale struttura consente di creare un'interfaccia tripla solido/liquido/gas (Pt/Nafion/ H_2 o O_2) necessaria per far avvenire le reazioni elettrochimiche.

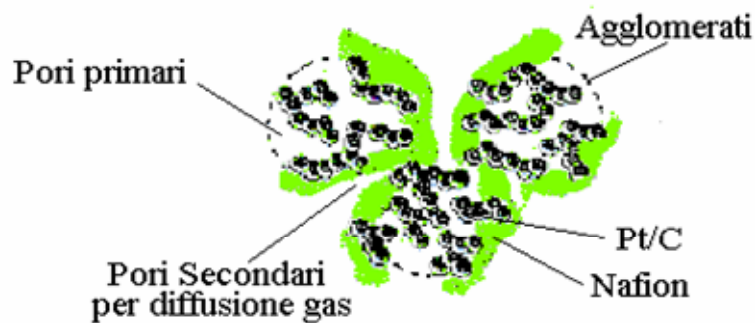


Fig.3. - Agglomerati carbone/platino/Nafion che costituiscono lo strato catalitico

Tradizionalmente il platino supportato su carbone viene realizzato mediante riduzione chimica da precursori del platino (Fig.4).

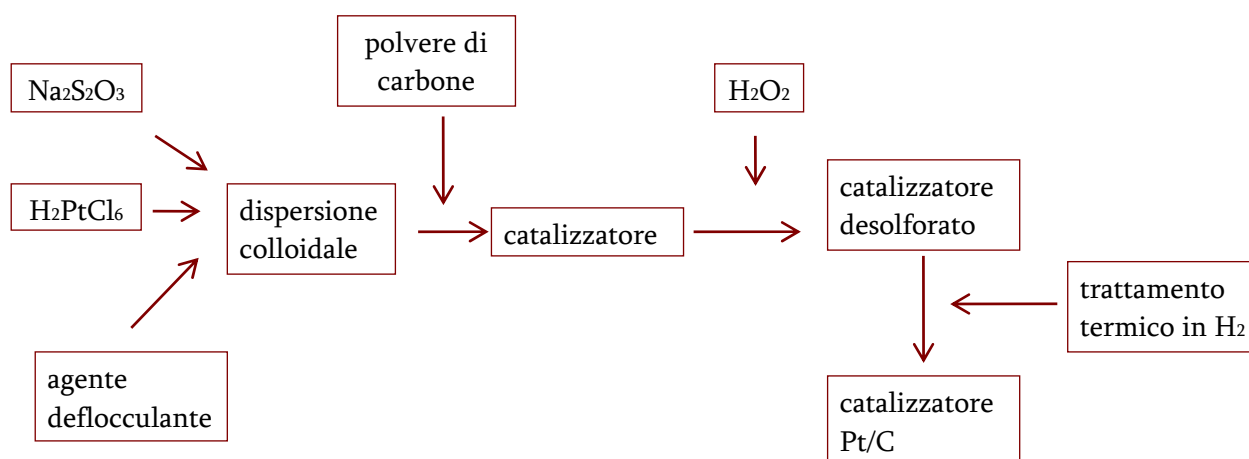


Fig.4. - Schema di massima di un processo di produzione di elettrocatalizzatore Pt/C commerciale [17]

Si possono utilizzare due tecniche:

- > impregnazione del supporto di carbone con una soluzione di un precursore del platino
- > assorbimento di un ossido di platino o platino metallico colloidale sulla superficie del carbone

Nella prima delle due tecniche si esegue una impregnazione della polvere di carbone, che funge da supporto, con una soluzione di H_2PtCl_6 (da ambiente acido) oppure $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ (da ambiente basico), seguita da una riduzione mediante flusso di H_2 a 300°C o con altri agenti riducenti. Mediante la scelta di opportune condizioni sperimentali si riesce ad ottenere platino estremamente disperso. Il meccanismo di queste reazioni è stato studiato da Van Dam [18].

Il secondo metodo invece consiste nella preparazione di platino metallico colloidale, seguita da assorbimento sul supporto di carbone o dalla formazione di un ossido di platino colloidale seguito da riduzione e assorbimento del metallo sul supporto in uno o più stadi. Con questa tecnica i composti utilizzati sono complessi di platino-zolfo preparati mediante reazione di H_2PtCl_6 e NaHSO_3 , con decomposizione ossidativa del complesso mediante H_2O_2 [19,20], oppure una riduzione in fase liquida di H_2PtCl_6 con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ [21].

Recentemente è stato messo a punto un nuovo metodo che evita i trattamenti multipli, basato su un trattamento monostadio chimico-termico a bassa temperatura senza riduzione in idrogeno [17,22,23].

La distribuzione dimensionale delle nanoparticelle ottenute per via tradizionale è una curva abbastanza stretta centrata su 2-10 nm.

Le nanoparticelle devono essere localizzate sulla superficie dell'elettrodo (condizione di interfaccia tripla) per ottenere la più alta utilizzazione del catalizzatore, poiché le reazioni elettrochimiche avvengono solo nelle regioni in cui sono presenti sia gli elettroni sia gli ioni idrogeno (Fig.5). Per aumentare l'utilizzo del catalizzatore, devono essere ottimizzati l'accessibilità dei reagenti ai siti catalitici ed il contatto elettronico fino al collettore di corrente [24,25].

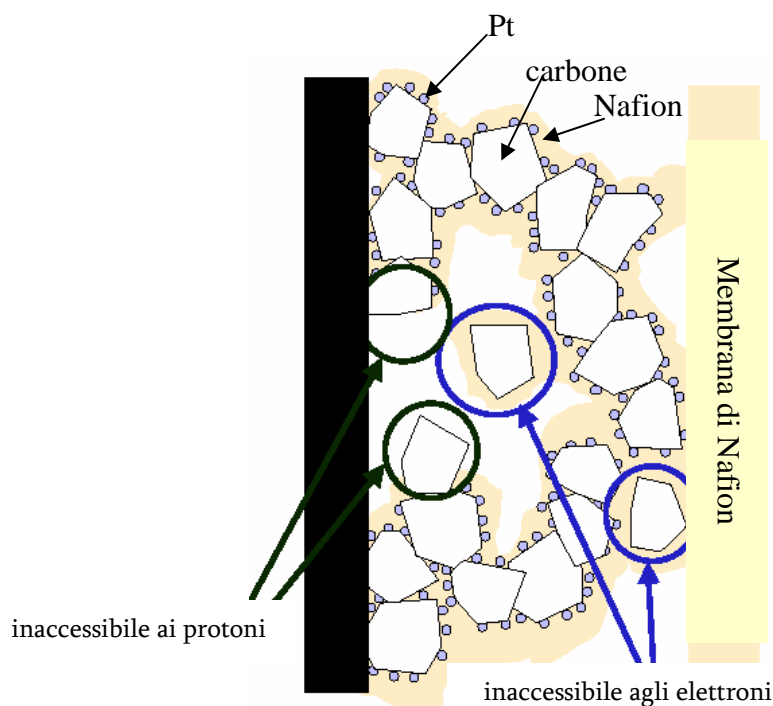


Fig.5. - Schematizzazione della sezione dello strato catalitico, con l'indicazione delle zone inaccessibili ai protoni e agli elettroni

Le tecniche tradizionali per la deposizione dell'elettrocatalizzatore (riduzione chimica di precursori del platino) non consentono una reale localizzazione superficiale e perciò è necessario depositare elevate quantità di Pt ($>0,3 \text{ mg cm}^{-2}$). Molti sforzi sono stati fatti per sviluppare tecniche di preparazione di elettrodi che portino ad un aumento dell'utilizzo del metallo nobile, questi includono studi sulla preparativa dell'inchiostro catalitico[26], estensione della regione di contatto trifasico [27] e studio di nuovi metodi di deposizione del Pt.

Tra tutti, le tecniche di elettrodeposizione sono quelle che presentano prospettive più rassicuranti riguardo all'incremento dell'utilizzo pratico del Pt.

Infatti l'impiego di un campo elettrico per depositare le particelle di catalizzatore dovrebbe assicurare una localizzazione selettiva nelle regioni che siano accessibili sia agli elettroni sia ai protoni, ed il contenuto di Pt può essere notevolmente ridotto ($<0.1 \text{ mg cm}^{-2}$) [28].

Inoltre l'impiego di un campo elettrico per la deposizione delle particelle di catalizzatore presenta notevoli vantaggi:

- elevata purezza dei depositi
- uniforme distribuzione del catalizzatore sul supporto
- produzione di particelle di platino di dimensioni ridotte
- semplicità nella preparativa: assenza di agenti riducenti e deflocculanti, assenza di trattamenti in idrogeno ad alta temperatura

D'altra parte le tecniche di elettrodeposizione sono studiate sempre di più dai ricercatori nel tentativo di riuscire a depositare particelle di Pt di dimensioni sempre più piccole allo scopo di aumentare considerevolmente l'area catalitica e, in accordo con questo, migliorarne l'attività catalitica verso le reazioni così dette "*structure-sensitive*"[29].

In letteratura Kabbabi et al.[30] riporta che particelle di Pt più piccole di 2 nm presentano un'attività catalitica molto bassa, mentre per dimensioni comprese entro i 25 nm l'attività catalitica rimane pressappoco costante. D'altra parte Gloaguen et al. [31] ha dimostrato che l'attività specifica del Pt verso le reazioni di ossidazione del metanolo aumenta con l'aumentare delle dimensioni delle particelle ma questo non è vero per l'attività catalitica di massa che invece ne risulta indipendente.

E' stato dimostrato [32,33] che la riduzione elettrochimica di sali cationici, come $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, entro un elettrodo poroso costituito essenzialmente da carbone in polvere e ionomero del Nafion, fornisce siti catalitici che possono essere utilizzati con elevata efficienza. Altri autori [34] hanno trovato che la cinetica della riduzione elettrochimica di $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ è molto lenta. D'altra parte, l'anione PtCl_6^{2-} è in grado di diffondere attraverso un film sottile di Nafion, così la cinetica di riduzione del PtCl_6^{2-} all'interfaccia carbone/Nafion è molto veloce [35]. Pertanto, l'elettrodeposizione di PtCl_6^{2-} in un film costituito da polvere di

carbone e Nafion dovrebbe consentire la preparazione di strati attivi con siti catalitici ben dispersi.

Per preparare i catalizzatori sono state quindi usate, in questo lavoro, tecniche di polarizzazione galvanostatica a singolo impulso (GED) o ad impulsi multipli (PED). La scelta di una polarizzazione galvanostatica anziché potenziostatica, come generalmente si trova in letteratura [35-41], è stata dettata da due considerazioni:

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

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

In precedenti lavori [42], inoltre, è stato verificato che tecniche di scansione potenziodinamiche non sono applicabili per la realizzazione di depositi metallici nanostrutturati.

Recentemente sono apparsi in letteratura alcuni lavori sull'impiego della deposizione galvanostatica ad impulso singolo o multiplo per la preparazione di micro o nanoparticelle di Pt.

Martel et al. [43] confermano che la deposizione per impulso di corrente costante in presenza di PtCl_6^{2-} produce submicron- e, anche, nano-particelle di Pt metallico (Pt^0) non evidenziando la presenza di specie parzialmente ridotte in quanto la riduzione dell'anione PtCl_6^{4-} e PtCl_6^{2-} a platino metallico avvengono a potenziali quasi uguali (0,74 e 0,73 V). In questo caso il processo di crescita delle particelle di Pt è cinematicamente controllato dalla nucleazione e prevede un meccanismo di reazione complesso in cui probabilmente è presente la disproporzione dei complessi clorurati del Pt(II) come intermedi di reazione.

H. Kim et al. [44] hanno dimostrato che la deposizione galvanostatica pulsata di particelle di platino è una tecnica attraente per sostituire i tradizionali metodi di preparazione degli assiemi elettrodi-membrana per PEFC. La prestazione dell'elettrocatalizzatore è ottimizzata attraverso il controllo dei parametri della deposizione pulsata quali la corrente di picco, il *duty cycle* e la carica di deposizione totale. Si è visto che

la corrente di picco e il *duty cycle* permettono di controllare la velocità di nucleazione e la diminuzione della crescita dendritica sulla superficie del catalizzatore.

Un confronto fra le prestazioni di elettrodi per PEFC ottenuti per elettrodeposizione DC e pulsate è stato effettuato da Choi et al [45], concludendo che la PED deposita un elettrocatalizzatore migliore perché riduce la crescita dendritica del platino.

Come già evidenziato materiali carboniosi vengono solitamente utilizzati come supporti per le gli elettrocatalizzatori ed attualmente uno dei carboni principalmente usato è il Vulcan XC-72. Questo, sebbene possieda un'elevata area superficiale che va a migliorare la dispersione delle particelle di Pt, presenta dei micropori (<2nm diametro) che riducono il reale utilizzo di Pt perché le particelle di Pt situate nei micropori sono inaccessibili alle molecole di metanolo. Inoltre nel carbon Vulcan XC-72 sono generalmente presenti gruppi solfuro che causano aggregazione delle particelle di Pt [46].

Negli ultimi anni la crescente disponibilità commerciale di nuove forme di carbonio come fullereni, fibre di carbonio e nanotubi di carbonio, hanno portato ad un interesse, soprattutto per quest'ultimi, nel campo dei materiali elettrochimici delle celle a combustibile ad elettrolita polimerico.

Alcuni risultati in letteratura ottenuti dal confronto dei diversi substrati carboniosi, dimostrano che i nanotubi di carbonio presentano una attività catalitica più elevata rispetto a substrati di carbone Vulcan XC-72 dovuta alla loro eccellente conduttività elettronica (proprietà della grafite cristallina), un'elevata area superficiale accessibile nelle reazioni elettrochimiche e una bassa resistenza di trasferimento di carica all'interfaccia carbone elettrolita [46-47].

Inoltre diversi studi attribuiscono, a questo materiale, sia elevate prestazioni catalitiche dovute alla significativa dispersione sui nanotubi di carbonio delle particelle di platino, che si depositano nei punti difettivi sulle pareti e alle estremità dei tubi, che una forte interazione tra il Pt e il supporto carbonioso [48].

NANOTUBI DI CARBONIO

STATO DELL'ARTE

Nel 1991 Sumio Iijima, al microscopio elettronico del NEC Fundamental Research Laboratory di Tsukuba, in Giappone, osservò filamenti nanoscopici in una macchia di fuliggine durante lo studio della superficie di alcuni elettrodi di carbonio usati nella fabbricazione di fullereni in un tubo di scarica ad arco [49]. Fatte di puro carbonio, a forma di cristalli regolari e simmetrici, queste nanostrutture incredibilmente lunghe e sottili vennero battezzate nanotubi (Fig. 1).

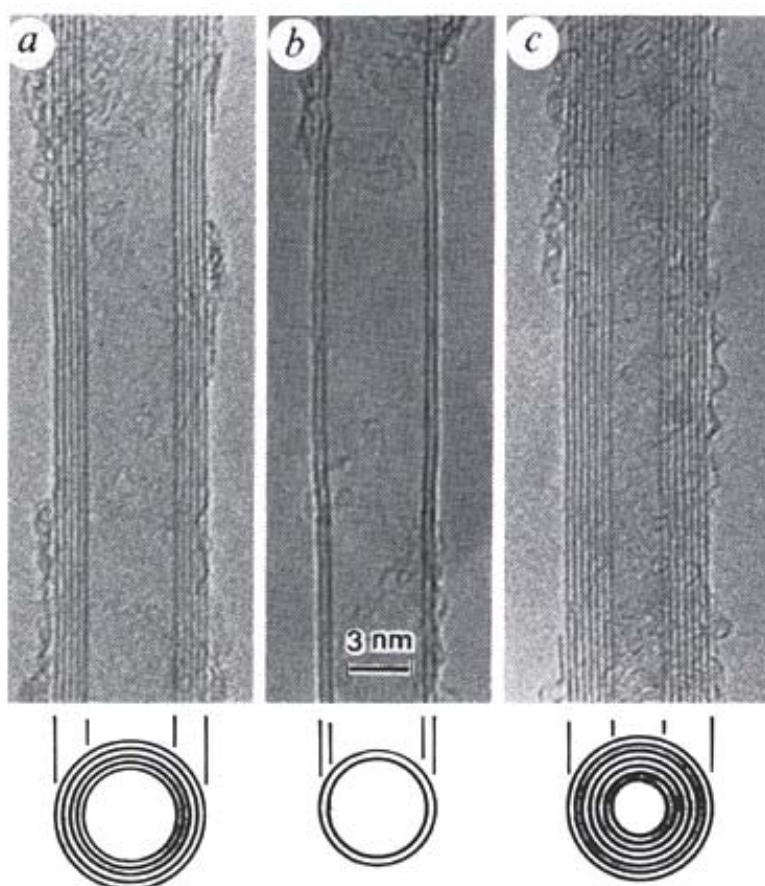


Fig. 1. - Immagine di nanotubi di carbonio(CNTs) ottenuta da Iijima nel 1991

Da allora queste forme nanografittiche tubolari sono diventate oggetto di intensi studi e di molteplici tentativi di ingegnerizzazione.

Caratteristiche strutturali

La maniera più semplice per visualizzare la struttura di un nanotubo di carbonio è considerare un certo numero di piani di grafite arrotolati su sé stessi a formare una serie di cilindri coassiali perfettamente chiusi. I nanotubi formati da un unico foglio di grafite

arrotolato (tubi "grafenici" o a parete singola, SWNT, Fig.2) sono fundamentalmente diversi da quelli formati da più fogli di grafite (tubi "grafitici" o a parete multipla, MWNT, Fig.3), sia per le caratteristiche che per la procedura di fabbricazione.

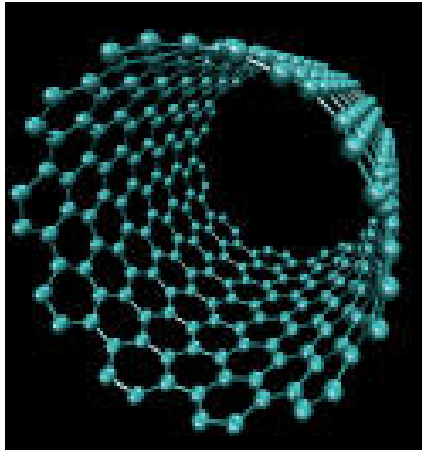


Fig. 2.- *SWNT*

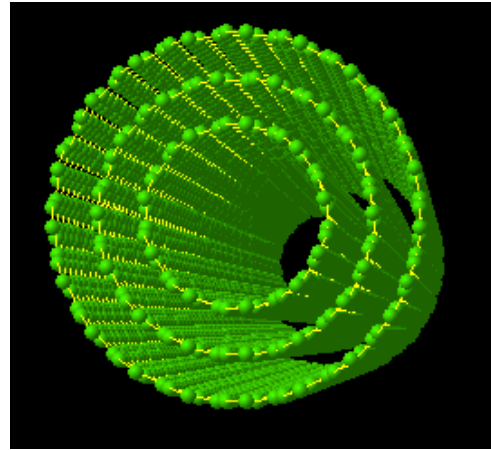


Fig. 3.- *MWNT*

Tipicamente, la spaziatura radiale tra due cilindri concentrici è di 3,4 Å, solo un 3-5% maggiore della spaziatura interplanare della grafite. Il diametro dei tubi grafitici varia da qualche nanometro a qualche decina di nanometri; la lunghezza può raggiungere anche i 100 µm. I tubi grafenici hanno lunghezze simili, ma la dispersione dei valori del diametro dell'unico cilindro che li costituisce è molto contenuta (10-20 Å) [50]. Il rapporto lunghezza-diametro dei nanotubi è di 10^2 - 10^4 .

La maggior parte dei nanotubi appaiono chiusi alle estremità [51]. Nel caso di nanotubi a parete singola (SWNTs, *Single Wall Nanotubes*) la chiusura è realizzata da elementi di tipo emifullerenico cioè semisfere composte da anelli pentagonali ed esagonali disposti regolarmente, mentre nel caso dei nanotubi a parete multipla (MWNTs, *Multi Wall Nanotubes*) la chiusura è geometricamente più complessa pur rimanendo altamente simmetrica e regolare.

I nanotubi possono trovarsi sotto forma di fasci ("*ropes*"), a loro volta formati da gomitoli ("*bundles*") di nanotubi grafenici, disposti in un reticolo triangolare con costante reticolare dell'ordine di 17-20 Å e distanza intertubulare di circa 3 Å, come risulta da analisi con XRD [52].

Proprietà ed applicazioni

Sotto molti punti di vista i nanotubi di carbonio a parete singola possono essere considerati una versione su scala nanometrica delle fibre di carbonio, tuttavia mostrano

caratteristiche inusuali. Molte proprietà attribuite ai nanotubi hanno giustificato previsioni di applicazione in nanotecnologie e in molti altri campi di ricerca. Sono materiali di bassa densità con eccezionali proprietà elastiche che li rendono durissimi, ma anche capaci di subire grandi deformazioni senza rompersi. La loro proprietà di condurre cariche elettriche sono altrettanto eccezionali e li candidano come componenti di una nuova classe di dispositivi elettronici nanometrici. Inoltre, essendo strutture cave, possono essere impiegati per il trasporto di liquidi o gas e per l'immagazzinamento dell'energia. Il loro interesse si estende anche al campo della ricerca di base, perché sono modelli ideali per strutture monodimensionali.

Proprietà chimiche ed elettrochimiche

I CNTs hanno un'elevata inerzia chimica, resistono agli agenti ossidanti ed agli acidi, e mantengono l'integrità strutturale dopo cicli di intercalazione e deintercalazione.

È possibile inoltre, nei sistemi di CNTs, l'accumulo di vari gas (H_2 , O_2 , N_2 , etc.) e addirittura di fullereni in fase vapore. Questa proprietà è importante per la produzione di accumulatori di energia basati sull'immagazzinaggio dell'idrogeno [53], si stanno, infatti, studiando sistemi a base di nanotubi per l'accumulo di idrogeno da utilizzare per alimentare celle a combustibile.

La capacità dei CNTs di adsorbire in maniera reversibile i vari gas può essere sfruttata per la messa a punto di sensori.

Altre caratteristiche come la piccola dimensione, ma la grande area superficiale e la capacità di favorire il trasferimento elettronico, identificano i CNTs in buoni materiali elettrochimici.

Queste proprietà suggeriscono che i CNTs, se fossero usati come elettrodi, potrebbero essere capaci di mediare il trasferimento elettronico tra la specie elettroattiva in soluzione, "riconoscendo" tramite reazioni redox la presenza di alcune molecole (Fig. 4). Si potrebbero quindi usare come sensori elettrochimici [54].

Gli elettrodi di CNTs hanno una buona conducibilità elettrica, un'alta stabilità chimica e una bassa resistenza, sono quindi di fondamentale importanza nelle applicazioni elettrochimiche ad esempio come anodi nelle batterie al litio [55].

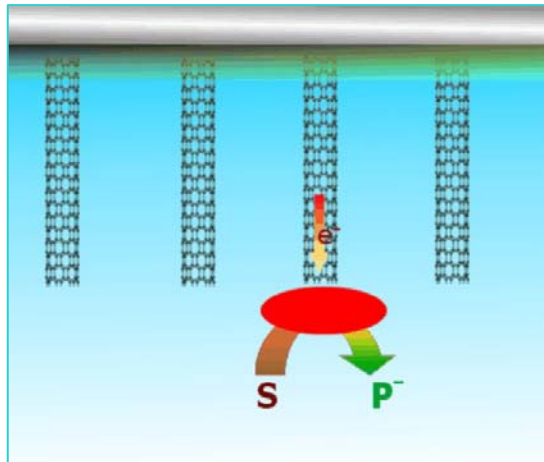


Fig. 4. - *Trasferimento elettronico a carico di una specie in soluzione*

Le prestazioni elettroniche dei nanotubi di carbonio, come la conducibilità, sono superiori a strutture di carbonio convenzionali e questo particolare comportamento dei nanotubi è da attribuire alla presenza di difetti nel loro reticolo cristallino, che porta ad una densità elettronica locale più alta [56]. D'altra parte la presenza di difetti causa l'aumento della loro capacità ad accumulare carica e perciò il possibile interesse dei CNTs come condensatori. Un aumento della corrente capacitiva può essere realizzato aumentando l'area superficiale dell'elettrodo e per effetti pseudofaradici ad esempio aggiungendo un polimero conduttore [57].

La facilità dei nanotubi di carbonio a promuovere un trasferimento di carica gli permette anche una certa attività catalitica nelle reazioni elettrochimiche di ossidazione di alcune biomolecole come la dopamina e l'acido ascorbico. L'attività catalitica dei CNTs può essere migliorata con la funzionalizzazione del nanotubo di carbonio, infatti una modifica della superficie porta ad un miglioramento della reattività del materiale [58].

Da diversi studi è risultato che i nanotubi di carbonio potrebbero essere eccellenti rimpiazzati per elettrodi convenzionali basati su carbone nelle celle a combustibile ad elettrolita polimerico. Infatti l'efficienza di una PEFC è determinata dalla velocità del trasferimento di elettroni agli elettrodi di carbone e questo dipende da vari fattori, tra cui la struttura e la morfologia del materiale di carbonio usato negli elettrodi. Recentemente si sono confrontati elettrodi basati su nanotubi con quelli convenzionali di carbone, i risultati hanno confermato che le cinetiche di trasferimento di elettroni hanno luogo più velocemente sui nanotubi, seguendo un comportamento ideale di tipo Nernstiano [59].

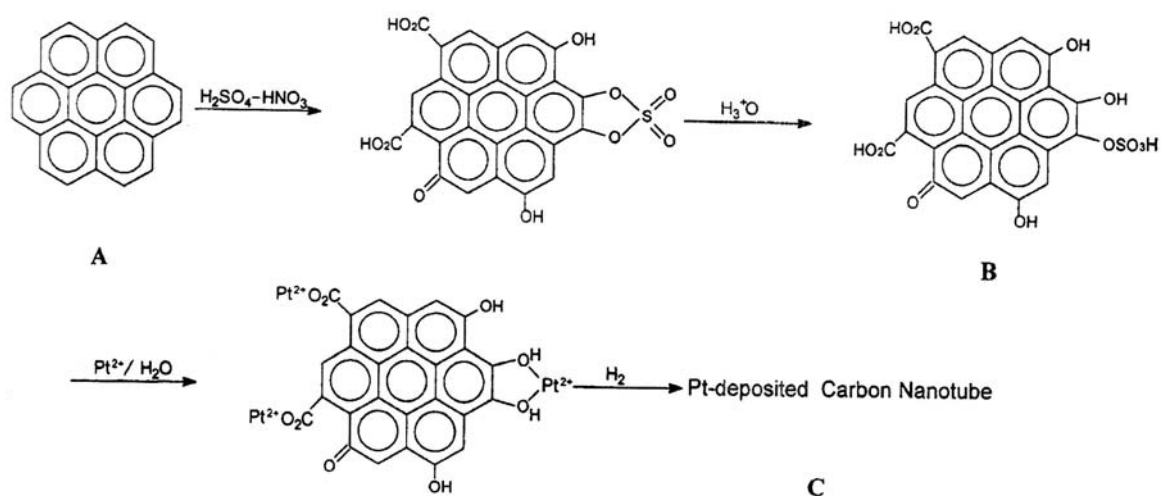
Oltre ad una migliore dispersione delle particelle catalizzatore, l'alta attività elettrocatalitica per la reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) e anche nella reazione di ossidazione del metanolo (MOR), fondamentali nelle celle a combustibile, può essere attribuita alla struttura unica dei nanotubi e alle loro proprietà elettriche.

Purificazione e funzionalizzazione

La purificazione è il trattamento post-sintesi più importante e spesso necessario, dato che in tutti i metodi di sintesi i nanotubi di carbonio sono stati trovati insieme con altri materiali come carbonio amorfo, nanoparticelle e residui di eventuali catalizzatori. La purificazione si riferisce all'isolamento dei nanotubi di carbonio da queste impurezze. La purificazione di nanotubi viene ottenuta per riscaldamento in aria e/o per ossidazione in soluzione.

Questi trattamenti oltre a favorire l'eliminazione di carbone amorfo e catalizzatore che è possibile trovare sul materiale *as prepared* portano alla funzionalizzazione dei nanotubi con gruppi idrofili.

In letteratura è presente una vasta panoramica di trattamenti chimici a cui possono essere sottoposti i nanotubi. Ad esempio, come è illustrato nello Schema I, sui nanotubi di carbonio in riflusso con una miscela di $H_2SO_4-HNO_3$ gli strati grafittici superficiali reagiscono con gli ossidanti e producono diversi gruppi funzionali come gruppi carbossilici, carbonilici e fenoli. Inoltre, specie ciclosolfonate potrebbero formarsi come intermedi trasformandosi in gruppi solforici per idrolisi in soluzioni acide.



Schema I. *Reazioni di funzionalizzazione sui nanotubi di carbonio*

In molti casi è stato evidenziato che un preliminare trattamento dei nanotubi migliora la loro reattività ed apre la strada a successive modifiche superficiali come la deposizione di metalli. Ad esempio l'introduzione del Pt^{2+} è aiutata dall'interazione con i gruppi funzionali superficiali attraverso una reazione di scambio ionico, il Pt introdotto può successivamente servire da precursore nella successiva nucleazione. In questo modo si otterrà una deposizione di nanoparticelle di platino ben distribuite sulla superficie dei CNTs modificati [60].

CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA E STRUTTURALE

La microscopia elettronica a scansione (SEM) si presenta come una tecnica di analisi preliminare di un campione solido. È una tecnica morfologica che permette di osservare dettagli di un materiale nella scala spaziale dei micron, e submicron con elevata risoluzione ottica permettendo, così, di determinare la densità e la distribuzione di un deposito, nonché la sua organizzazione strutturale. Il principio di funzionamento è basato essenzialmente sulla riflessione di un fascio di elettroni, che trasporta tutta l'informazione morfologica in seguito all'interazione con la superficie del campione.

È però la spettroscopia Raman uno dei metodi più versatili per l'analisi dei materiali. Essa può essere usata per misure qualitative e quantitative sia di materiali inorganici che organici ed è impiegata con successo per risolvere problemi analitici complessi, come ad esempio la determinazione di strutture chimiche

Spettroscopia raman

Gli spettri Raman sono ottenuti irradiando il campione con una sorgente laser di radiazione monocromatica visibile o infrarossa e registrando la radiazione diffusa ad un certo angolo con un opportuno spettrometro.

La quantità di radiazione elettromagnetica diffusa, è solo una piccola frazione di quella incidente ed è composta essenzialmente da radiazione avente lunghezza d'onda esattamente uguale a quella della sorgente di eccitazione (Rayleigh scattering). Nella radiazione diffusa sono presenti, però, anche alcune componenti a frequenza minore e maggiore di quella incidente la cui produzione è dovuta all'effetto Raman: le radiazioni elettromagnetiche aventi numeri d'onda inferiori a quello della radiazione incidente sono dette radiazioni Stokes, radiazioni aventi numeri d'onda maggiori sono invece dette di anti-Stokes.

Il diagramma dei livelli energetici (Fig. 6) dà un quadro qualitativo dell'origine della diffusione Raman.

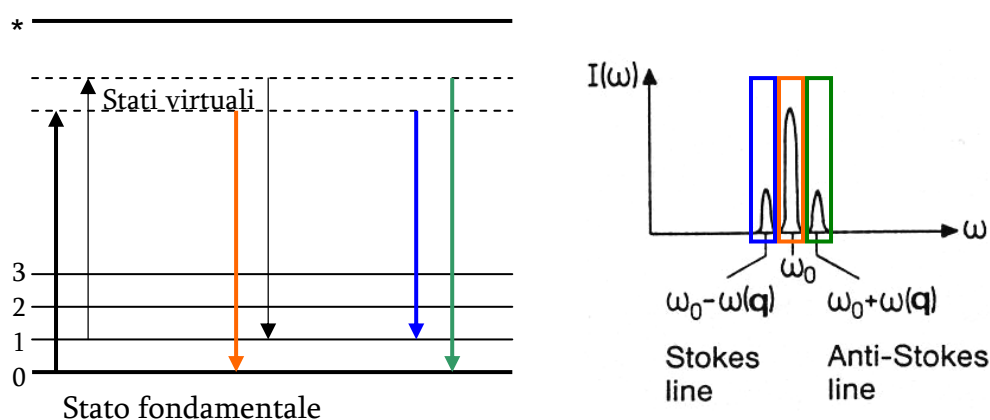


Fig.6. - *Diagramma dei livelli energetici*

È importante osservare che il processo di eccitazione non è quantizzato e pertanto, poiché esso dipende dalla frequenza della radiazione emessa dalla sorgente, l'energia della molecola può assumere uno qualunque degli infiniti stati (stati virtuali) tra lo stato fondamentale e il primo stato elettronico eccitato (*). L'eccitazione può avvenire anche a partire dal primo stato vibrazionale eccitato, anche se ciò è poco probabile perché a temperatura ambiente questo stato è poco popolato (freccia sottile). Le frecce centrali indicano le variazioni che producono la diffusione di Rayleigh (elastica). Le variazioni di energia che danno luogo alle emissioni Stokes ed anti-Stokes sono mostrate sulla destra e differiscono dalle frequenze delle radiazioni di Rayleigh della quantità $\pm \Delta E$, che è l'energia del primo livello vibrazionale dello stato fondamentale. Si può osservare che se il legame fosse attivo nell'infrarosso (variazione di momento di dipolo), l'energia del suo assorbimento sarebbe proprio ΔE ; lo spostamento di frequenza Raman e la frequenza della banda di assorbimento infrarosso sono quindi identiche.

Bisogna sottolineare che il rapporto tra le intensità delle righe anti-Stokes e Stokes aumenta con l'aumentare della temperatura, a causa del fatto che una frazione maggiore di molecole si troverà nel primo stato vibrazionale eccitato.

Il modello più semplice per descrivere l'effetto Raman è quello ondulatorio [61]: assumiamo che un fascio di radiazioni con frequenza ν_{ex} incida su un campione. Il campo

elettrico E della radiazione può essere descritto dall'equazione:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_{\text{ext}}t)$$

dove E_0 è l'ampiezza dell'onda. Quando il campo elettrico della radiazione interagisce con la nuvola elettronica di un legame del campione, nel legame viene indotto un momento dipolare m dato da:

$$m = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_{\text{ext}}t)$$

dove α è una costante di proporzionalità, chiamata polarizzabilità del legame.

Affinché vi sia effetto Raman, la polarizzabilità del legame deve variare in funzione della distanza tra i nuclei, in accordo con l'equazione:

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{\text{eq}}) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right)$$

dove α_0 è la polarizzabilità del legame alla distanza internucleare di equilibrio r_{eq} e r è la separazione internucleare istantanea.

La diffusione comporta solo una distorsione momentanea degli elettroni pertinenti ad un legame della molecola, seguita dalla riemissione della radiazione appena il legame torna al suo stato elettronico fondamentale; in tale forma distorta la molecola è solo temporaneamente polarizzata e si instaura un dipolo indotto istantaneo che si annulla dopo il rilassamento e la riemissione.

Lo schema generale di uno spettrometro Raman è riportato in Fig. 7, l'apparato è formato da:

- una sorgente ottica di radiazioni monocromatiche coerenti, dall'ultravioletto al vicino infrarosso, solitamente consistente in un laser in continuo o pulsato;
- un sistema di ottiche per la raccolta della radiazione emessa dal materiale sottoposto all'eccitazione;
- un sistema ottico dispersivo per la separazione delle varie componenti della luce diffusa prodotta dal campione;
- un filtro monocromatore o un filtro olografico *notch* per eliminare lo scattering elastico (picco laser)
- una strumentazione per l'elaborazione e la raccolta dei dati ottenuti (CCD e elaboratore)

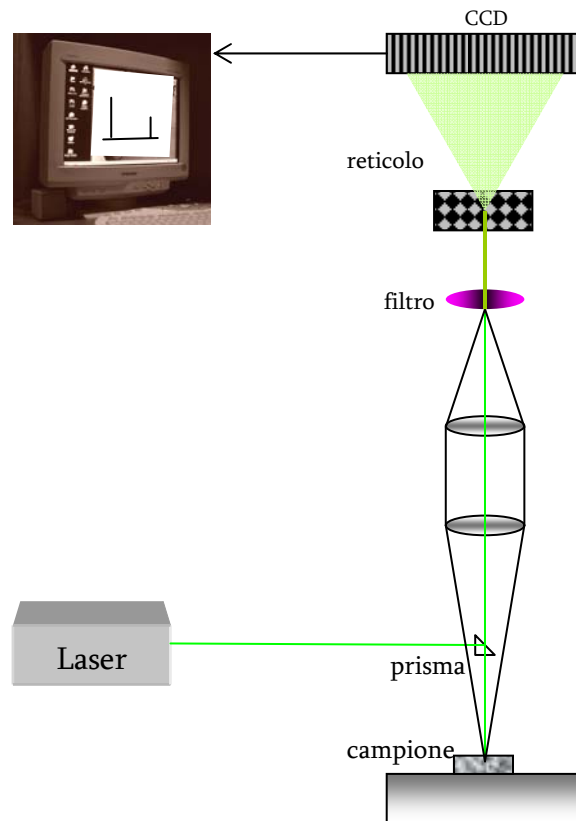


Fig. 7. - *Schema dello spettrometro Raman*

Dal punto di vista teorico si può dimostrare che la forma dei picchi Raman spettrali è ben descritta da una funzione “Lorentziana” (Fig. 8), la cui espressione è la seguente:

$$\text{Lor}(x) = \frac{A}{1 + \left(\frac{x - P}{W}\right)^2}$$

dove A è l’ampiezza, P è la posizione, e W è la larghezza del picco. Alcuni utili parametri sono:

- Area = $\pi A W$
- Larghezza a mezza altezza (FWHM) = $2 W$

I dati spettrali possono essere analizzati effettuando un fitting che consente di ricondurre lo spettro ad una somma di Lorentziane e di una “funzione di fondo” (*background*). Il risultato ottenuto è interpretato analizzando i parametri delle Lorentziane dimensionate durante la deconvoluzione [62]. Di ciascun picco Raman si analizza l’area, che è legata all’intensità del modo e la sua dispersione FWHM, che può essere connessa al grado di disordine del sistema

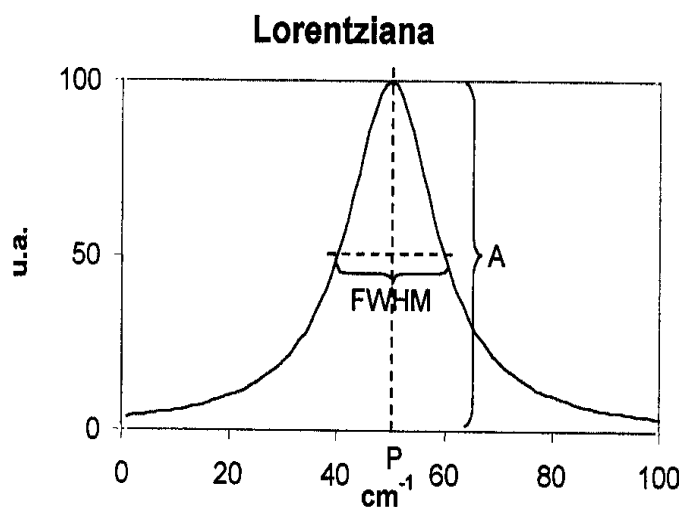


Fig. 8. - *Funzione lorentziana del picco Raman spettrale*

PARTE SPERIMENTALE

In questo lavoro il materiale ha subito un trattamento di purificazione già proposto in letteratura [63]: trattamento con HNO_3 3M.

Si preparano 200 ml di soluzione acquosa di HNO_3 3M per diluizione del reattivo corrispondente al 65%_p ($d=1,400\pm 0,010\text{g/ml}$ RPE Carlo Erba, Milano). Vi si introducono 200 mg di nanotubi Aldrich e si immerge il tutto in un bagno ad ultrasuoni per 15 minuti, in maniera da rendere omogenea la soluzione, e successivamente su una piastra riscaldante per tre ore senza portare ad ebollizione. Dunque si procede con successivi lavaggi del campione, mediante acqua distillata, finì ad arrivare a $\text{pH}\approx 7$; i nanotubi rimangono come corpo di fondo, quindi si elimina la soluzione soprannatante per decantazione e si trasferisce il precipitato in stufa termostata a $37\pm 1^\circ$ fino a completa eliminazione dell'acqua di idratazione.

I Nanotubi di Carbonio non sottoposti ad alcun trattamento preliminare e dopo il trattamento in HNO_3 3M sono stati esaminati al SEM. L'analisi morfologica dei campioni è stata effettuata utilizzando il microscopio dei laboratori di MAT (ENEA-Casaccia).

Si è anche proceduto con una caratterizzazione strutturale mediante analisi Raman, effettuata nei laboratori MAT dell'ENEA-Casaccia ed utilizzando uno spettrometro Raman assemblato con componenti Jobin-Yvon.

Lo spettrometro è dotato di un monocromatore singolo (reticolo a 1200), preceduto da

un filtro olografico altamente selettivo (*notch*), e da un sensore CCD (*charge coupling device*), raffreddato ad azoto liquido. La sorgente utilizzata è un laser a Nd:YAG duplicato raffreddato ad aria, con la possibilità di regolare la potenza in uscita, con un basso rumore ottico e con un'elevata stabilità dimensionale del fascio. Per lo studio dei campioni a base di carbonio è stata utilizzata la lunghezza d'onda di 532 nm.

La focalizzazione avviene attraverso una lente antiriflesso e per la raccolta del segnale si utilizzano una coppia di lenti acromatiche, in modo da rendere minime le aberrazioni sullo spot risultante. La potenza sul campione è 10 mW, e la risoluzione spettrale è pari a 3 cm^{-1} . Infine la dimensione dello spot sui campioni è di circa 1 mm^2 . La zona spettrale esaminata è stata quella tra $800\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$.

Per l'elaborazione ed interpretazione degli spettri, si è utilizzato il programma ORIGIN (versione 6.0) della Microcal Software, Inc.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Le immagini dei campioni sono riportate nelle figure 5a e 5b, come si può osservare in entrambe le immagini sono presenti le strutture tubolari caratteristiche dei nanotubi di carbonio.

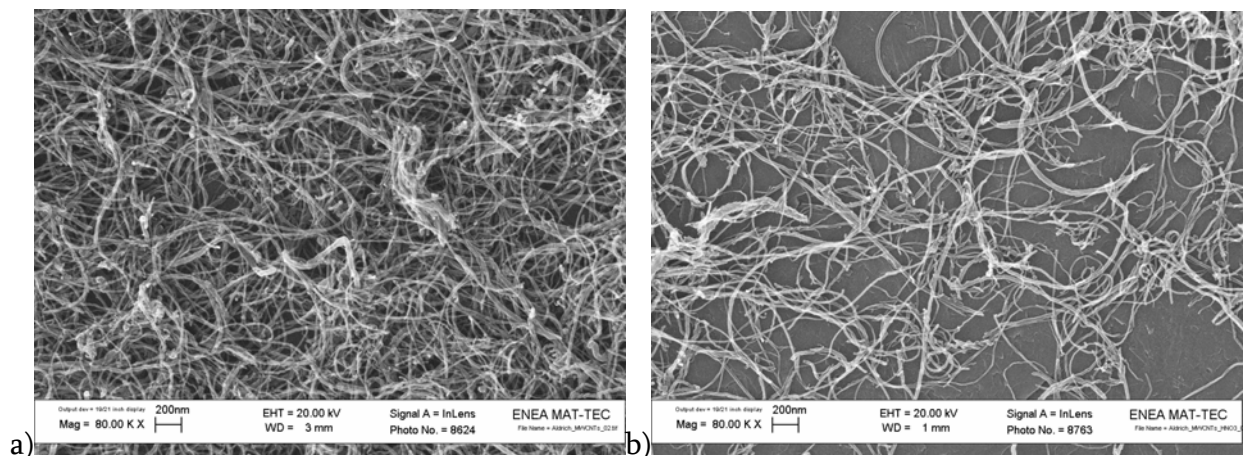


Fig.5. Immagine FEG-SEM dei Nanotubi a parete multipla: a) *as-prepared*; b) *purificati con HNO₃ 4M*

Per i nanotubi *as-prepared* tali strutture filamentose si presentano aggregate tra di loro, con formazione di grovigli e matasse contenenti alcune particelle di materiale amorfo. È evidente dalle foto che il trattamento in acido nitrico scioglie gli aggregati di nanotubi

facilitando la dispersione di quest'ultimi in alcool e la successiva deposizione sul portacampioni. Viene inoltre eliminata completamente la presenza di carbone amorfo.

Sono riportati altri due immagini SEM ottenute (Fig. 6) da un lotto di nanotubi di carbonio a parete multipla differente dal precedente. Si nota, nel campione *as-prepared*, la presenza di agglomerati di carbone incastrati tra i nanotubi; a seguito del trattamento di purificazione la presenza di carbone amorfo viene eliminata.

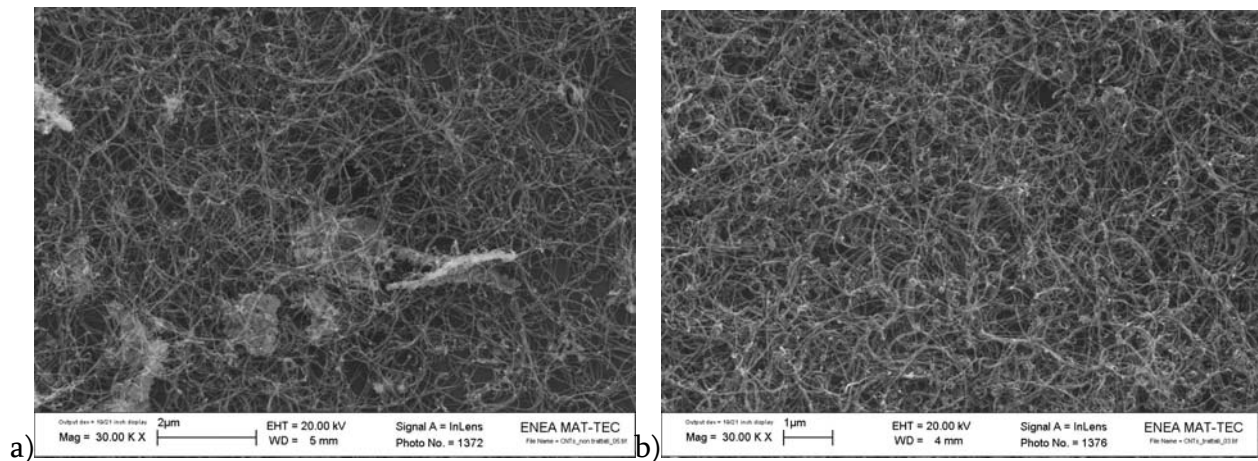


Fig.6. - Immagine FEG-SEM dei Nanotubi a parete multipla: a) *as-prepared*; b) *purificati con HNO₃ 4M*

Spettroscopia Raman di Nanotubi di Carbonio

Ogni struttura carboniosa possiede uno spettro Raman caratteristico nel quale si possono osservare non solo i modi vibrazionali intrinseci, ma anche gli effetti delle varie perturbazioni, quali i difetti, i drogaggi, le variazioni di temperatura e di pressione. Gli spettri presentano in posizione ben precise dei “picchi” che rappresentano una vera e propria firma di riconoscimento.

La spettroscopia Raman è il più importante strumento per identificare le forme grafittiche non planari e per la caratterizzazione di nanotubi di carbonio a parete multipla e a parete singola. A tutt'oggi le regioni spettrali utilizzate per studiare in dettaglio la configurazione dei nanotubi a parete multipla ed a parete singola sono rispettivamente nell'intervallo tra 140-250 cm^{-1} e 1300-1700 cm^{-1} . Nella regione spettrale tra 140-250 cm^{-1} i segnali Raman sono prodotti dai *Radial Breathing Modes* caratteristici di SWNTs, gli atomi di carbonio dei nanotubi, in questi modi vibrazionali, si muovono tutti in fase lungo la direzione normale all'asse del tubo.

Tra 1320 e 1400 cm^{-1} si osserva una banda intensa chiamata Banda D (*disorder*) dovuta

alla presenza di difetti presenti sulla struttura molcolare, intorno ai 1580 cm^{-1} è presente una banda che corrisponde al modo tangenziale della grafite e legata al segnale dovuto agli atomi di carbonio ibridizzati sp^2 , la Banda G. Nei nanotubi di carbonio a singola parete la banda G è spostata verso numeri d'onda maggiori e presenta un doppietto i cui picchi sono centrati a 1567 e 1593 cm^{-1} . Questi sono rispettivamente associati ai modi ω_{G^-} e ω_{G^+} : il primo è relativo alla componente della vibrazione lungo la direzione circonferenziale del nanotubo, il secondo è relativo alla componente associata alla vibrazione nella direzione dell'asse del nanotubo [64].

Nel mio lavoro, per valutare gli effetti del trattamento subito dai nanotubi, è stata analizzata la regione dei modi tangenziali, in quanto è soprattutto in questa zona, che si verificano le alterazioni maggiori sulle pareti dei tubi a seguito della funzionalizzazione.

Gli spettri Raman (Fig. 7,8) dei nanotubi di carbonio a parete multipla utilizzati sono composti di due picchi caratteristici a ca. 1345 cm^{-1} (banda D) e a ca. 1593 cm^{-1} (banda G). Quest'ultima in entrambi gli spettri dei campioni, rispetto alla consueta posizione a 1580 cm^{-1} , presenta un *upshift* di 13 cm^{-1} dovuto probabilmente alla presenza di H_2SO_4 intercalato nella grafite [65] in seguito ad un precedente trattamento di purificazione.

I risultati dell'analisi degli spettri Raman ottenuta analizzando i picchi con una funzione Lorentziana mostra che il rapporto A_G/A_D prima e dopo la purificazione aumenta leggermente ad indicare che il contenuto di carbone amorfo è diminuito[66].

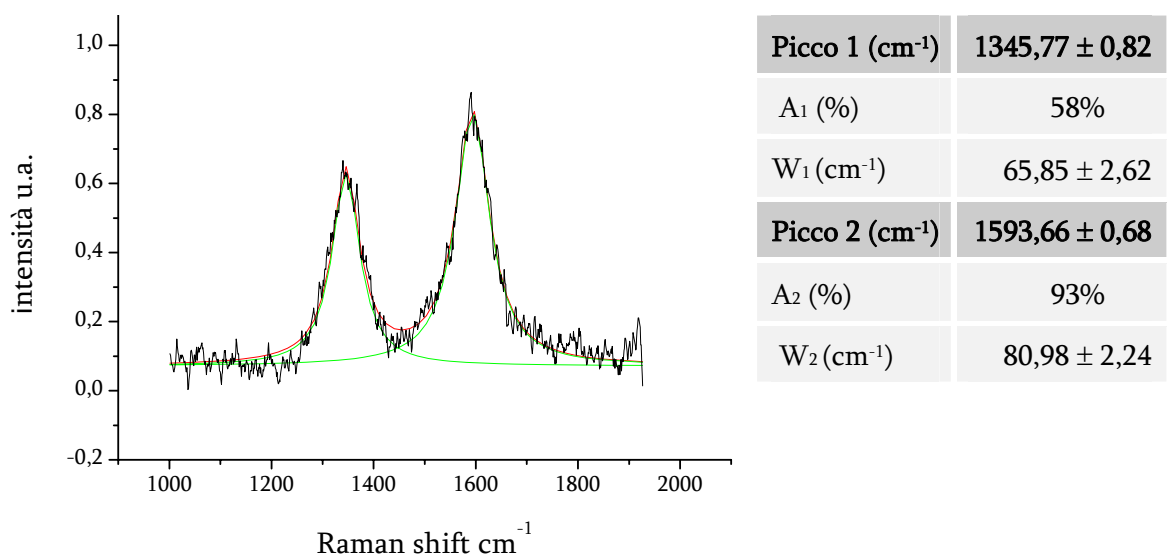


Fig.7. - Spettri Raman dei nanotubi di carbonio as prepared

È noto in letteratura che la reazione dei nanotubi di carbonio con acido nitrico oltre a

rimuovere il carbone amorfo residuo dal processo di sintesi, produce un discreto danneggiamento della struttura dei nanotubi introducendo gruppi -OH sui punti difettivi presenti alle estremità o sulle pareti del nanotubo. Lo spettro Raman dei nanotubi trattati mostra infatti un aumento considerevole della banda D ad indicare un'estesa difettività del sistema dovuta alla funzionalizzazione.

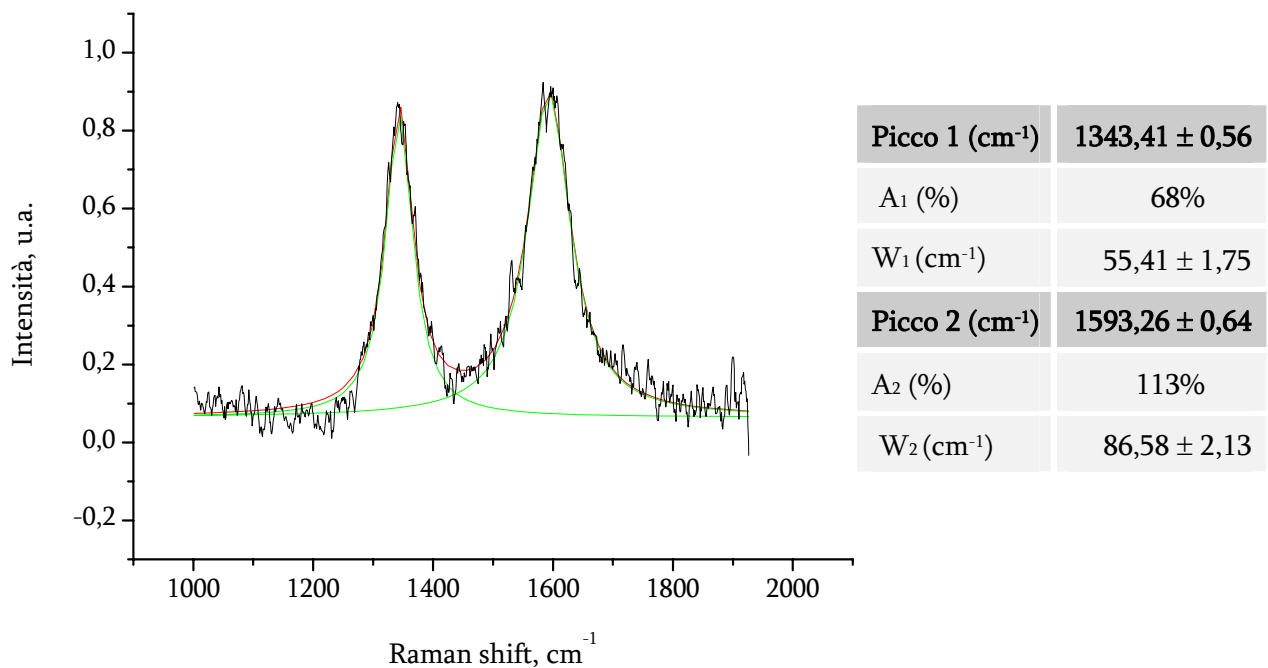
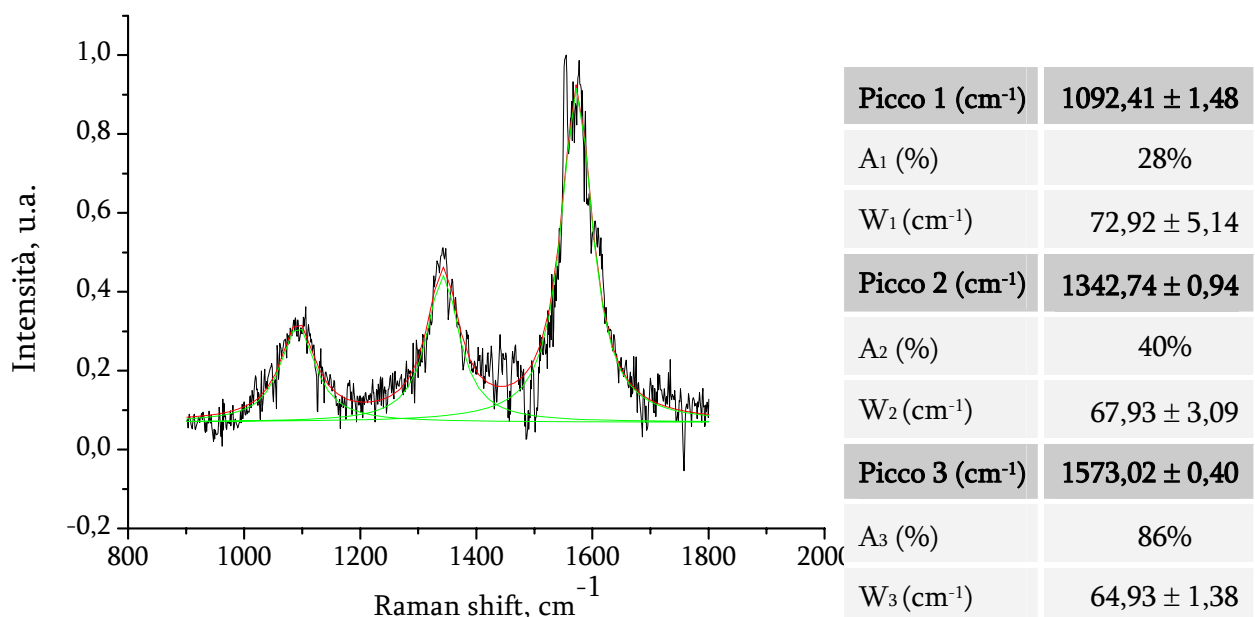


Fig.8. - *Spettri Raman dei nanotubi di carbonio trattati in acido nitrico*

Sono riportati gli spettri ottenuti dal secondo lotto di nanotubi di carbonio a parete multipla (Figg. 9,10).



Fi g.9. - *Spettri Raman del secondo campione di nanotubi di carbonio as prepared*

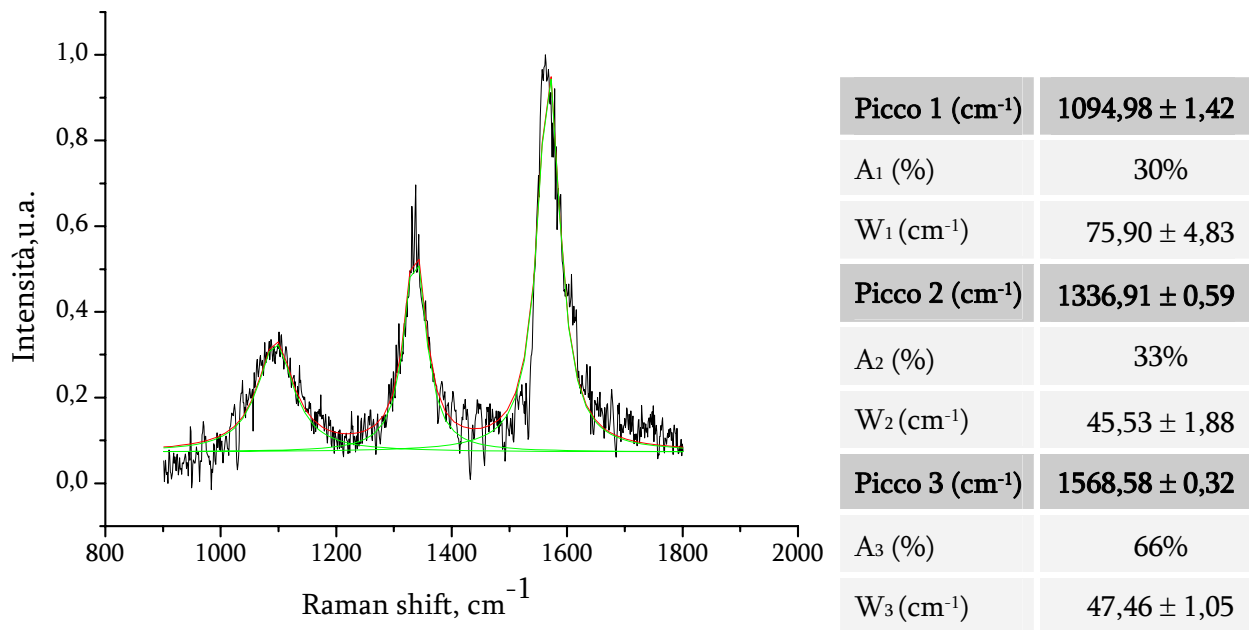


Fig.10. - *Spettri Raman dei secondo campione di nanotubi di carbonio trattati in acido nitrico*

Ritroviamo le stesse osservazioni che abbiamo potuto fare in precedenza per quanto riguarda la banda D associata alla presenza dei difetti. Inoltre il campione purificato mostra in generale una qualità dello spettro migliore in cui le bande sono più definite, in particolar modo per la banda G si osserva che la larghezza a mezza altezza (W) risulta essere per il campione purificato uguale a $W_p=68 \text{ cm}^{-1}$ mentre per il campione non purificato $W_u=87 \text{ cm}^{-1}$.

È noto che l'ampiezza a metà altezza nei materiali carboniosi è funzione della dimensione dei cristallini grafittici [67]: più è piccolo questo valore maggiore è il grado di cristallinità. Questo ci ha portato a dire che anche in questo caso il trattamento di purificazione ha permesso la rimozione della maggior parte delle particelle poliedriche e del carbone amorfo.

In ultimo, si osserva in entrambi gli spettri la presenza di una banda a circa 1100 cm^{-1} . L'assegnazione di questa banda a film di carbone amorfo tetraedrico o al diamante nanocristallino è stata per lungo tempo combattuta. Recentemente è stata attribuita con certezza alla presenza di legami con ibridazione sp^3 , poiché la sua intensità cresce con la frazione di legami sp^3 .

La presenza di questa banda negli spettri di materiali carboniosi ad ibridazione sp^2 , come fullereni e nanotubi di carbonio, ha sollevato nuovamente la problematica che riguardava la sua assegnazione. In un lavoro di V. Paillard è però stata spiegata, per i

fullereni, attribuendo la banda alla presenza di legami C-C “eclissati”, formanti degli anelli pentagonali fusi tra loro che vanno così a trovarsi in uno stato di ibridazione sp^3 [68].

La banda a 1100 cm^{-1} in uno spettro Raman di nanotubi di carbonio a parete multipla può essere dovuta alla possibilità di ritrovare nella struttura molecolare anelli pentagonali localizzati nelle zone più difettate della molecola come, ad esempio, alle estremità di un tubo chiuso (Fig.11). Quando invece si tratta di un sistema con estremità aperte è possibile avere atomi di carbonio ibridizzati sp^3 per la presenza di *dangling bond* all'estremità del tubo

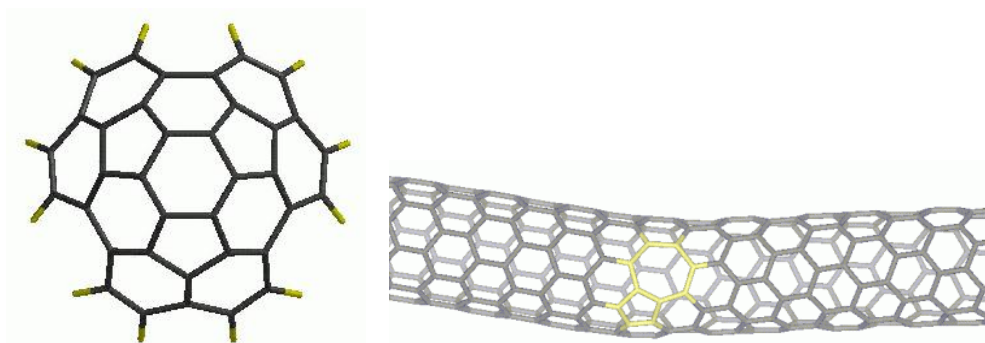


Fig.11. - *Anelli pentagonali all'interno della struttura molecolare di un nanotubo di carbonio*

ELETTROCATALIZZATORI DI Pt

PARTE SPERIMENTALE

Nell'ambito dello studio da me svolto per lo sviluppo e caratterizzazione di catalizzatori anodici e catodici alternativi da impiegare nelle celle a combustibile ad elettrolita polimerico ed a metanolo diretto, sono stati preparati, mediante elettrodeposizione, catalizzatori nanostrutturati di platino su diversi substrati carboniosi.

Sono stati definiti i parametri elettrici per la deposizione in condizioni galvanostatiche, è stata messa a punto una metodologia di indagine elettrochimica per la caratterizzazione e la valutazione delle prestazioni di elettrocatalizzatori di platino nanostrutturati, in combinazione con una caratterizzazione morfologica attraverso microscopia elettronica a scansione ad alta risoluzione basata sulla tecnologia *field emission gun*.

Nella prima parte della tesi il lavoro ha interessato lo studio della metodologia di preparazione del catalizzatore di platino sul substrato carbonioso prescelto mediante elettrodeposizione, utilizzando due differenti tecniche: galvanostatica a singolo impulso e galvanostatica ad impulsi multipli.

L'area elettrochimicamente attiva (ERS) degli elettrocatalizzatori è stata determinata mediante voltammetria ciclica (CV), attraverso la misura della carica associata all'adsorbimento/desorbimento di idrogeno.

Le proprietà elettrocatalitiche dei depositi di platino sono state analizzate attraverso lo studio della reazione di ossidazione del metanolo (MOR) ed i risultati ottenuti sono stati confrontati con le prestazioni di catalizzatori commerciali (E-TEK) preparati con metodi tradizionali di riduzione chimica.

L'analisi dei risultati ha permesso di definire le condizioni ottimali di preparazione degli elettrocatalizzatori, in base alle loro prestazioni elettrocatalitiche, utilizzate nella seconda parte del lavoro per la realizzazione di veri e propri elettrodi utilizzati nelle PEFC.

MATERIALI E APPARECCHIATURE

I substrati carboniosi utilizzati sono stati carbone Vulcan XC 72R (CP) (area specifica $191 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e nanotubi di carbonio a parete multipla (CNT) ($50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (Fig. 1a e 1b).

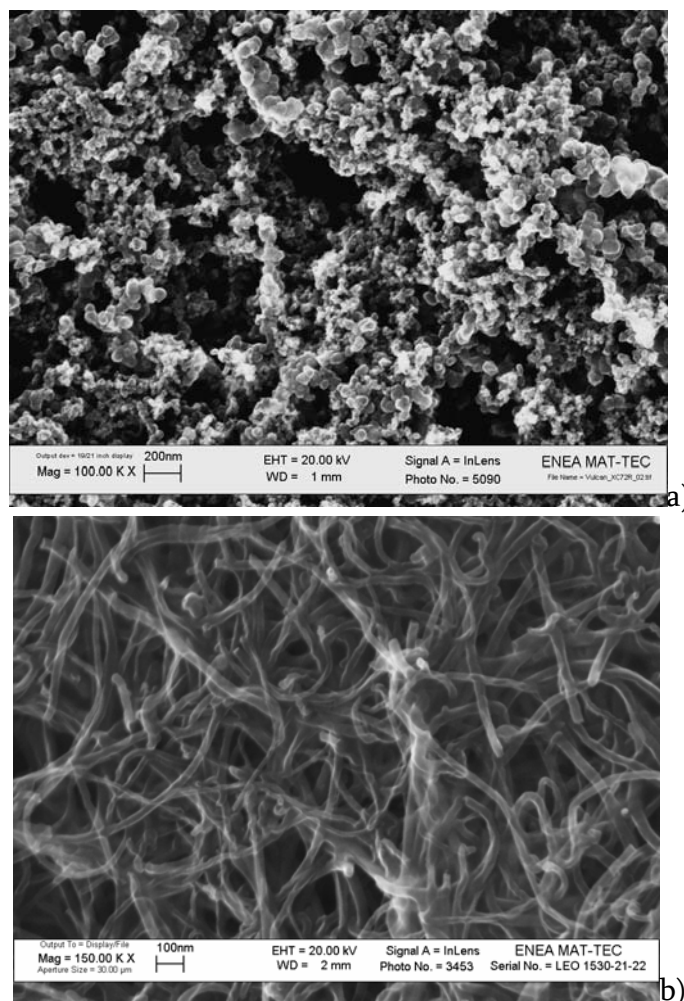


Fig.1. - Immagine SEM dei supporti carboniosi utilizzati: a) Carbone Vulcan XC72R b) Nanotubi di Carbonio

Per le misure elettrochimiche (elettrodeposizione del platino e sua caratterizzazione) è stata utilizzata una cella elettrochimica termostata in vetro con configurazione a tre elettrodi (Fig.3): un contro elettrodo costituito da un elettrodo di platino, un elettrodo Ag/AgCl (SSC) il cui potenziale a 30 °C è di 0,219 V vs. NHE come elettrodo di riferimento e un elettrodo di lavoro.

L'elettrodo di lavoro era un elettrodo a disco rotante (RDE) in *glassy carbon* (GC), con superficie geometrica 0,125 cm², su cui viene depositato un inchiostro a base di materiale carbomioso. Il disco di GC è inserito all'estremità di un tubo di Teflon contenente un cilindro di acciaio cavo e filettato all'interno (Fig.2). Il lato superiore di tale cilindro era avvitato all'albero di un motore ,che ne consentiva un'eventuale rotazione ed allo stesso tempo funzionava come portacorrente, collegato alla strumentazione di misura.

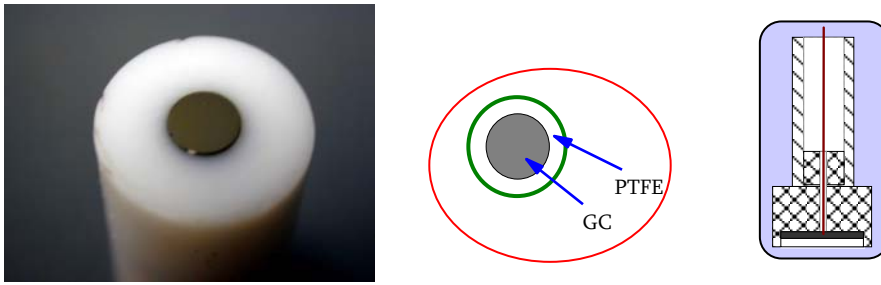


Fig.2. - *Elettrodo a disco rotante (RDE) in glassy carbon(GC).*

La superficie del GC è stato pulita con pasta di allumina da 0,05 μm , in sospensione acquosa, mediante una lappatrice, trattata con acqua regia ($\text{HCl}/\text{HNO}_3=3/1$ v/v) bollente per 3 minuti, lavata con alcool etilico 95%_v e trattata in ultrasuoni con acqua deionizzata.

L'inchiostro depositato sul disco di GC contiene 12 mg di CP o CNT in 1,6 ml soluzione di Nafion (5 %p), diluiti 1:10 con etanolo. Per omogeneizzare la sospensione l'inchiostro subisce un trattamento in ultrasuoni per 10 min. Utilizzando una pipetta Pasteur una o due gocce di inchiostro, in modo da ottenere una copertura uniforme del supporto, sono depositate sul dischetto di GC e lasciate asciugare dei solventi.

Le prove di elettrodeposizione e le caratterizzazioni elettrochimiche sono state effettuate utilizzando un potenziostato-galvanostato PAR EG&G mod.273A controllato da un calcolatore utilizzando il programma CORRWARE della Scribner Inc., mentre i flussi dei gas sono stati controllati mediante un regolatore QuantaChrome.

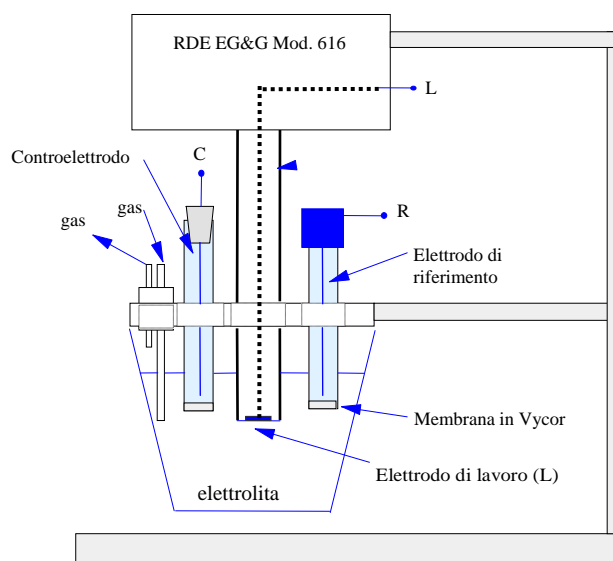


Fig.3. - *Cella elettrochimica con sistema di rotazione dell'elettrodo di lavoro*

ELETTRODEPOSIZIONE

Per l'elettrodeposizione è stata utilizzata una soluzione di H_2SO_4 1 M contenente acido esacloroplatinico H_2PtCl_6 in bassa concentrazione (5 mM) a 30°C . Le elettrodeposizioni sono state effettuate con due tecniche diverse:

- polarizzazione galvanostatica a singolo impulso (GED)
- polarizzazione galvanostatica ad impulsi multipli (PED)

Polarizzazione galvanostatica a singolo impulso (GED)

Il profilo dell'impulso utilizzato è mostrato in Fig.4, in cui t_p indica il tempo totale di polarizzazione e i_p la densità di corrente applicata.

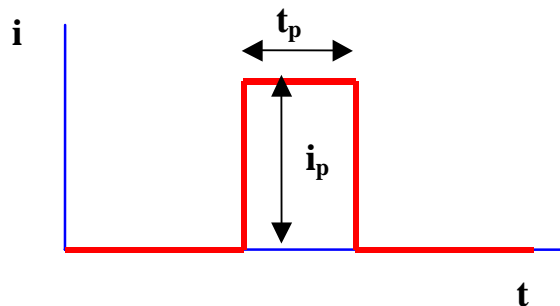


Fig.4. - *Profilo di corrente impiegato per la GED*

Come tempo di polarizzazione (t_p) è stato scelto 300 s, mentre la densità di corrente (i_p) è stata variata da 0,025 a 0,3 mA cm^{-2} . La carica di deposizione è facilmente ricavabile dal prodotto della corrente imposta per il tempo di applicazione ($Q_{ED} = i_p t_p$).

Polarizzazione galvanostatica ad impulso multiplo (PED)

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

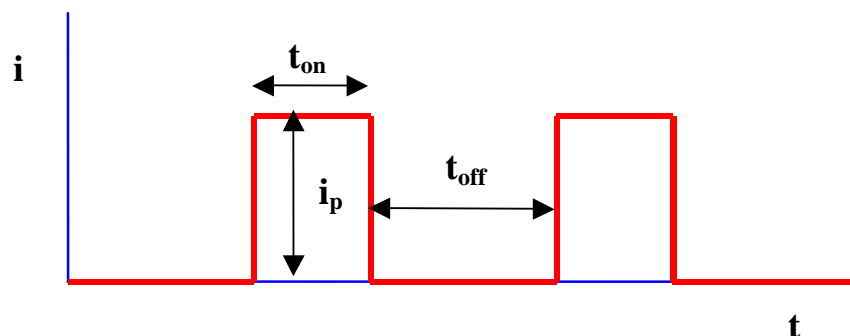


Fig.5. - *Forma d'onda della corrente utilizzata per la PED*

Sono stati applicati 300 impulsi per un tempo totale di 300 s, con $t_{on}=0,5$ s e $t_{off}=1,0$ s con un *duty cycle* del 33% e valori di carica Q_{PED} applicati tra 60 e 480 mC. Quindi la corrente e la carica media applicata possono essere calcolate con le seguenti formule:

$$Q_{m,ED} = i_p \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} t_{ptot}$$

$$i_{m,ED} = i_p \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}}$$

La deposizione elettrochimica di materiali nanostrutturati è possibile se sulla superficie del substrato si crea un numero elevato di nuclei e se la crescita dei cristalliti è fortemente impedita. Il primo requisito può essere ottenuto con l'elettrodeposizione pulsata che impiega un'alta densità di corrente per un tempo di applicazione (t_{on}) breve.

Immediatamente dopo un forte impulso di corrente, l'elettrolita nelle vicinanze dell'elettrodo è impoverito di cationi, ma durante il tempo di stacco della corrente (t_{off}) la concentrazione viene ripristinata. La velocità di deposizione (numero di ad-atomi) è governata da quattro parametri: tempo di applicazione dell'impulso (t_{on}), tempo a corrente zero fra gli impulsi (t_{off}), ampiezza dell'impulso (i_p), corrente media nella deposizione (i_m).

È possibile ridurre la dimensione dei cristalliti con un t_{on} breve in combinazione con un'elevata densità di corrente di picco i_p . La durata del tempo t_{off} gioca un ruolo importante nella deposizione perché in questo tempo si ristabilisce la concentrazione delle specie elettroattive sulla superficie dell'elettrodo. Quindi il t_{off} deve essere sufficientemente lungo da consentire un trasporto di cationi nelle vicinanze dell'elettrodo ma nello stesso tempo abbastanza breve in modo da minimizzare la crescita dei cristalliti.

Quando la corrente media viene mantenuta costante, aumentando il tempo fra gli impulsi aumenta la densità di corrente di picco e così aumenta il valore della sovratensione per il trasferimento di carica; il risultato pratico è la formazione di un maggior numero di nuclei e di cristalliti con dimensioni più piccole [J.C. Puipe, F. Leamen, *Theory and Practice of Pulse Plating*, American Electroplaters and Surface Finishers Society, Orlando, 1986]

CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DEI DEPOSITI

Dopo la deposizione del platino, i campioni sono stati caratterizzati mediante voltammetria ciclica (CV) per poter ricavare informazioni sulla superficie elettrochimicamente attiva (ERS) del deposito e sulla sua azione elettrocatalitica rispetto alle reazioni di adsorbimento e desorbimento dell'idrogeno.

Sono state effettuate delle voltammetrie cicliche in H_2SO_4 1 M a 30°C in flusso di azoto.

CARATTERIZZAZIONE ELETTROCATALITICA DEI DEPOSITI

I campioni preparati con le diverse tecniche di deposizione sono stati caratterizzati da un punto di vista elettrocatalitico tramite lo studio della cinetica della reazione di ossidazione del metanolo (MOR).

L'ossidazione di CH_3OH sugli elettrocatalizzatori Pt/substrato carbonioso è stata studiata mediante voltammetria ciclica in una soluzione contenente H_2SO_4 1 M + CH_3OH 0,5 M a 30°C in flusso di azoto.

STUDIO MORFOLOGICO DEI DEPOSITI

Per avere informazioni dettagliate sulla morfologia anche a livello di nanoparticelle di Pt è stato impiegato un microscopio LEO mod.1530 (Fig.6), caratterizzato dall'aver una sorgente ad emissione di campo ad altissima brillantezza, che consente di raggiungere risoluzioni elevatissime anche con basse tensioni di lavoro ($\approx 1\text{kV}$).



Fig.6. - *Microscopio elettronico a scansione con sorgente ad emissione di campo (FEG-SEM).*

Da uno studio delle immagini FEG-SEM dei depositi di catalizzatore, ottenute a 80kX , utilizzando il programma ImageJ 1.34s (<https://rsb.info.nih.gov/ij/>), è stato possibile

calcolare il carico di Pt (L_{Pt}) e la densità di particelle ($N_p \text{ cm}^{-2}$) presenti sulla superficie dell'elettrodo. Le immagini scelte (80kx) sono quelle che meglio hanno permesso di distinguere, attraverso il programma di analisi dell'immagine, fra loro le particelle.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Analisi e studio dei depositi di Pt su polvere di carbone e su nanotubi di carbonio ottenuti mediante polarizzazione galvanostatica a singolo impulso:

- Analisi delle curve cronopotenziometriche di deposizione

Le curve cronopotenziometriche per la deposizione del platino su polvere di carbone, in H_2SO_4 1 M + H_2PtCl_6 5 mM, per un tempo di elettrolisi di 300 s con cariche comprese tra 60 mC e 720 mC, sono mostrate in Fig.1. Le curve sono riportate come sovratensione $E-E_0$ vs. tempo t , dove E_0 è il potenziale a $t=0$, per comodità di confronto.

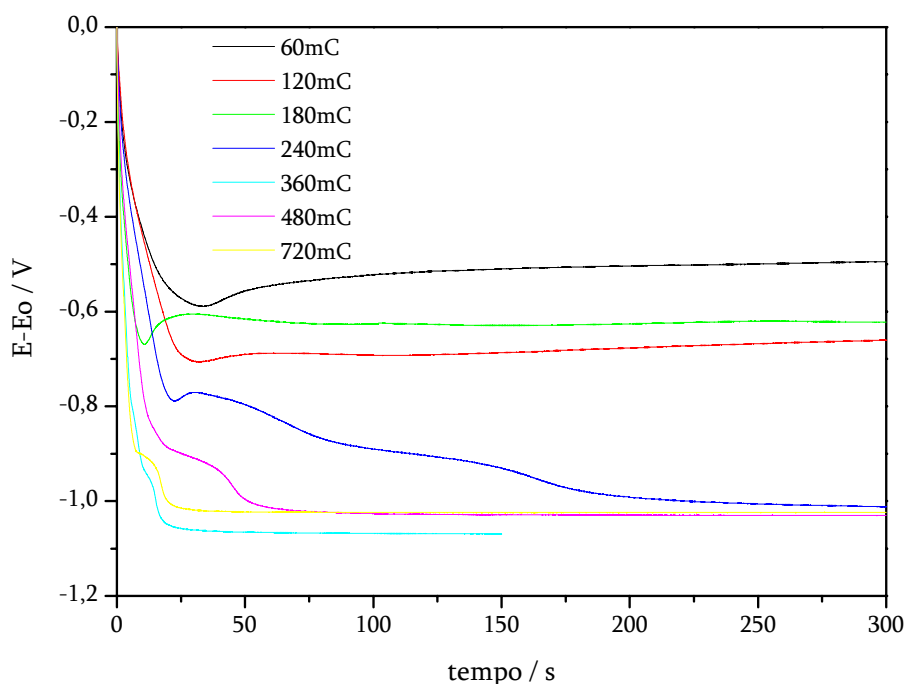


Fig.1. - Curve cronopotenziometriche per la deposizione del platino su polvere di carbone, in H_2SO_4 1 M + H_2PtCl_6 5 mM, per un tempo di elettrolisi di 300 s

Le curve cronopotenziometriche (CP) mostrano andamenti variabili in funzione della corrente di deposizione utilizzata. Fino a $Q_{\text{GED}}=180$ mC il potenziale scende inizialmente e poi risale ad un valore costante. Passando a 240 mC e per valori superiori di Q_{GED} , la curva CP mostra una discesa a valori di potenziale nettamente inferiori con una forma tipica di un processo a più stadi, anche se poco definiti. Alle correnti di elettrolisi più elevate si evidenziano nettamente gli stadi di reazione.

Si possono individuare infatti quattro zone corrispondenti a stadi differenti del processo di elettrocristallizzazione:

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

Aumentando la carica applicata oltre 360 mC il profilo della deposizione non cambia più, ma si osserva una diminuzione dei tempi dei diversi stadi del processo, giungendo al potenziale stazionario più rapidamente.

Le curve cronopotenziometriche per la deposizione del platino su nanotubi di carbonio, in H_2SO_4 1 M + H_2PtCl_6 5 mM, per un tempo di elettrolisi di 300 s con cariche comprese tra 60 mC e 720 mC, sono mostrate in Fig.2.

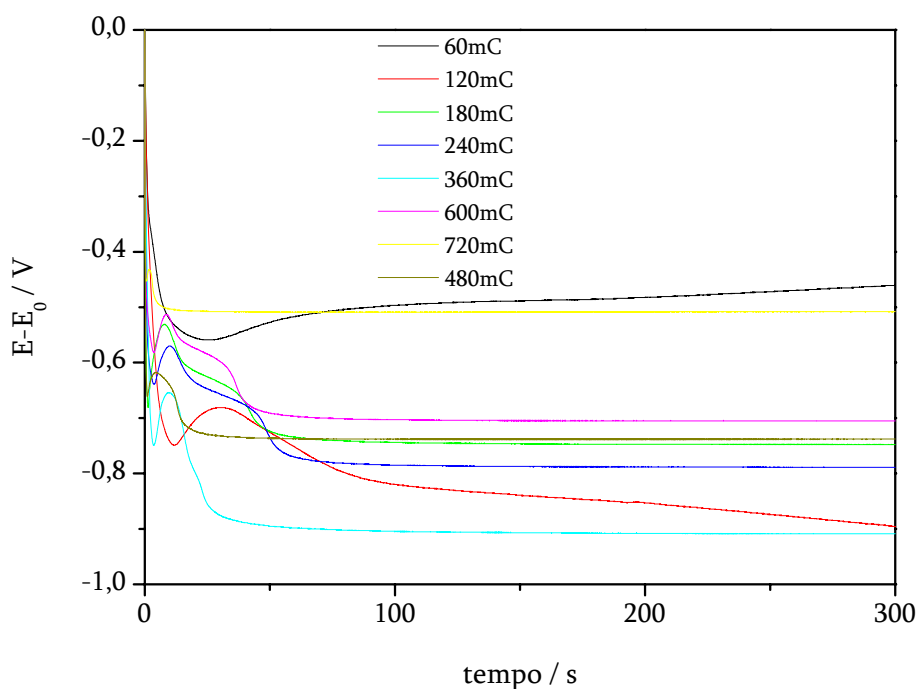
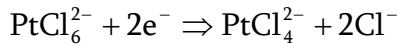


Fig.2. - Curve cronopotenziometriche per la deposizione del platino su nanotubi di carbonio a parete multipla, in H_2SO_4 1 M + H_2PtCl_6 5 mM, per un tempo di elettrolisi di 300 s

Per le deposizioni su nanotubi di carbonio le curve cronopotenziometriche mostrano un andamento dipendente con l'incremento della carica applicata ma presentano tutte il profilo caratteristico del processo di elettrocristallizzazione già descritto precedentemente.

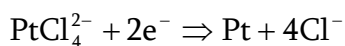
Da una più attenta analisi delle curve su entrambi i substrati carboniosi si nota che all'aumentare della carica di deposizione i gradini di potenziale diventano meno evidenti

poiché la velocità di reazione aumenta e con essa anche la variazione del potenziale. Il primo gradino tende a scomparire con l'aumento della corrente applicata, probabilmente perché si riferisce al primo stadio della reazione di riduzione del platino



Tale reazione è sotto controllo diffusivo e quindi un aumento della corrente di elettrolisi determina un aumento della velocità di diffusione. Quando la carica applicata aumenta, lo strato diffusivo non ha tempo sufficiente per rilassarsi al suo stato di equilibrio, il profilo di concentrazione non è più lineare, il gradiente non rimane costante e di conseguenza non si raggiunge la condizione di stazionarietà, pertanto il gradino di potenziale scompare.

Il gradino di potenziale che rimane più evidente è il secondo (maggiore durata) che può essere assegnato alla reazione



Tale reazione è controllata dai processi di nucleazione e crescita che ne limitano la velocità e quindi anche ad alte correnti è necessario un certo tempo affinché si completi.

I valori dei potenziali finali raggiunti dalle curve cronopotenziometriche per la deposizione GED sono riportati in un grafico, sovratensione $(E-E_0)_f$ vs. Q_{GED} , in Fig.3. Il potenziale finale (E_f) è relativo al processo di scarica dello ione idrogeno sull'elettrodo. Tale potenziale è funzione del potenziale misto dell'elettrodo Pt/C e quindi dipende dal carico di platino. Dal grafico risulta che inizialmente il potenziale finale diventa sempre più catodico, perché aumenta il carico di platino e si riduce di conseguenza la sovratensione di scarica per gli ioni H^+ , ma risale per valori crescenti di Q_{GED} , in quanto si deposita meno platino perché l'efficienza del processo diminuisce aumentando la carica applicata, seguendo un andamento inversamente proporzionale alla curva del carico di platino (Fig.3).

Si evince inoltre dal grafico che il carico di platino depositato su polvere di carbone è maggiore che nel caso dei nanotubi di carbonio, infatti i potenziali finali di quest'ultimi E_f assumono valori più anodici.

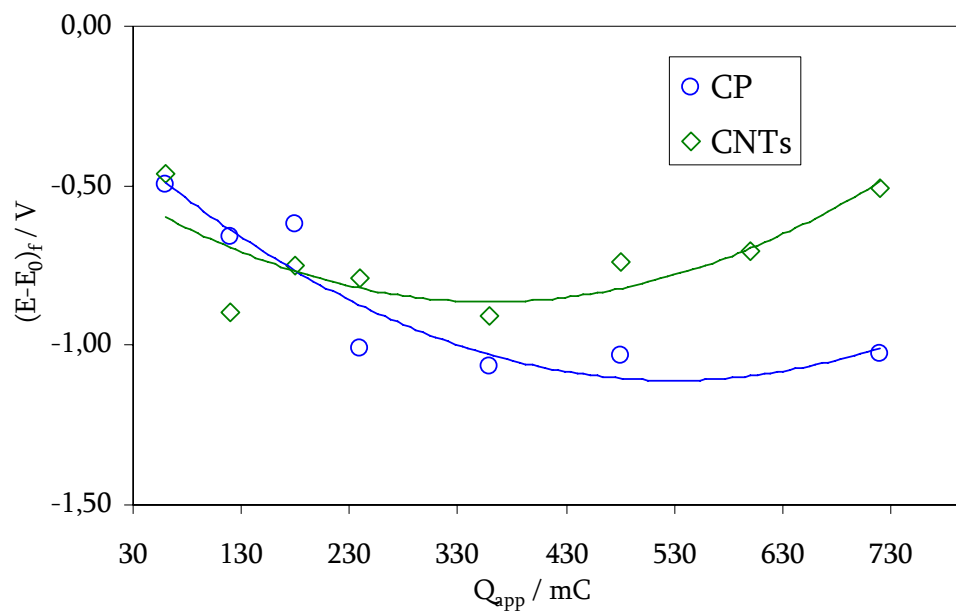


Fig.3. - Dipendenza del potenziale finale delle curve cronopotenziometriche per la deposizione a singolo impulso del platino su polvere di carbone e nanotubi di carbonio

- Caratterizzazione elettrochimica: come determinare la superficie reale elettrochimica (ERS)

Nelle figure seguenti sono mostrate le voltammetrie cicliche registrate prima e dopo la deposizione su polvere di carbone e su nanotubi di carbonio (Fig.4). È da notare che la curva dell'elettrodo tal quale non mostra alcun fenomeno redox. Mentre risultano evidenti alcuni picchi caratteristici di reazione del Pt e PtOx sulle voltammetrie registrate in seguito alla deposizione.

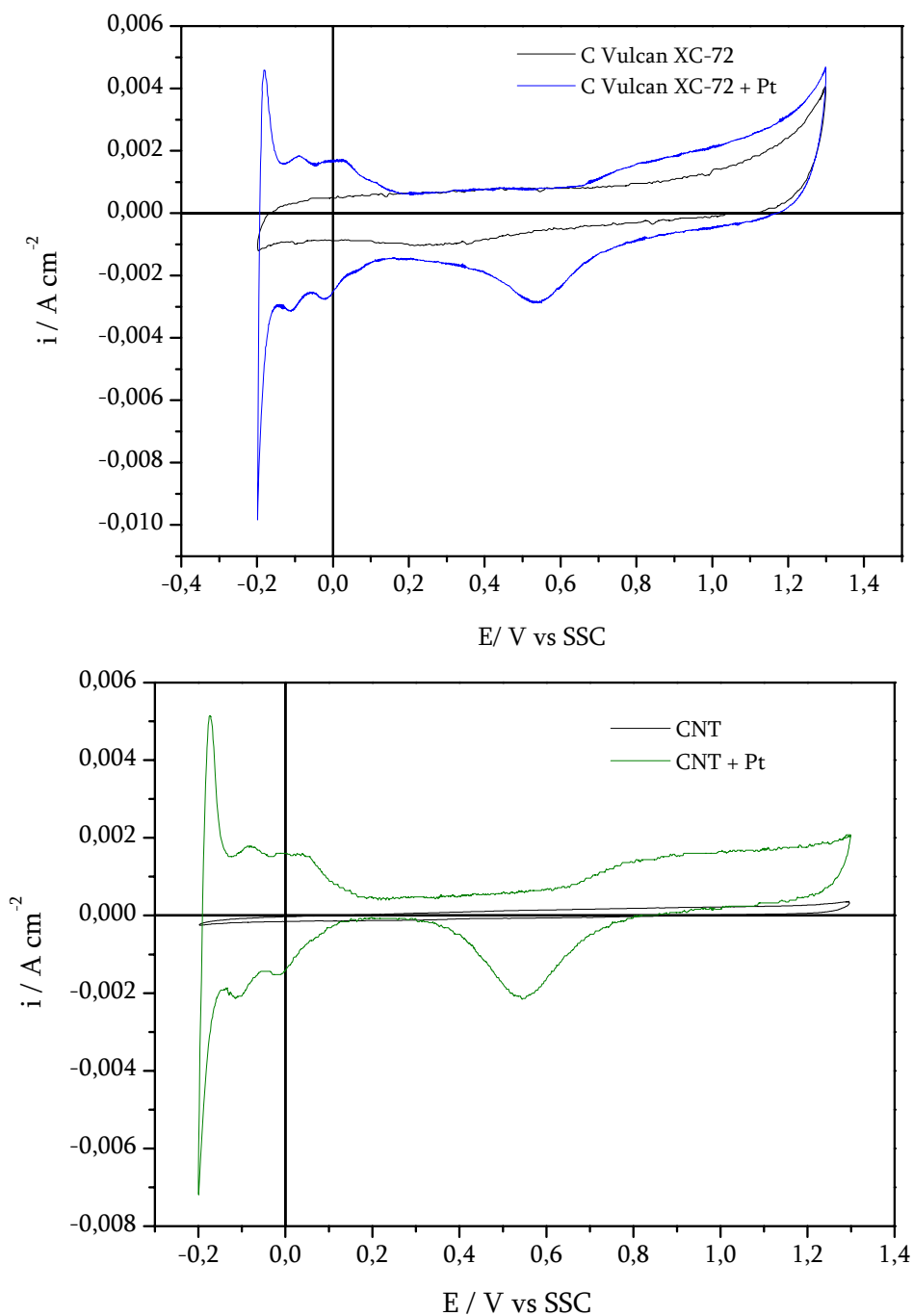


Fig.4.- Voltammetria ciclica dell'elettrodo di polvere di carbone e di nanotubi di carbonio prima e dopo la deposizione del platino

La Fig.5 mostra una tipica voltammetria ciclica ottenuta sottraendo la curva CV relativa al substrato carbonioso in assenza di platino.

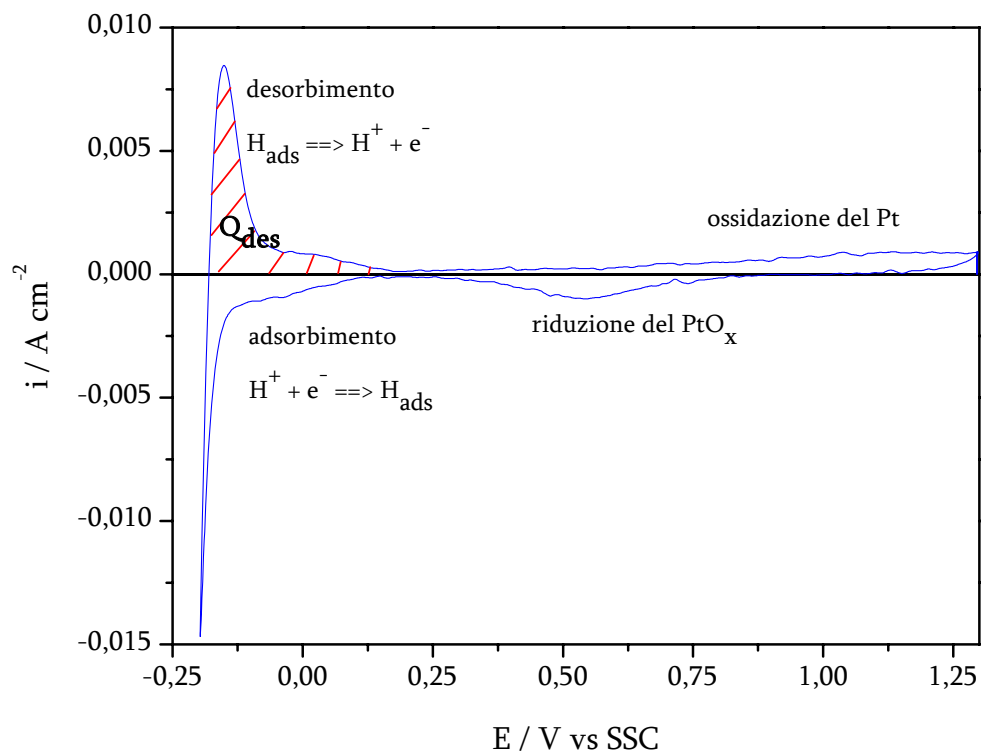
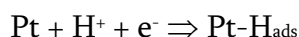


Fig.5. - Voltammetria ciclica di Pt/C in soluzione di H_2SO_4 1M. I picchi sono associati alle reazioni che hanno luogo sulla superficie del platino negli intervalli di potenziale

Tra 0,4 e 0,5 V si nota il picco di riduzione dell'ossido di Pt superficiale che si forma spontaneamente durante la polarizzazione in zona anodica da 0,6 a 1,3 V. Dopo tale reazione, in direzione catodica, si misura una corrente stazionaria dovuta al doppio strato elettrochimico (DSE) tra 0,1 e 0,3 V. A potenziali sufficientemente catodici si ha la scarica degli ioni H^+ , con formazione di un monostrato adsorbito di idrogeno sulla superficie del platino secondo la reazione:



La corrente di scarica è molto elevata a causa della bassa sovratensione di scarica degli ioni H^+ su Pt. Invertendo la polarizzazione in direzione anodica, si ottiene il desorbimento dell'idrogeno



seguito da una zona di corrente stazionaria dovuta al DSE.

Proseguendo la polarizzazione, si giunge a potenziali per cui si forma nuovamente PtO_x e, in fine, si ossida l'acqua [69]:

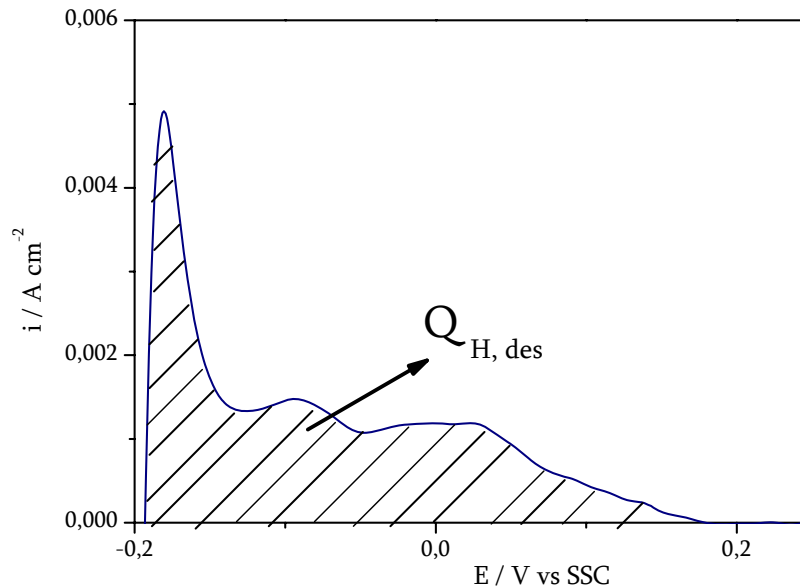
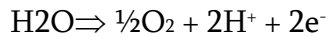
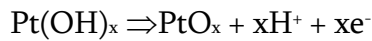
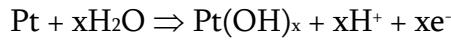


Fig.6. - Misura della carica di desorbimento dell'idrogeno dalla superficie del platino

La carica di desorbimento dell'idrogeno Q_{Hdes} (mC cm^{-2}) è stata determinata integrando, nella zona di corrente anodica, la porzione di curva compresa fra $-0,3$ e $+0,1$ V dopo la sottrazione della corrente dovuta al DSE (Fig.6). Sapendo che la carica di desorbimento di un monostrato di idrogeno su un elettrodo di platino piano lucidato a specchio Q_{H° è pari a $0,21$ mC per una superficie elettrodica di 1 cm^2 . Il rapporto fra questi due parametri consente di ricavare la superficie reale del platino (ERS)

$$\text{ERS} = \frac{Q_{\text{H}}}{Q_{\text{H}^\circ}}$$

Il valore di Q_{H° è stato calcolato considerando che sulla faccia cristallografica (100) del Pt fcc, sono presenti l'equivalente di due atomi (Fig.7). Poiché il parametro reticolare è pari a $0,3921 \text{ nm}$ [69], la superficie della faccia (100) è pari a $0,1537 \text{ nm}^2$. Quindi la densità atomica superficiale (DAS) è pari a $1,301 \cdot 10^{15}$ atomi Pt cm^{-2} , considerando che una faccia (100) equivale a 2 atomi di Pt.

Considerando che la reazione di adsorbimento dell'idrogeno su Pt comporta un rapporto atomico $\text{H}/\text{Pt}=1$, la carica necessaria alla formazione di un monostrato di idrogeno su platino può essere calcolata dalla legge di Faraday per l'elettrolisi

$$Q_H^\circ = \text{moli} \cdot n \cdot F = \frac{n^\circ \text{atomi}}{N_A} nF$$

$$Q_H^\circ = nF \frac{DAS}{N_A} = 1 \cdot 96500 \frac{1,30 \cdot 10^{15}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 0,21 \cdot 10^{-3} \text{ C cm}^{-2}$$

in cui $n=1$ e N_A rappresenta il numero di Avogadro.

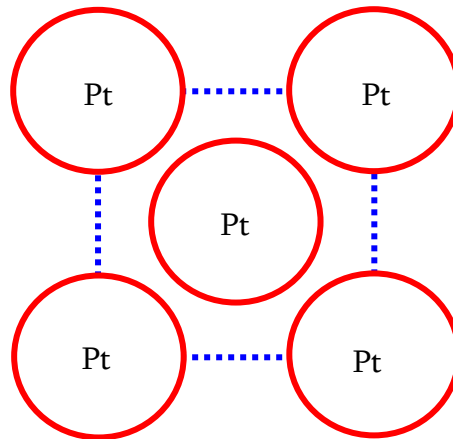


Fig.7.- *Superficie della faccia cristallografica (100) del platino*

- Analisi dei profili voltammetrici e determinazione della ERS dei depositi GED

I depositi di platino preparati attraverso elettrodeposizione sono stati caratterizzati mediante voltammetria ciclica (CV) per poter ricavare informazioni sulla loro superficie specifica e sull'attività elettrocatalitica rispetto le reazioni di adsorbimento e desorbimento dell'idrogeno e di riduzione dell'ossido di platino.

È stata registrata una CV dell'elettrodo, in assenza di deposito, in H_2SO_4 1 M, dopo deareazione con azoto per eliminare l'ossigeno (Fig.8). Si può notare l'assenza di segnali di corrente apprezzabili in tutto il campo di potenziale esplorato, sintomo di assenza di reazioni elettrodiche.

Le zone di corrente stazionaria sono dovute al doppio strato elettrochimico (DSE). Si nota che il DSE per l'elettrodo di polvere di carbonio presenta una corrente capacitiva maggiore dell'elettrodo ottenuto con nanotubi di carbonio, ciò è dovuto in gran parte alla differenza di area specifica tra i due materiali (polvere di carbone $191 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, nanotubi di carbonio $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e alle caratteristiche chimico-fisiche dell'interfaccia elettrodo/soluzione che si forma nei due materiali.

In Fig. 9 e in Fig.10 sono mostrate le voltammetrie cicliche registrate dopo le deposizioni su polvere di carbonio e su nanotubi di carbonio.

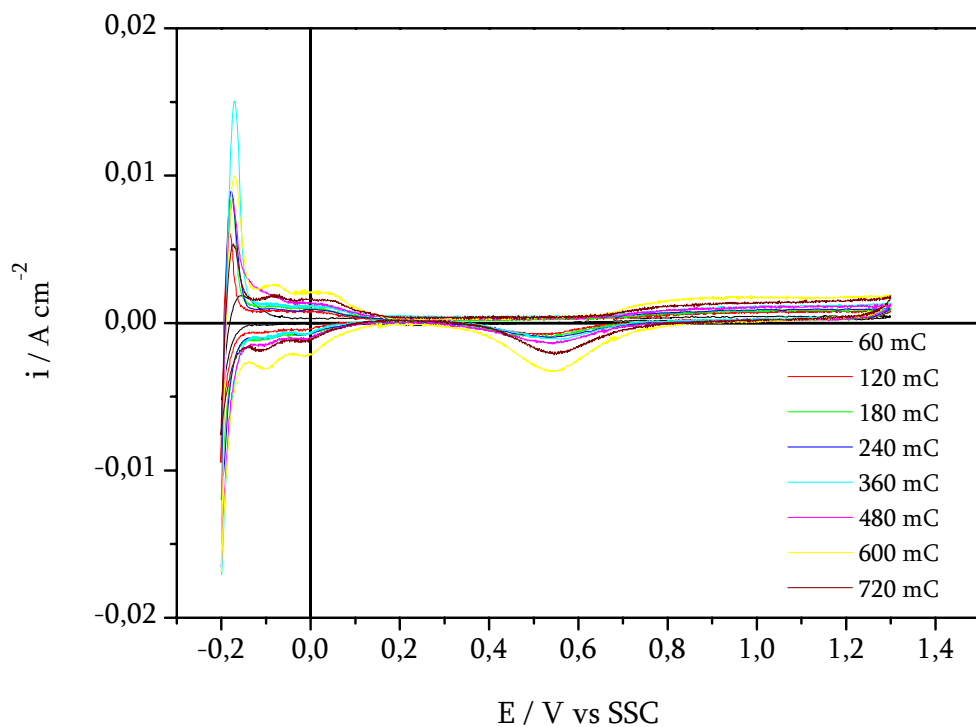


Fig.8. - Voltammetria ciclica dell'elettrodo di polvere di carbone e dell'elettrodo di nanotubi di carbonio in H_2SO_4 1M in atmosfera inerte (azoto) con una velocità di scansione di 100 mVs^{-1}

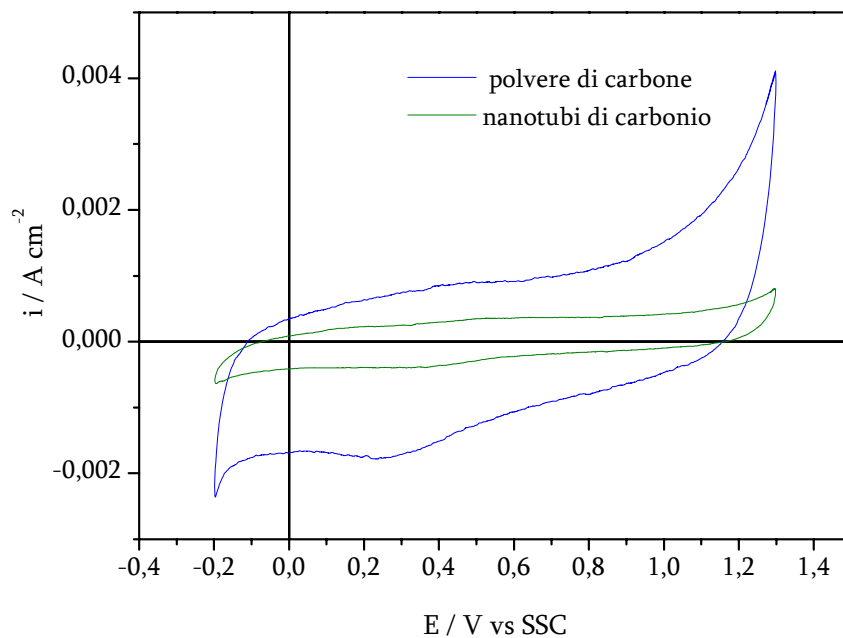


Fig.9. - CV in H_2SO_4 1 M dopo la deposizione di platino GED su polvere di carbone, per diverse cariche di deposizione

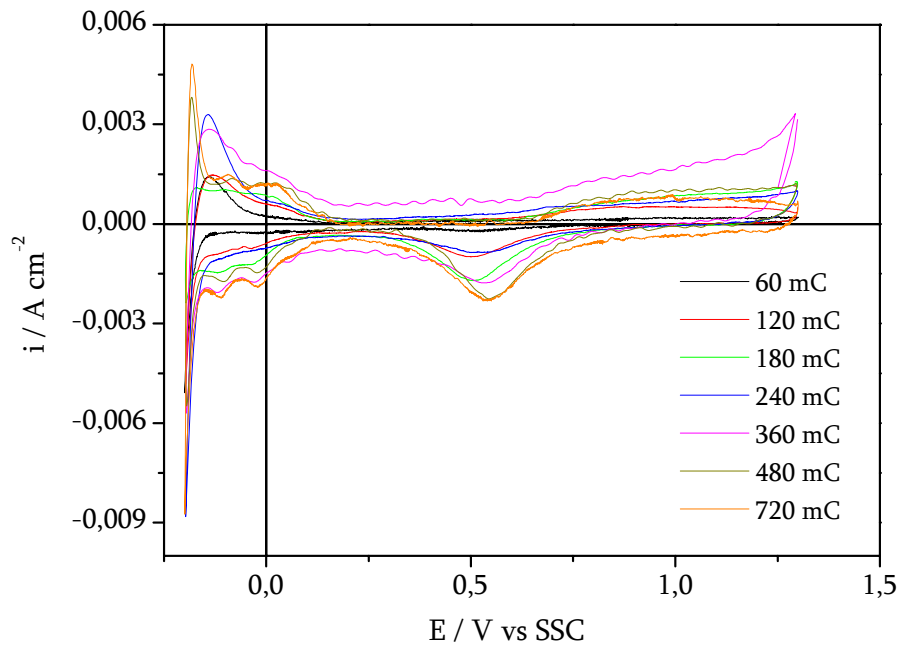


Fig.10. - CV in H_2SO_4 1 M dopo la deposizione di platino GED su nanotubi di carbonio, per diverse cariche di deposizione

Le Figg. 12 e 13 mostrano un'espansione delle due zone di adsorbimento e desorbimento dell'idrogeno su Pt, da cui si evidenzia che:

- a) l'intensità dei picchi è funzione della carica di deposizione utilizzata
- b) sono presenti tre picchi sia in adsorbimento che desorbimento, legati a differenti tipi di interazioni (differenti energie del legame Pt-H)

La molteplicità dei picchi di adsorbimento/desorbimento dell'idrogeno è la conseguenza dell'adsorbimento su diverse facce cristallografiche del Pt, con differenti energie di interazione. Analizzando la zona di desorbimento, si notano tre picchi, relativi agli indici di Miller (110), (100) e (111) del platino (Fig.11) [70].

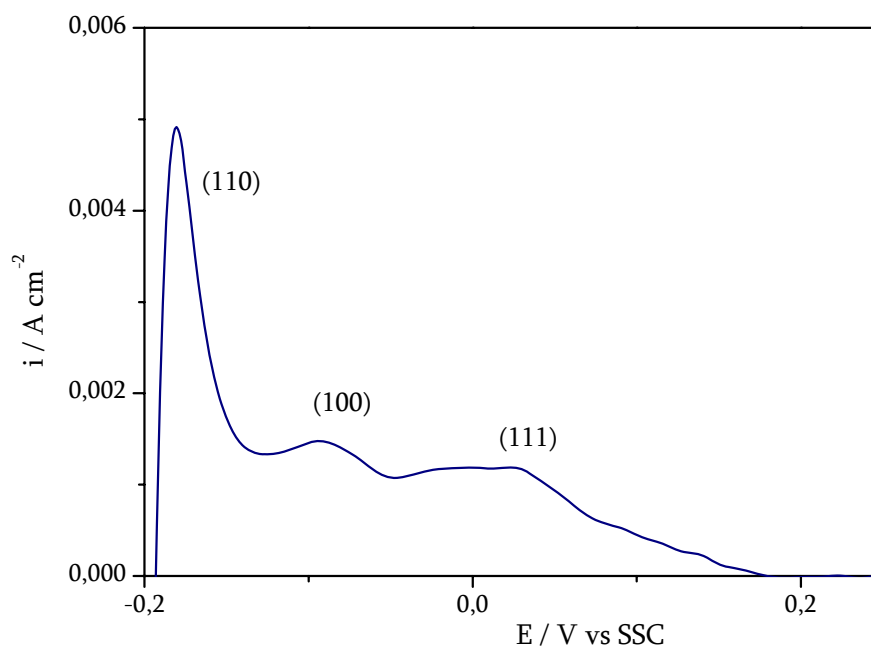


Fig.11. - *Picchi di desorbimento dell'idrogeno dai differenti piani cristallografici del Pt*

Poiché ogni picco si riferisce ad un differente piano cristallografico, il potenziale individua una diversa energia di desorbimento. Spostandosi in direzione anodica l'energia di legame Pt-H_{ads} aumenta, cioè i picchi a potenziali più bassi si riferiscono ad adsorbimento con legame più debole (110), mentre quelli a potenziali più elevati sono riconducibili ad adsorbimento con un legame più forte (111).

Mentre su polvere di carbone per il Pt depositato non è possibile stabilire la crescita preferenziale di un piano cristallografico, le curve di desorbimento dell'idrogeno su nanotubi di carbonio evidenziano un orientamento preferenziale dei cristallini con la faccia (110).

Se si considera il rapporto fra le orientazioni cristallografiche (110)/(100) e (110)/(111), si nota che, all'aumentare della carica GED, tali rapporti diminuiscono, indicando una progressiva modifica dell'habitus cristallino del deposito di platino (Figg. 14 e 15), con un'evoluzione verso le facce (110) e (111). Ciò è riscontrabile per i depositi ottenuti su entrambi i substrati carboniosi.

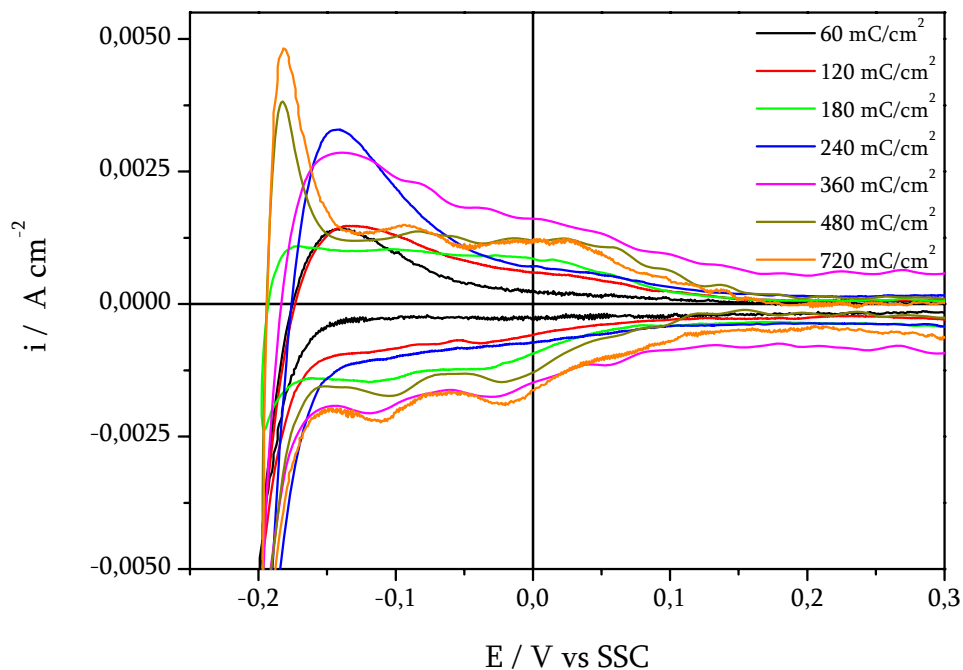


Fig.12. - *Espansione della zona relativa all'adsorbimento/desorbimento di idrogeno su platino delle curve CV in H₂SO₄ 1 M dopo la deposizione GED su polvere di carbonio*

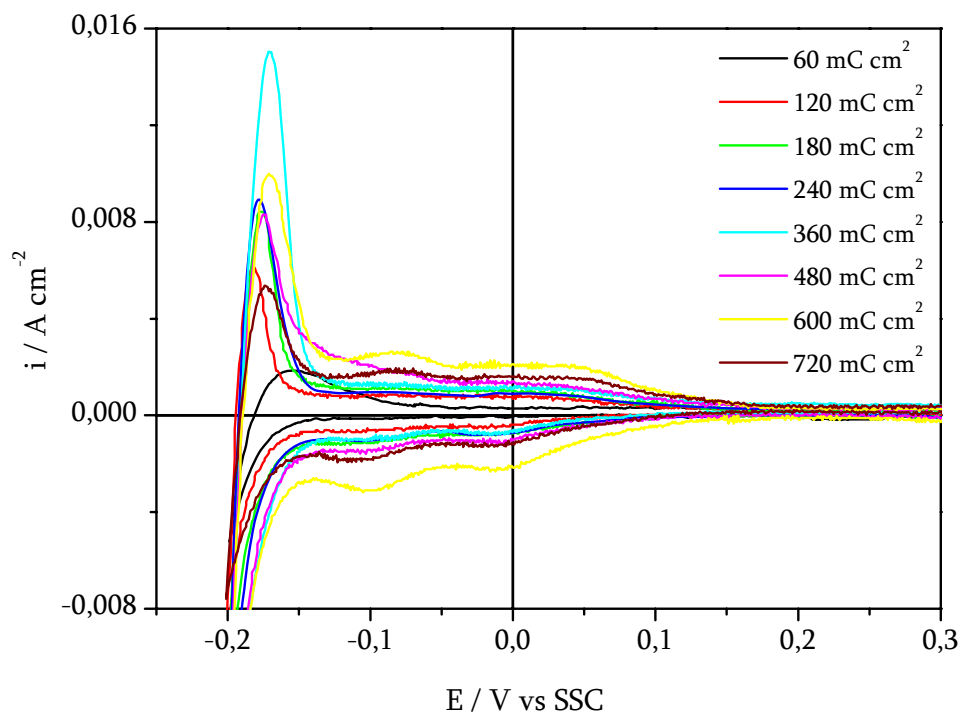


Fig.13. - *Espansione della zona relativa all'adsorbimento/desorbimento di idrogeno su platino delle curve CV in H₂SO₄ 1 M dopo la deposizione GED su nanotubi di carbonio*

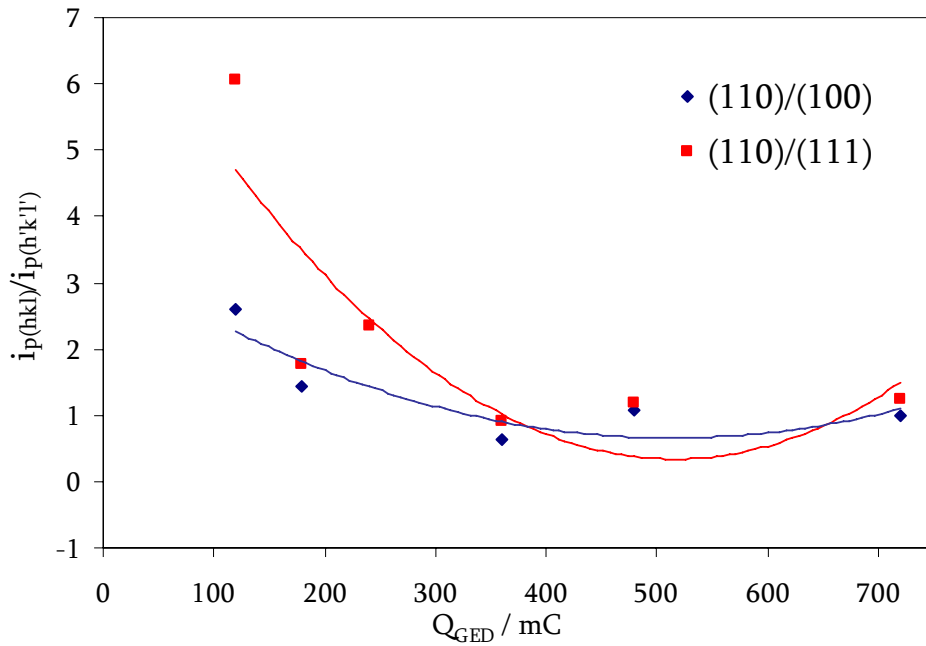


Fig.14. - *Relazione fra il rapporto della corrente dei picchi di desorbimento dell'idrogeno delle differenti facce cristallografiche del platino e la densità di carica GED su polvere di carbone*

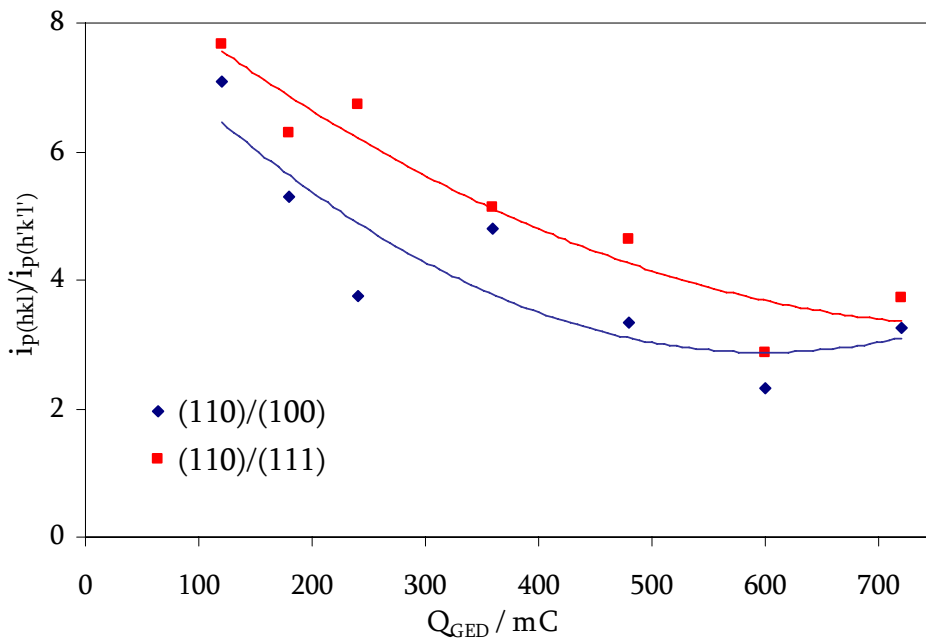


Fig.15- *Relazione fra il rapporto della corrente dei picchi di desorbimento dell'idrogeno delle differenti facce cristallografiche del platino e la densità di carica GED su nanotubi di carbonio*

Nel grafico in Fig.16 viene mostrato l'andamento della superficie reale elettrochimica attiva in funzione della carica applicata. Sono messi a confronto i risultati ottenuti sui due diversi substrati carboniosi.

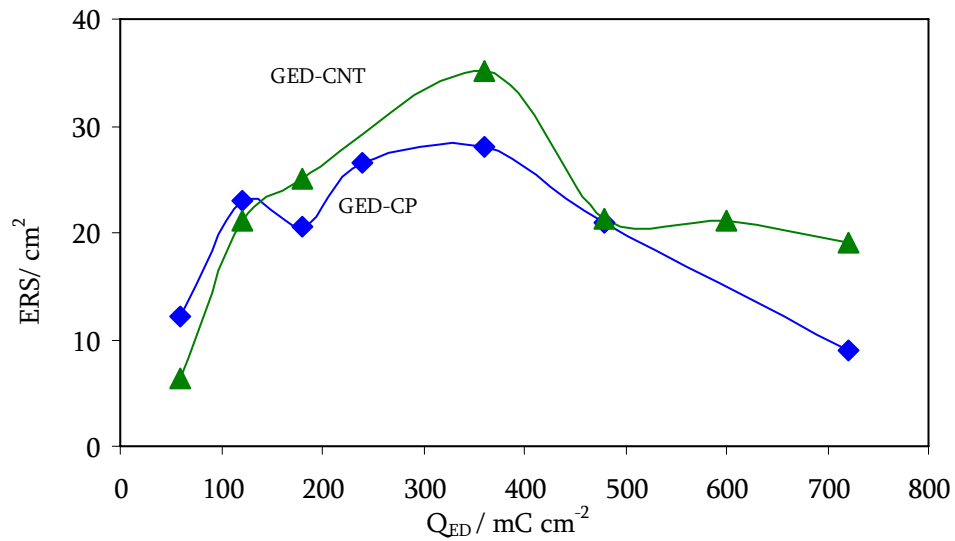


Fig.16 - *Evoluzione della superficie reale elettrochimicamente attiva in funzione della carica applicata per le deposizioni GED, confronto tra i substrati carboniosi*

Come si osserva l'ERS dei campioni depositati sui entrambi i substrati carboniosi ad elevato sviluppo superficiale sono tra loro quasi equivalenti. In particolare, da una più attenta analisi, si osserva che i CNT presentano ERS maggiori quasi per ogni valore di carica applicata.

Tra Q_{ED} a 60mC e Q_{ED} a 120 mC si ha un aumento repentino della ERS che invece per cariche di elettrodeposizione più alte cresce più lentamente fino ad arrivare ad un massimo per valori di $Q_{ED}=360$ mC. La successiva decrescita della superficie reale elettrochimica è giustificata con lo studio morfologico dei depositi che sarà analizzato più avanti. Oltre 360 mC, si ha una diminuzione dell'ERS con la carica di deposizione, fatto che può essere spiegato da una crescita dimensionale delle particelle con la carica applicata, a causa della quale le particelle perdono in superficie specifica.

- Riduzione dell'ossido di platino

Di seguito (Fig.17) viene mostrata nel dettaglio la porzione di CV in acido solforico relativa alla riduzione dell'ossido di platino, per le deposizioni GED di platino su polvere di carbone e su nanotubi di carbonio.

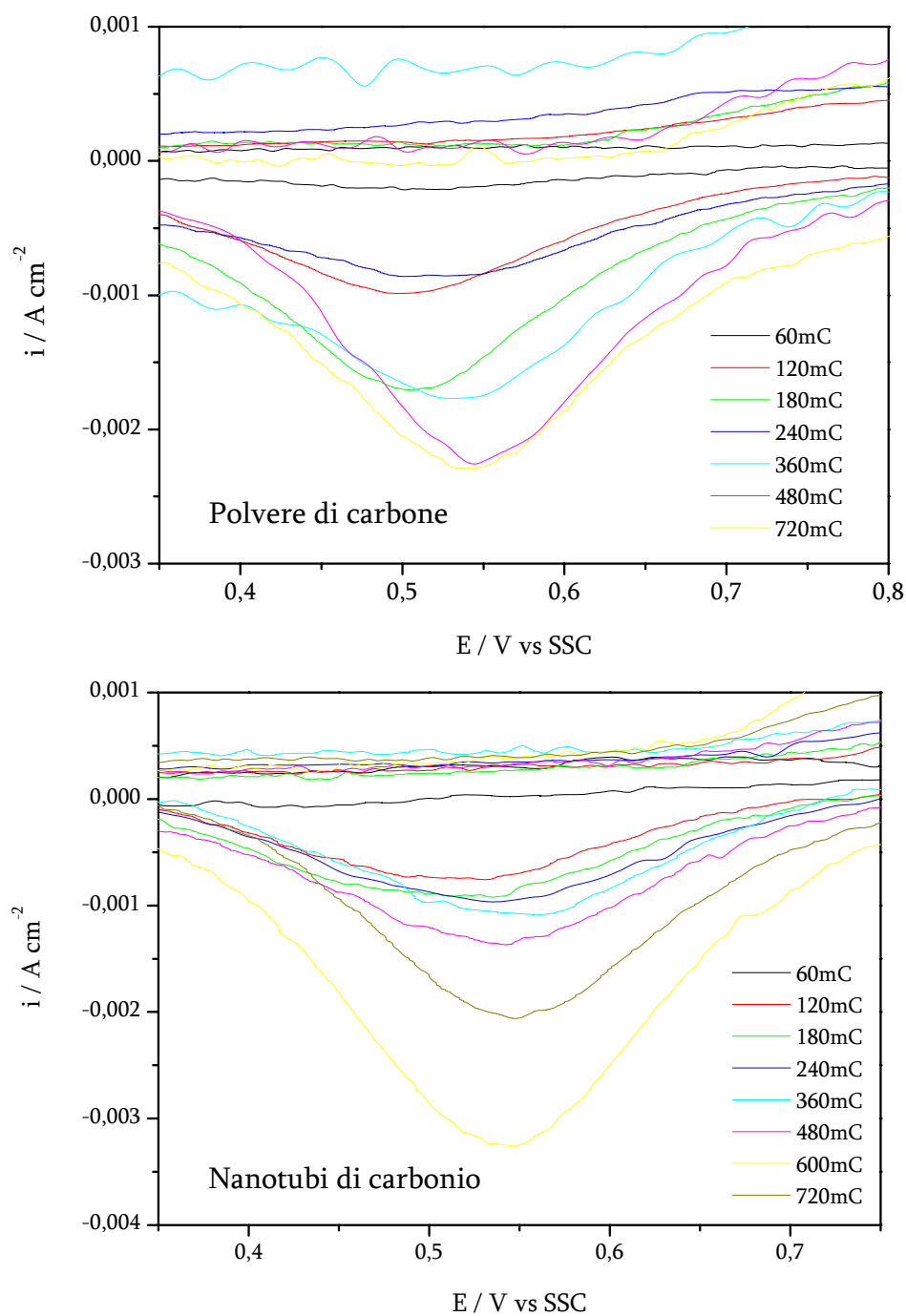


Fig.17. - *Espansione della zona relativa alla riduzione dell'ossido di platino delle curve CV in H_2SO_4 1 M dopo la deposizione GED di platino su polvere di carbone e nanotubi di carbonio*

Il picco di riduzione del PtO_x è molto accentuato. Il fatto che, in generale, i picchi (riduzione PtO_x , adsorbimento/desorbimento idrogeno) siano accentuati rispetto ad un disco di Pt, è dovuto all'elevata superficie del deposito, in quanto le densità di corrente sono calcolate rispetto alla superficie geometrica del substrato di GC.

Fino a 480 mC, il potenziale di riduzione del PtO_x tende a diventare sempre più anodico con l'aumentare della carica di deposizione (Fig.18) e, di conseguenza, la riduzione dell'ossido

di platino diventa più difficile. Parallelamente la corrente di picco aumenta con la carica applicata (Fig.19), come conseguenza dell'incremento della superficie reale del deposito (Fig.16), che comporta un aumento della quantità di ossido di platino.

L'elettrolisi GED su polvere di carbone deposita più platino di quella su nanotubi di carbonio. L'ossido di platino superficiale che si forma durante la polarizzazione in zona anodica della CV è maggiore che nel caso dei nanotubi di carbonio, per questo motivo la corrente di picco in funzione della carica di deposizione assume valori più grandi nel caso del substrato di polvere di carbone.

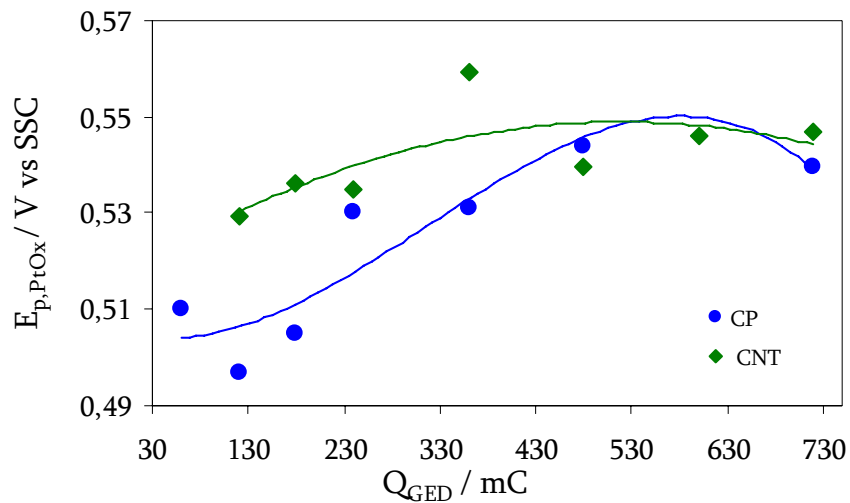


Fig.18. - Potenziale di riduzione dell'ossido di platino in funzione della carica di elettrodeposizione

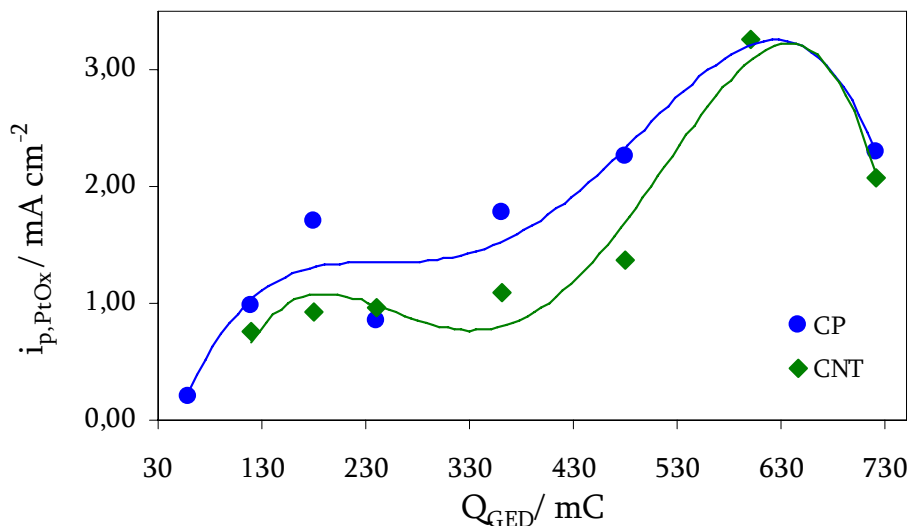


Fig.19. - Dipendenza della corrente di picco dalla carica applicata

Analisi e studio dei depositi di Pt su polvere di carbone e su nanotubi di carbonio ottenuti mediante polarizzazione galvanostatica ad impulsi multipli:

- Analisi delle curve cronopotenziometriche di deposizione

Le curve cronopotenziometriche per la deposizione pulsata del platino su polvere di carbone e su nanotubi di carbonio, in H_2SO_4 1 M + H_2PtCl_6 5 mM per un tempo di elettrolisi di 300 s e con cariche comprese tra 60 mC e 480 mC, sono riportate in Figg. 20 e 21 come $E - E_0$ vs. t, dove E_0 è il potenziale a $t=0$, per comodità di confronto

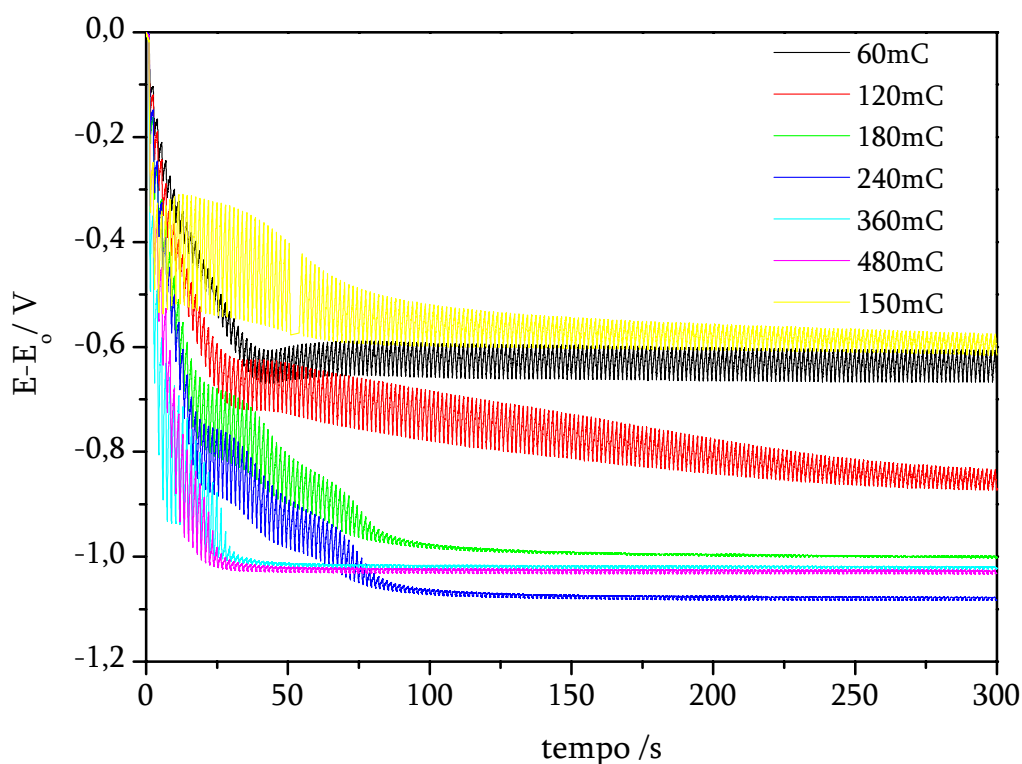


Fig.20. - Curve cronopotenziometriche per la deposizione pulsata di platino su polvere di carbone, in H_2SO_4 1 M + H_2PtCl_6 5 mM

L'involuppo della risposta del potenziale allo stimolo impulsivo galvanostatico è funzione della corrente di picco (i_p) applicata e del *duty cycle*. L'ampiezza delle oscillazioni del potenziale è simile per le diverse curve, ma il tempo necessario allo smorzamento diminuisce con la i_p . I contorni delle oscillazioni, man mano che aumenta la corrente di picco, ricalcano il profilo di potenziale della deposizione GED, con i tipici gradini dovuti ai vari stadi della reazione di riduzione del Pt. Il potenziale finale (dopo 300s di elettrolisi) è sempre inferiore a -0,4 V vs. SSC, a conferma dell'avvenuta deposizione del Pt.

All'aumentare della corrente applicata la curva di deposizione cambia profilo, cominciando a mostrare tutti e quattro gli stadi precedentemente illustrati per le polarizzazioni galvanostatiche a singolo impulso.

Dopo un periodo di induzione e di prima nucleazione, i nuclei cominciano a crescere e il sistema tende a portarsi ad un valore di potenziale prossimo o minore a $-1,0$ V. Il tempo necessario per raggiungere un potenziale stazionario si riduce all'aumentare di i_p . Fino a $Q_{PED}=240$ mC, il valore del potenziale finale diminuisce all'aumentare della carica applicata.

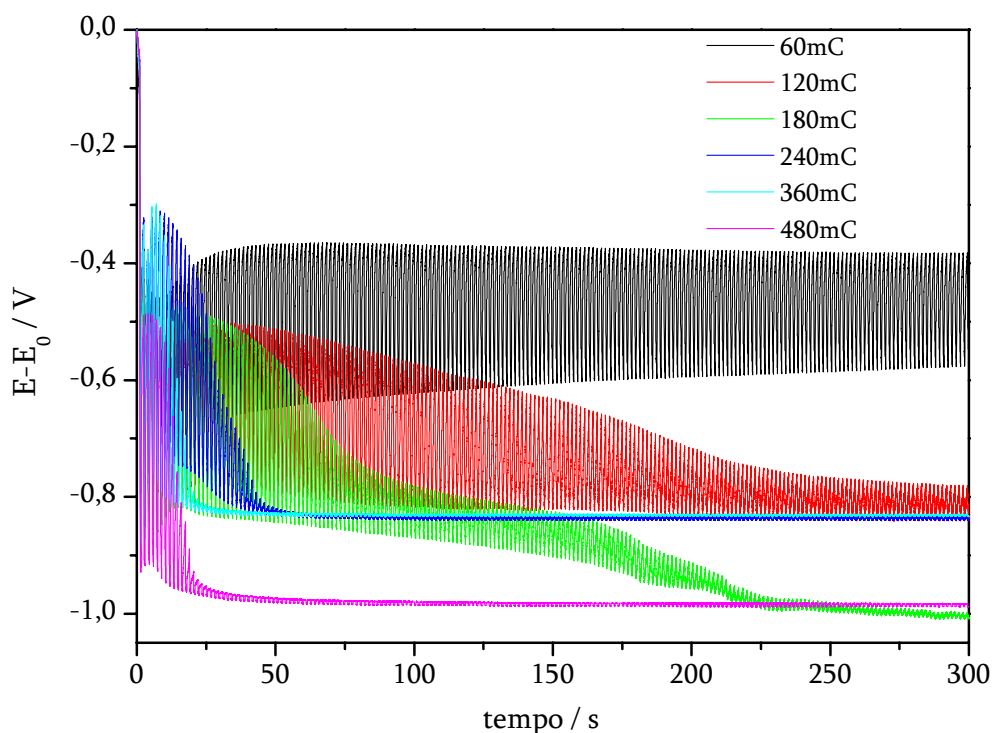


Fig.21. - Curve cronopotenziometriche per la deposizione pulsata di platino su nanotubi di carbonio a parete multipla, in H_2SO_4 1 M + H_2PtCl_6 5 mM

L'andamento delle curve $E - E_0$ vs. t, che riguardano la deposizione su nanotubi di carbonio, è simile al caso precedente, con la differenza che, il valore del potenziale finale è raggiunto in tempi più brevi rispetto alla polvere di carbonio.

- Analisi dei profili voltammetrici e determinazione della ERS dei depositi PED

La deposizioni PED su entrambi i substrati carboniosi mostrano delle voltammetrie cicliche in H_2SO_4 1 M tipiche del platino (Figg.22 e 23.). Come in precedenza, per la deposizione GED, viene anche mostrato il particolare della zona di adsorbimento/desorbimento dell'rogeno su platino delle curve CV in H_2SO_4 1 M dopo la deposizione PED (Figg.24 e 25).

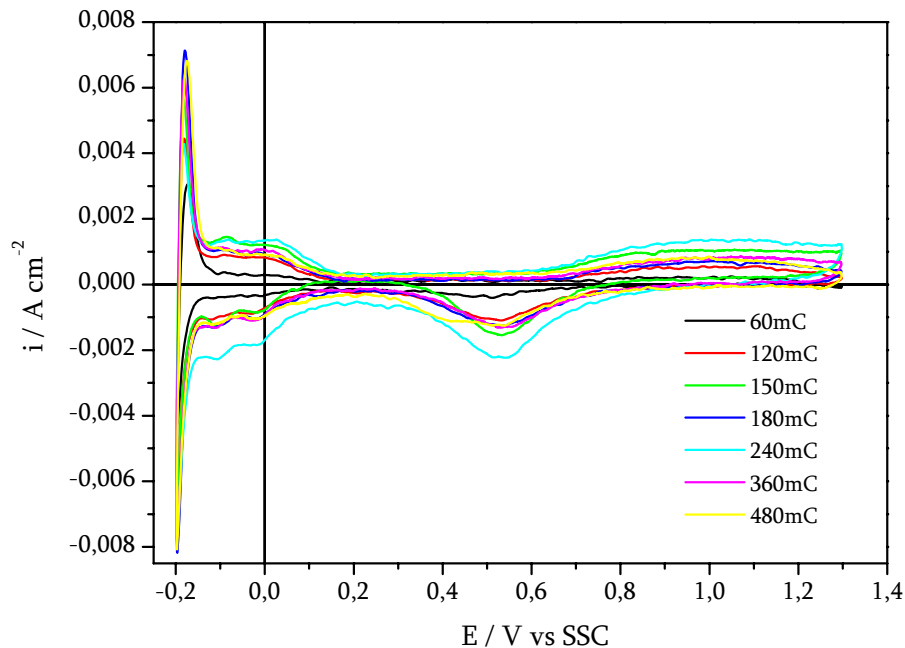


Fig.22. - CV in H_2SO_4 1 M dopo la deposizione di platino PED su polvere di carbone, per diverse cariche di deposizione

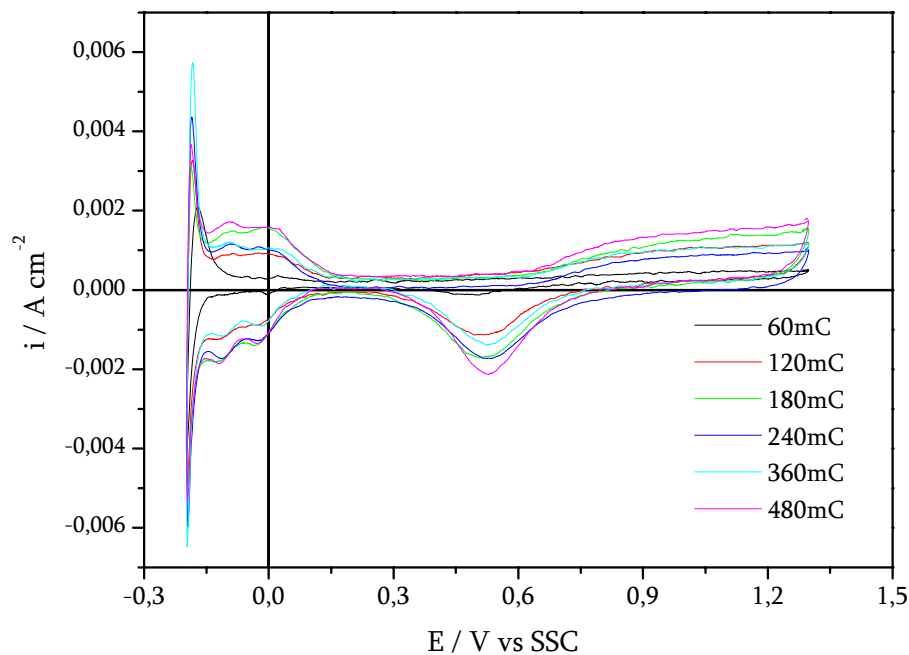


Fig.23. - CV in H_2SO_4 1 M dopo la deposizione di platino PED su nanotubi di carbonio, per diverse cariche di deposizione

Dall'espansione della zona relativa all'adsorbimento/desorbimento di idrogeno si nota, in particolare, come per la GED, la presenza di tre picchi tipici delle tre orientazioni cristallografiche del Pt. I picchi sono maggiormente definiti che nel caso della deposizione a singolo impulso e si evidenzia un comportamento differente sulla loro distribuzione per i due substrati carboniosi.

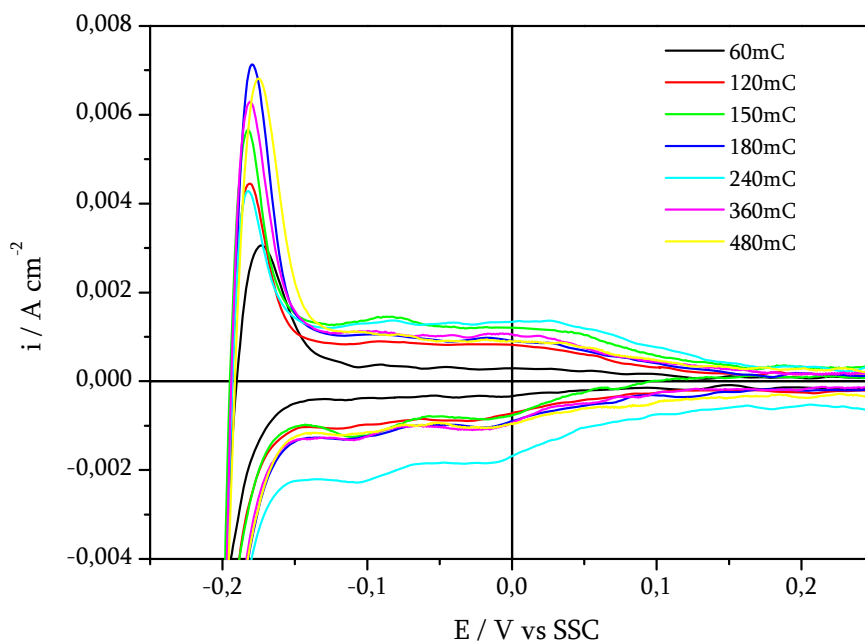


Fig.24. - *Espansione della zona relativa all'adsorbimento/desorbimento di idrogeno su platino delle curve CV in H₂SO₄ 1 M dopo la deposizione PED su polvere di carbone*

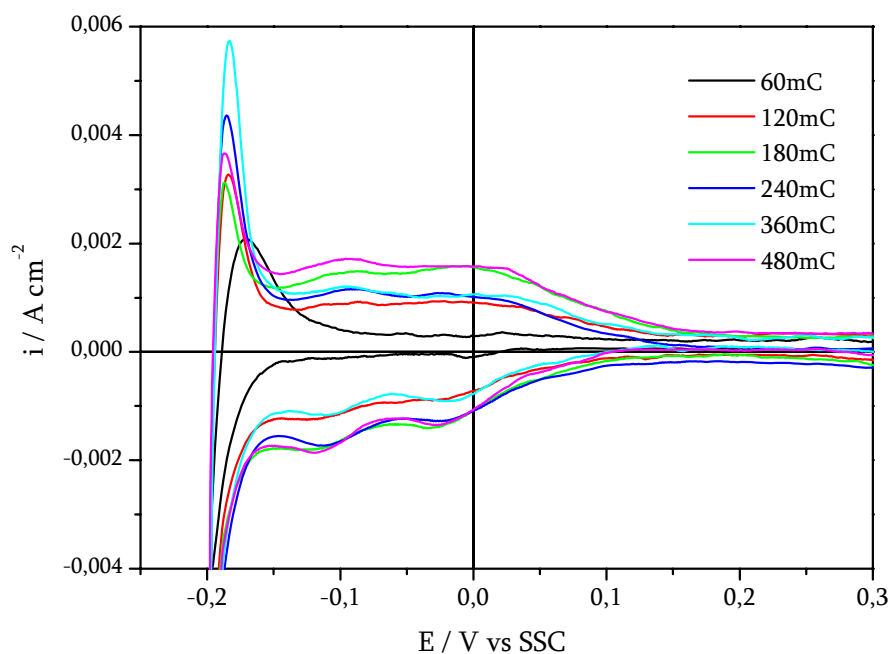


Fig.25. - *Espansione della zona relativa all'adsorbimento/desorbimento di idrogeno su platino delle curve CV in H₂SO₄ 1 M dopo la deposizione PED su nanotubi di carbonio*

I picchi (100) e (111) diventano man mano più evidenti all'aumentare della carica applicata durante la deposizione. Ciò può essere spiegato perché dovuto ad una ridistribuzione degli orientamenti cristallografici che porta ad aumento della percentuale di piani (100) e (111), però indipendentemente dal carico di platino.

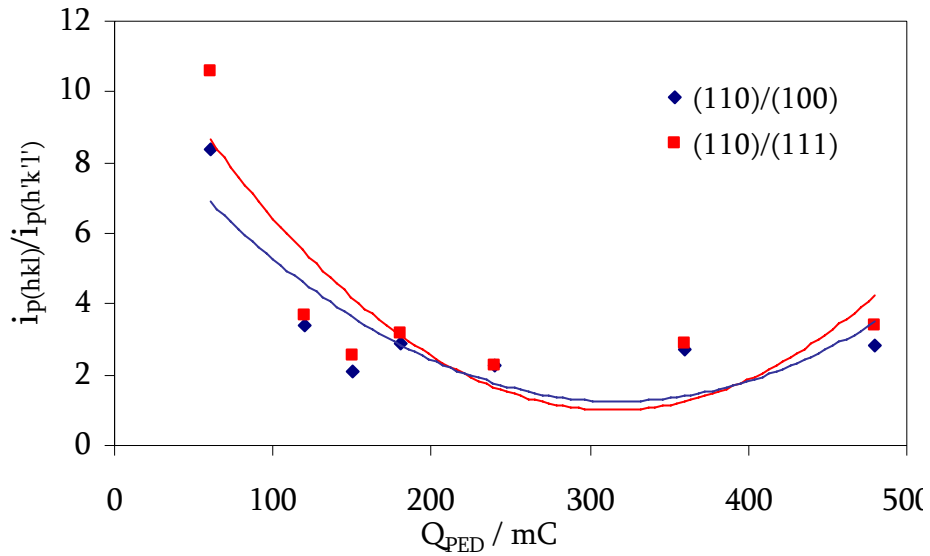


Fig.26. - Relazione fra il rapporto della corrente dei picchi di desorbimento dell'idrogeno delle differenti facce cristallografiche del platino e la densità di carica PED su polvere di carbone

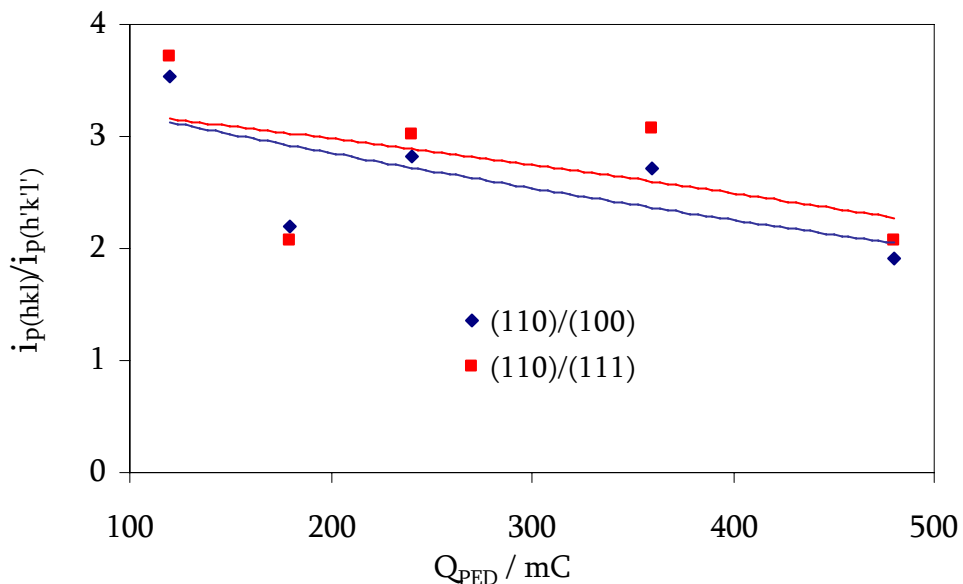


Fig.27. - Relazione fra il rapporto della corrente dei picchi di desorbimento dell'idrogeno delle differenti facce cristallografiche del platino e la densità di carica PED su nanotubi di carbonio

Le intensità dei picchi aumentano con la carica e quelle relative all'indice di Miller (110) è sempre maggiore delle altre. Se si considera il rapporto fra le orientazioni cristallografiche (110)/(100) e (110)/(111), si nota che, all'aumentare della carica PED, tali

rapporti diminuiscono drasticamente nel caso della polvere di carbone e in maniera più debole nel caso dei nanotubi di carbonio, indicando comunque una progressiva evoluzione dei depositi verso le facce (110) e (111) (Figg. 14 e 15).

Dalle CV in H_2SO_4 , la carica di desorbimento dell'idrogeno Q_H ($mC\ cm^{-2}$) è stata determinata integrando, nella zona di corrente anodica, la porzione di curva compresa fra 0,1 e -0,3 V come già spiegato in precedenza, dopo la sottrazione della corrente dovuta al DSE. I risultati sono riportati nel grafico di Fig.28.

La superficie reale del deposito di platino (ERS) aumenta con la Q_{PED} per poi stabilizzarsi. Si nota che tende ad assumere lo stesso valore indipendentemente dal diverso materiale di cui è fatto il substrato. Anche per le polarizzazioni galvanostatiche ad impulsi multipli i valori di ERS calcolati per i nanotubi di carbonio sono maggiori a parità di carica di quelli su polvere di carbone. Ciò suggerisce una superiorità di prestazioni per l'attività catalitica nelle reazioni elettrochimiche di queste strutture carboniose quando vengono utilizzate come supporti elettrodi. La spiegazione di questo è dovuta probabilmente ad una facilità dei nanotubi di carbonio a promuovere il trasferimento di carica.

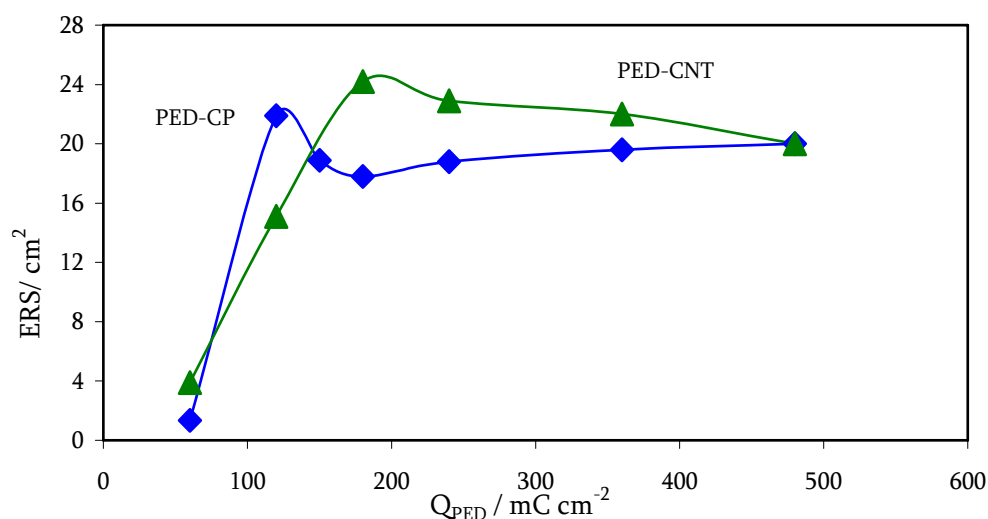


Fig.28. - *Evoluzione della superficie reale elettrochimicamente attiva in funzione della carica applicata per le deposizioni PED, confronto tra i substrati carboniosi*

- Riduzione dell'ossido di platino

Di seguito (Fig. 29) sono state riportate, nel dettaglio della riduzione dell'ossido di platino, le CV in acido solforico 1 M per le deposizioni PED di platino per $t_{on}=0,5$ e $t_{off}=1,0$ s.

Per la stessa motivazione, già spiegata per la GED, anche per la tecnica pulsata il picco di riduzione del PtO_x è molto accentuato.

Il potenziale di riduzione del PtO_x tende a diventare sempre più anodico fino a depositi per cariche 240 mC e, come conseguenza la riduzione dell'ossido di platino diventa più facile per poi scendere a potenziali catodici con l'aumentare della carica di deposizione (Fig.30).

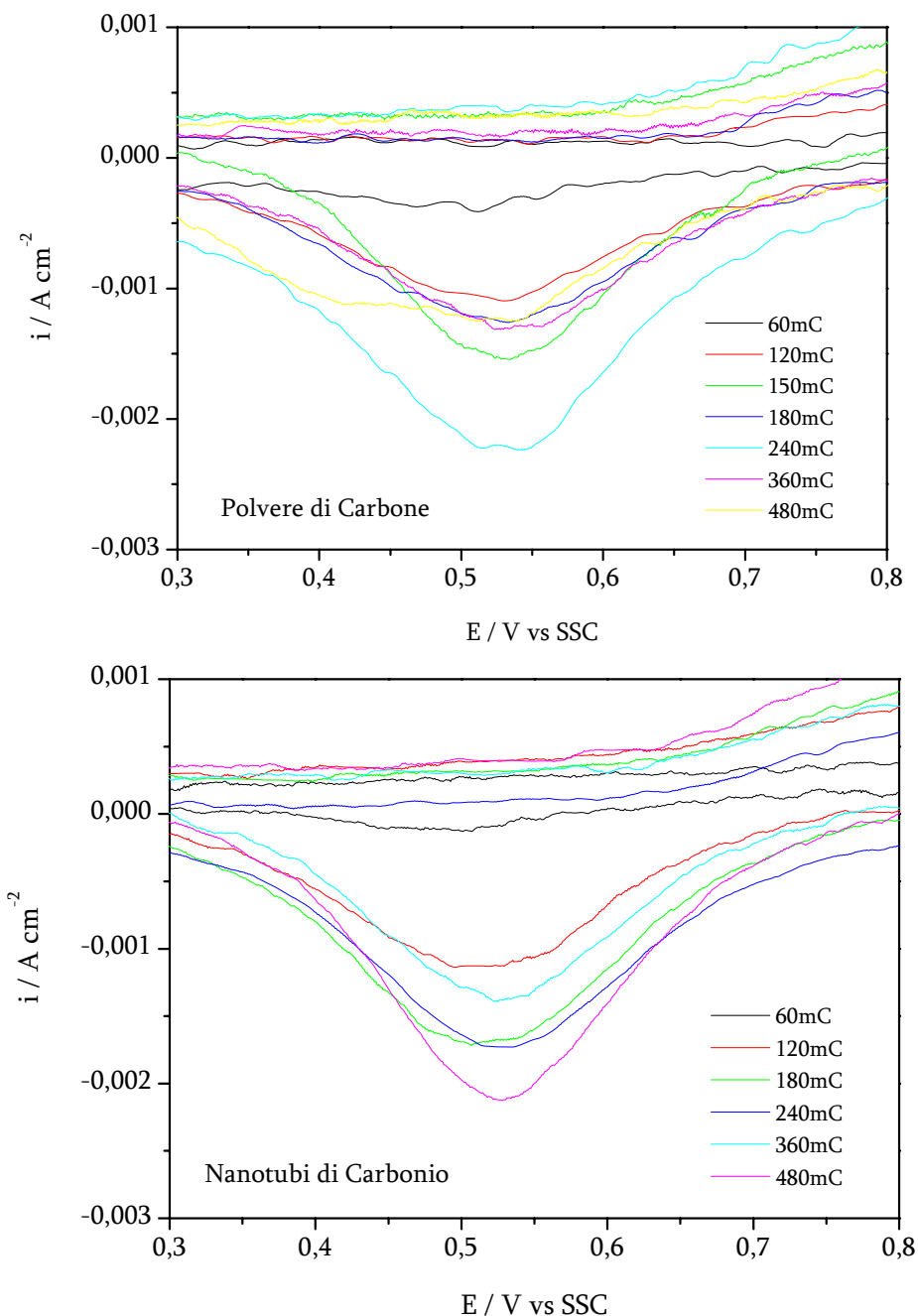


Fig.29. - *Espansione della zona relativa alla riduzione dell'ossido di platino delle curve CV in H_2SO_4 1 M dopo la deposizione PED di platino su polvere di carbone e nanotubi di carbonio*

Parallelamente la corrente di picco aumenta seguendo un andamento complesso con la carica di deposizione, indipendentemente dal tipo di substrato elettrodico (Fig.31).

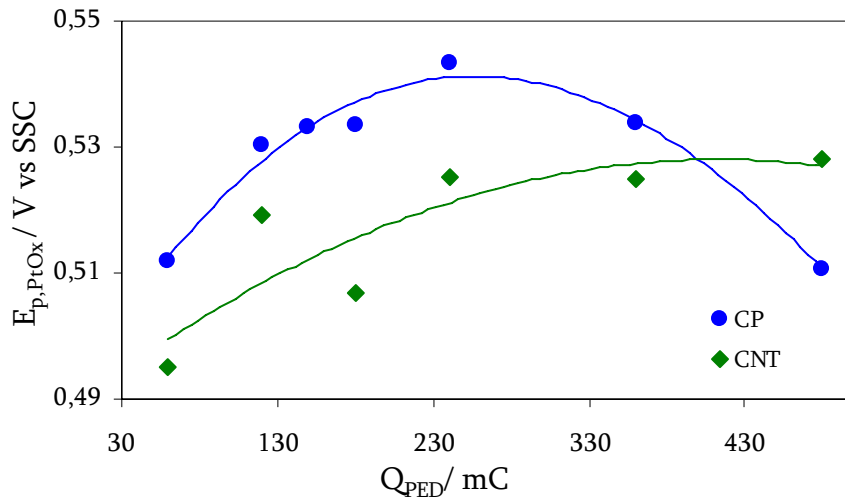


Fig.30. - *Potenziale di riduzione dell'ossido di platino in funzione della carica di elettrodeposizione*

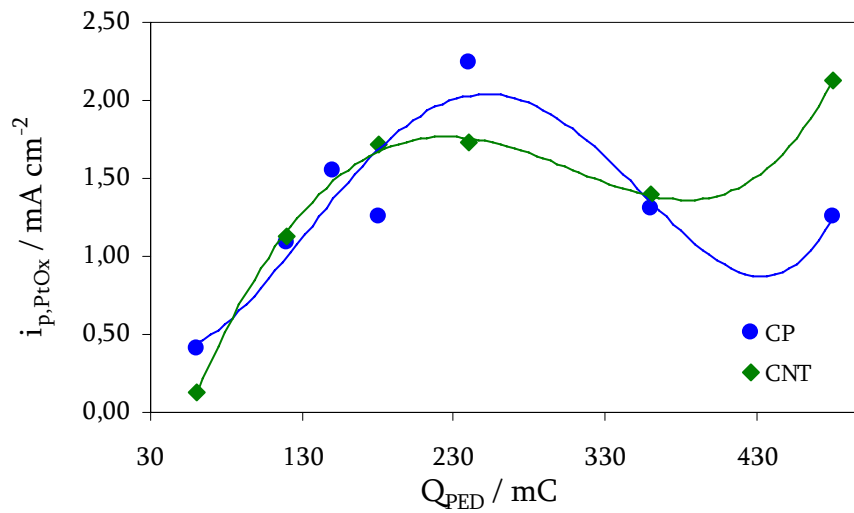


Fig.31. - *Dipendenza della corrente di picco dell'ossido di platino dalla carica applicata*

- Analisi morfologica

La morfologia dei depositi Pt/C è stata studiata con un microscopio FEG-SEM, che consente di raggiungere elevati ingrandimenti (fino a 10^6 x) per risolvere la microstruttura delle nanoparticelle.

Sono stati analizzati gli effetti sulla morfologia, sulla distribuzione dimensionale e sulla densità superficiale dei parametri (densità di corrente,) utilizzati nei processi di elettrodeposizione a corrente costante (GED) e ad impulsi di corrente.

Di seguito vengono riportate le immagini FEG-SEM a diversi ingrandimenti per i depositi GED e PED. Sono mostrate inizialmente i depositi ottenuti su polvere di carbone e poi, di seguito, quelli ottenuti su nanotubi di carbonio. Inoltre è stata calcolata la densità di particelle (N_p cm⁻²) presenti sulla superficie dell'elettrodo.

- Morfologia dei depositi GED

All'aumentare della carica applicata si ha un dipendenza complessa della densità di particelle (N_p) sulla superficie dell'elettrodo (Fig.32). Inizialmente il valore di N_p è piuttosto elevato con particelle tondeggianti con dimensione variabile fra 50 e 80 nm. Aumentando la densità di carica, N_p nel caso della polvere di carbone mantiene un valore quasi costante mentre nel caso dei nanotubi di carbonio prima diminuisce notevolmente per poi risalire nuovamente.

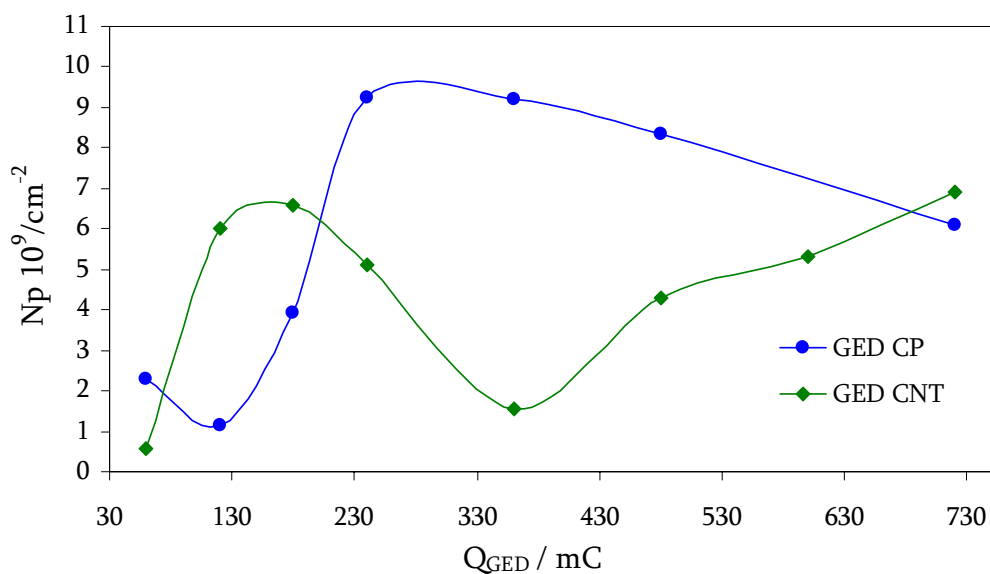


Fig.32. - *Dipendenza della densità superficiale di particelle di Pt dalla densità di carica per la deposizione GED su polvere di carbone e nanotubi di carbonio*
Polvere di carbone

Le immagini FEG-SEM dei depositi ottenuti con elettrolisi GED fino a 180 mC su polvere di carbone, mostrano una morfologia globulare, con una distribuzione dimensionale abbastanza omogenea, con particelle di dimensioni variabili (diametro: 100-200 nm) separate fra loro, che solo raramente tendono ad agglomerarsi (Fig.35). Un'analisi dettagliata della morfologia ad alti ingrandimenti, mostra che la superficie del deposito è costituita da nanoparticelle con diametro di 3-6 nm (Fig.33).

Le nanoparticelle ottenute a 240 mC hanno dimensioni fra 20 e 150 nm, con una distribuzione dimensionale meno uniforme di quelle depositate con cariche più basse (Fig.34). Un esame ad elevati ingrandimenti rivela una struttura superficiale che tende ad assumere un aspetto granuloso, indice di un inizio di crescita dendritica (Fig.36), anche se viene mantenuta la nanostruttura superficiale con particelle di 4-7 nm. La crescita dendritica può essere attribuita al fatto che è stata superata la densità di corrente limite.

Le immagini FEG-SEM dei depositi ottenuti con carica di deposizione superiore a 240 mC, mostrano una morfologia sempre più frastagliata e meno globulare nonché la formazione di grosse particelle fino a 400 nm. Un'analisi dettagliata della morfologia ad alti ingrandimenti, mostra una struttura superficiale dendritica sempre più accentuata poiché l'effetto della corrente limite è più marcato. Con l'accentuarsi della crescita dendritica, si nota inoltre la perdita delle nanoparticelle superficiali che tendono ad agglomerarsi e formare particelle più grandi (Fig.38).

Un esame della distribuzione dimensionale delle particelle nelle immagini mostra chiaramente che i depositi a più bassa carica applicata presentano una nucleazione di tipo istantaneo, mentre gli altri di tipo progressivo: diversi livelli di densità di corrente instaurano differenti meccanismi di nucleazione e crescita.

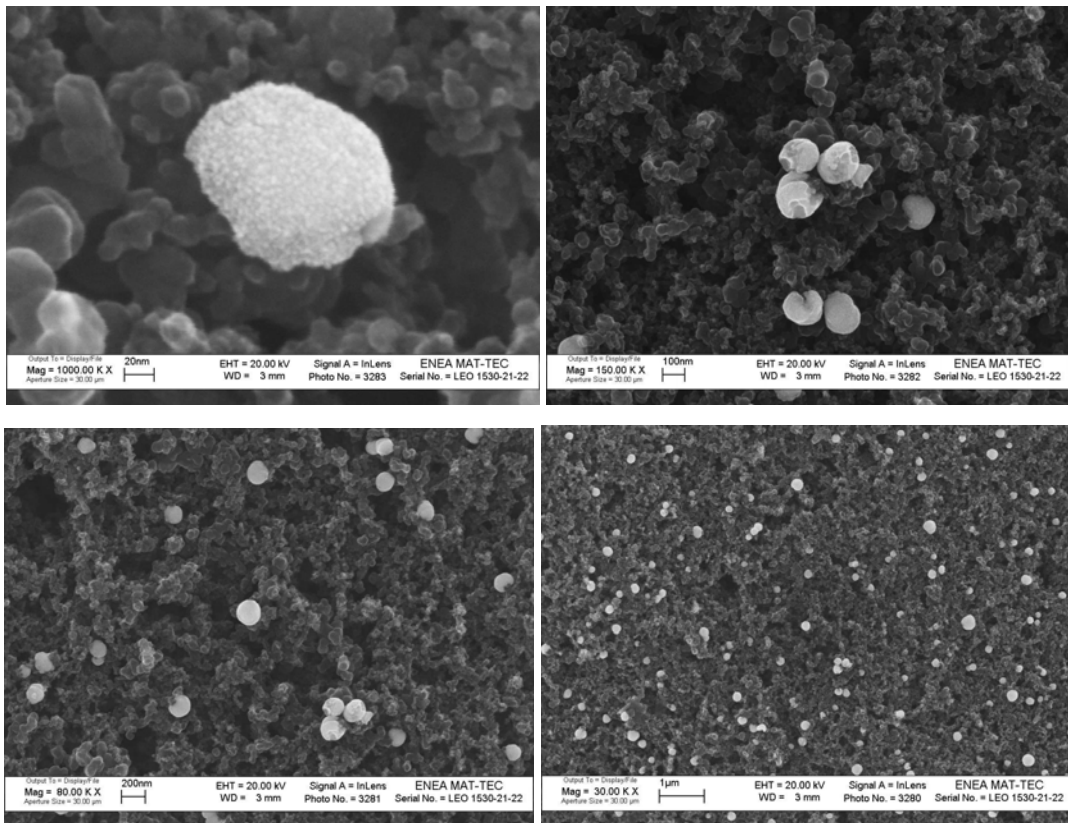


Fig.33. - *Morfologia del deposito GED su polvere di carbone ($i_{GED}=0,025 \text{ mA cm}^{-2}$ - $Q_{GED}=60 \text{ mC}$)*

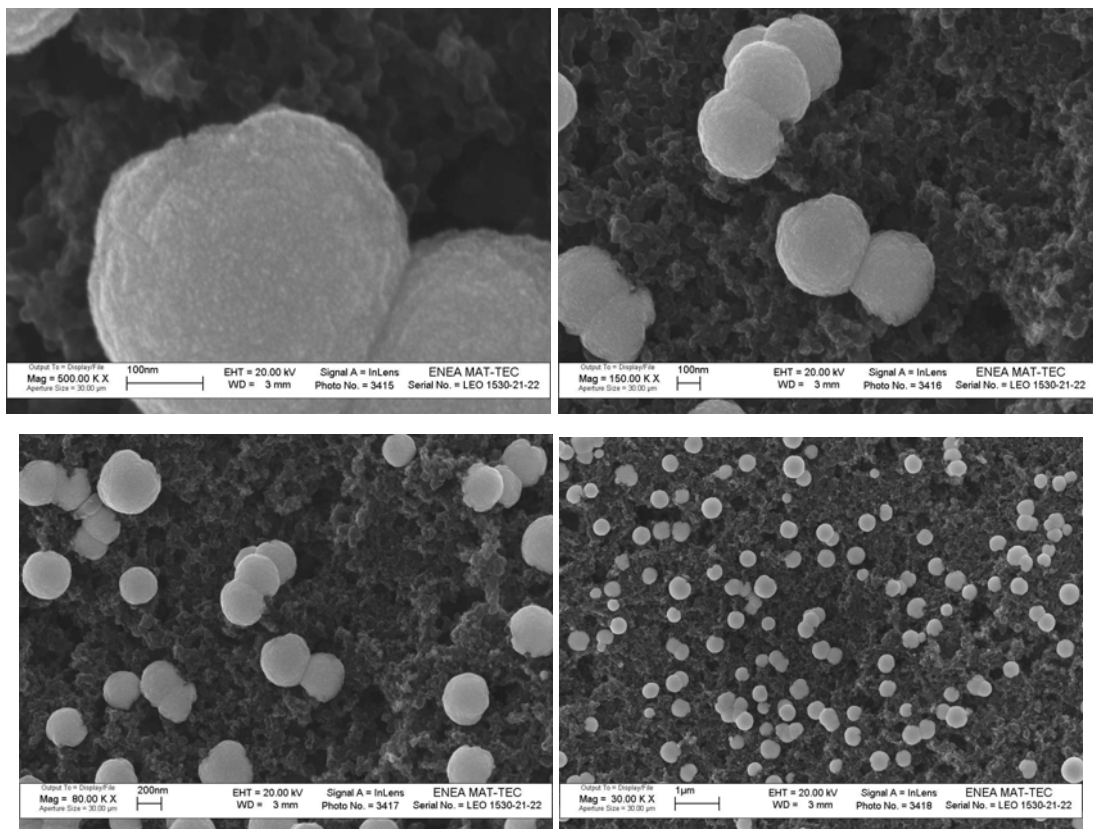


Fig.34. - *Morfologia del deposito GED su polvere di carbone ($i_{GED}=0,05 \text{ mA cm}^{-2}$ - $Q_{GED}=120 \text{ mC}$)*

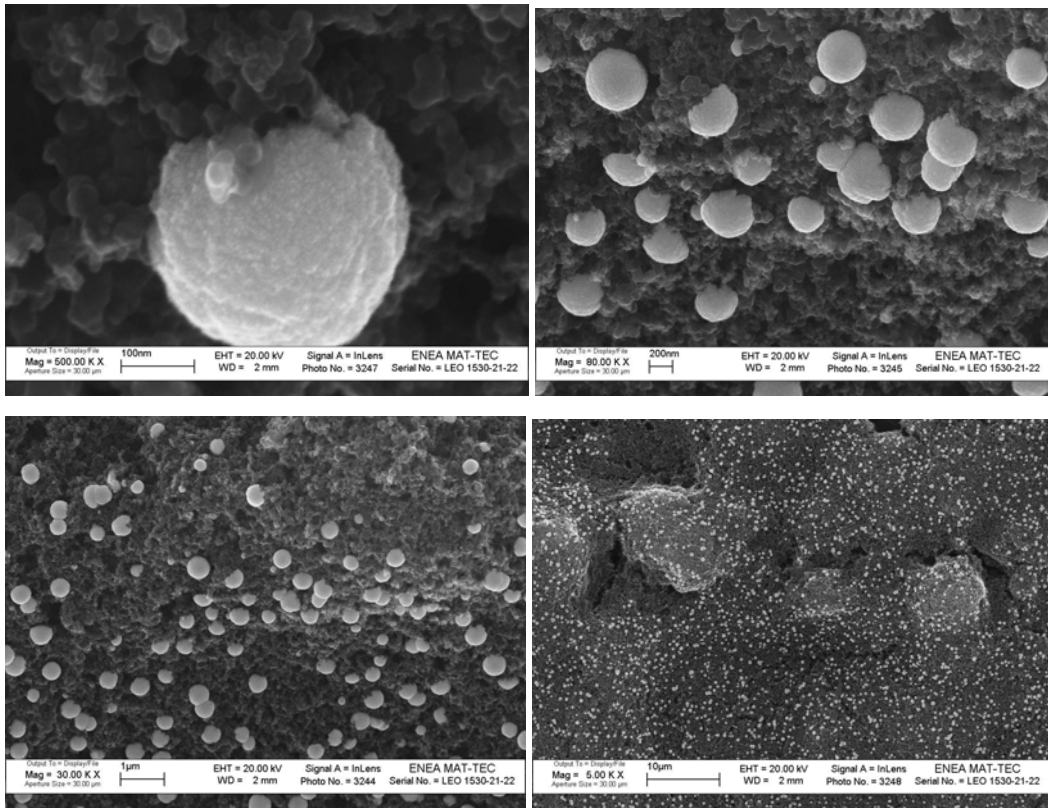


Fig.35. - *Morfologia del deposito GED su polvere di carbone ($i_{GED}=0,075 \text{ mA cm}^{-2}-Q_{GED}=180 \text{ mC}$)*

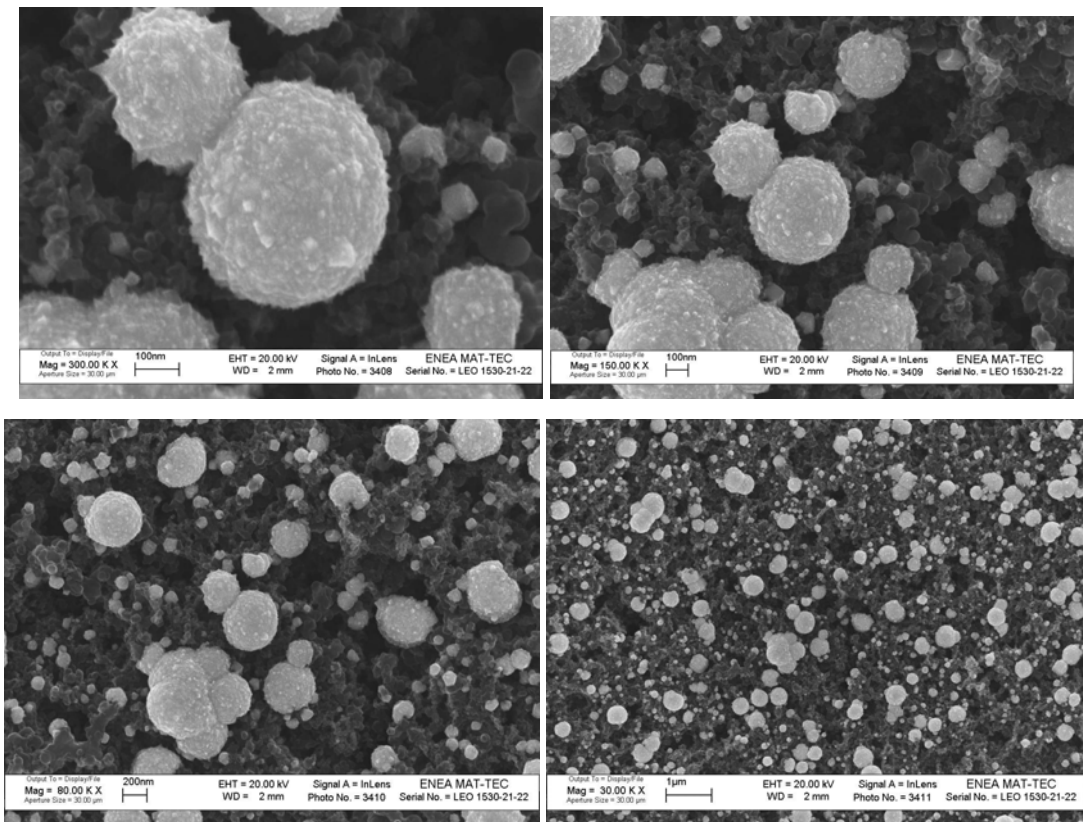


Fig.36. - *Morfologia del deposito GED su polvere di carbone ($i_{GED}=0,1 \text{ mA cm}^{-2} - Q_{GED}=240 \text{ mC}$)*

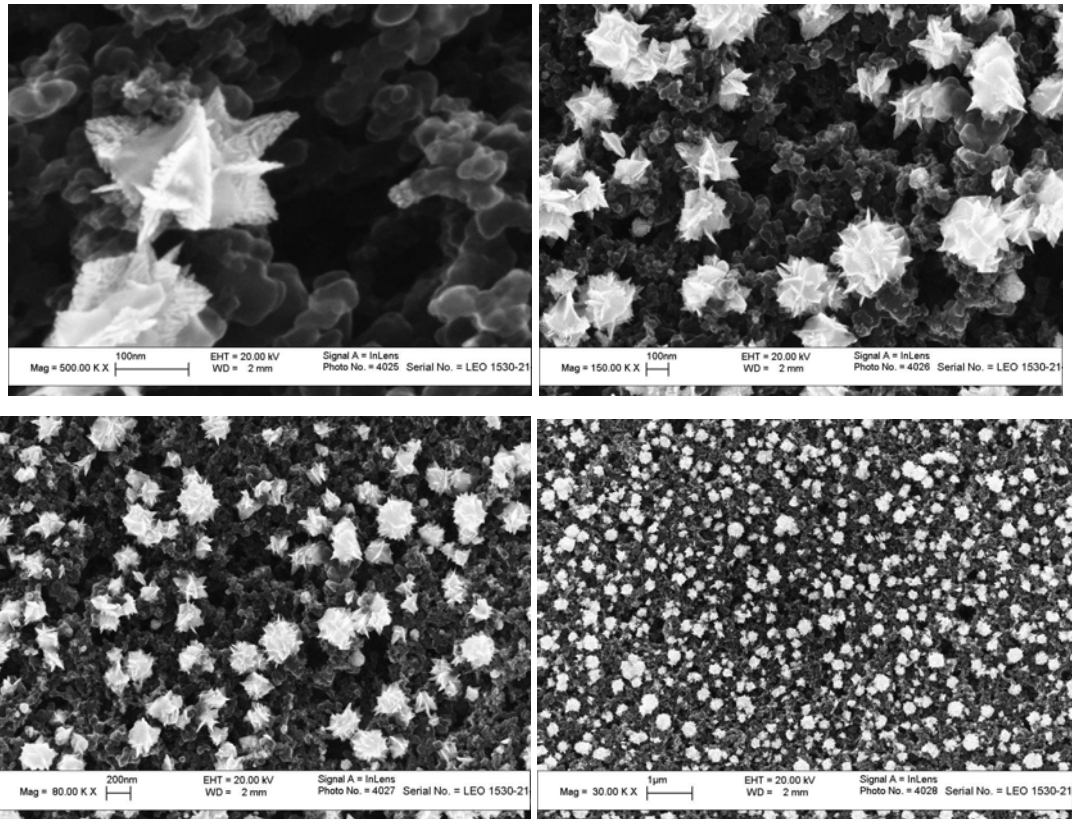


Fig.37. - *Morfologia del deposito GED su polvere di carbone ($i_{GED}=0,15 \text{ mA cm}^{-2} - Q_{GED}=360 \text{ mC}$)*

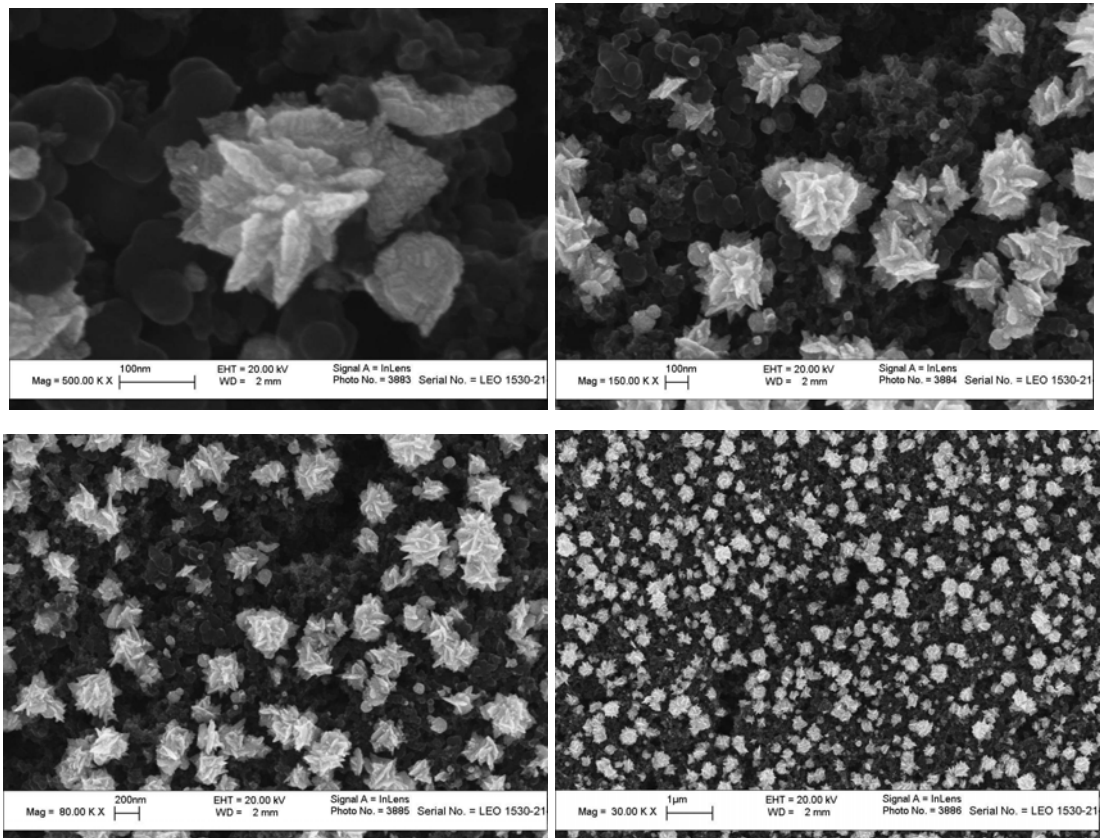


Fig.38. - *Morfologia del deposito GED su polvere di carbone ($i_{GED}=0,2 \text{ mA cm}^{-2} - Q_{GED}=480 \text{ mC}$)*

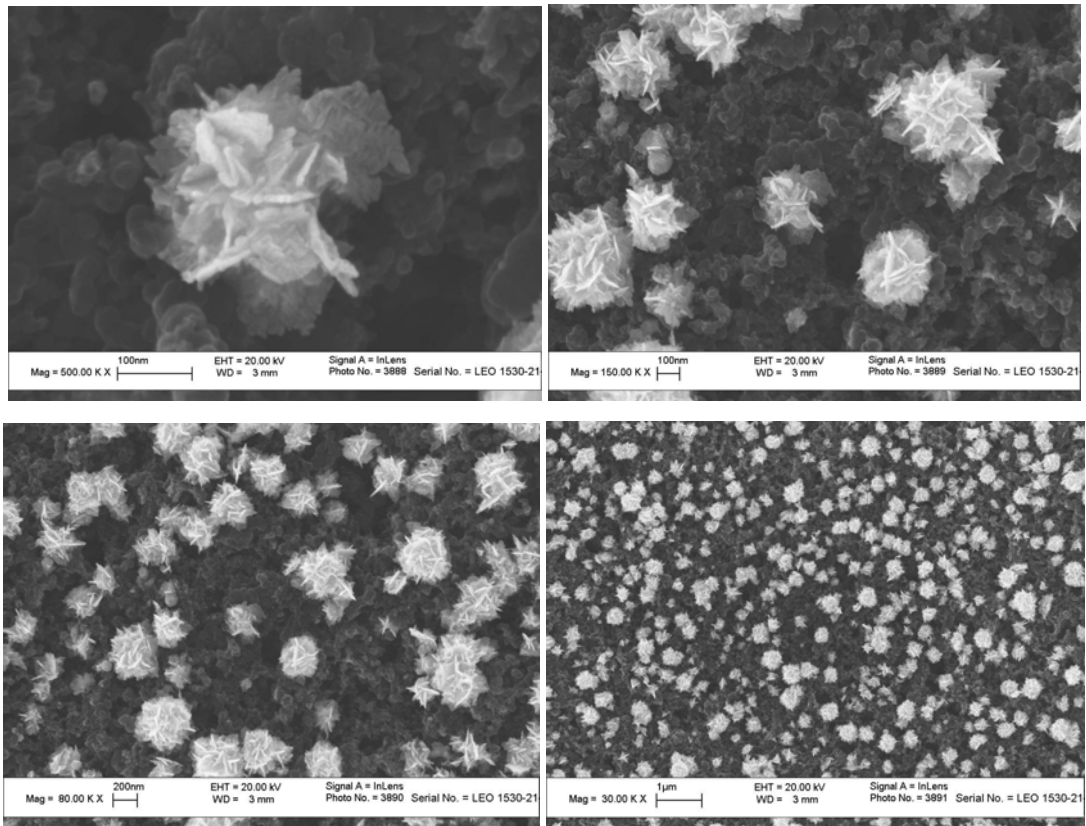


Fig.39. - Morfologia del deposito GED su polvere di carbone ($i_{GED}=0,3 \text{ mA cm}^{-2}$ - $Q_{GED}=720 \text{ mC}$)

Nanotubi di Carbonio

Della serie di depositi ottenuti su nanotubi di carbonio attraverso tecnica GED sono stati analizzati i campioni preparati con densità di carica da 60 a 720 mC cm⁻² (fig.)

Inizialmente per depositi a 60 mC il deposito di Pt presenta particelle tondeggianti con dimensione variabile fra 50 e 150 nm (Fig.40). Già per depositi a 120 mC si ha la formazione di particelle di dimensioni non uniformi e la morfologia superficiale tende a perdere le caratteristiche nanoparticelle cominciando ad assumere un aspetto maggiormente disordinato ma rimanendo comunque di forma globulare fino a cariche pari a 180 mC cm⁻² (Fig.42). Superato tale valore di carica, la morfologia subisce una netta modifica con formazione di grosse particelle frastagliate fino a 400 nm, insieme ad altre più numerose piccole fino a 20 nm, quindi con dimensioni estremamente disperse (Fig.43).

Un'analisi più attenta alla distribuzione delle particelle sulla superficie elettrodoica evidenzia che la deposizione GED su nanotubi di carbonio consente di depositare il platino con densità superficiale piuttosto elevata, per cariche superiori a 60 mC, ma non riesce a fornire dei depositi omogenei e con struttura ben definita, specialmente se si incrementa la densità di carica.

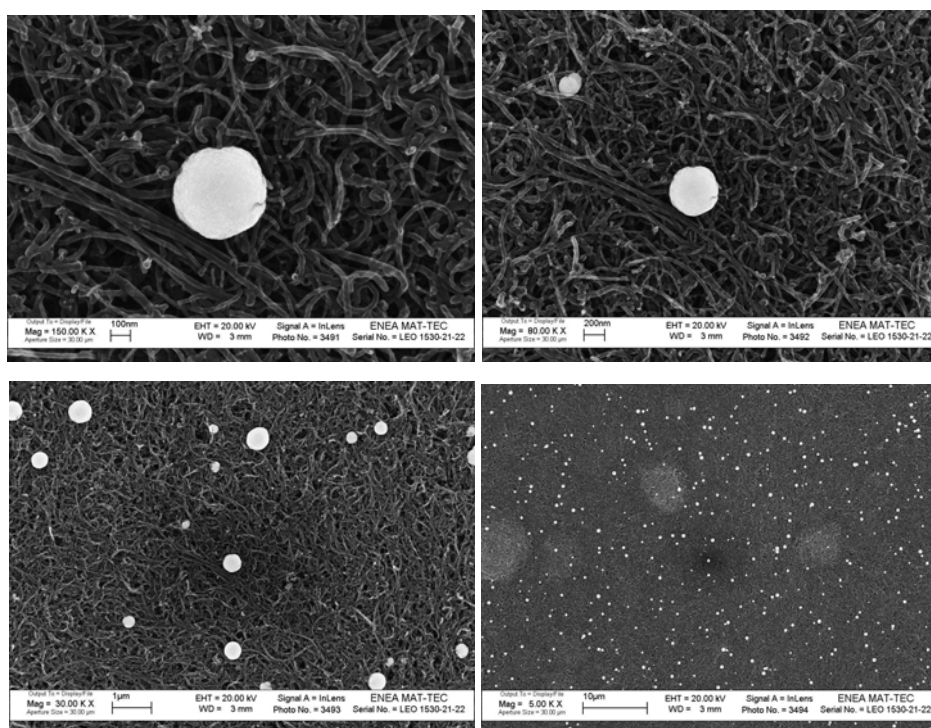


Fig.40. - *Morfologia del deposito GED su nanotubi di carbonio a parete multipla ($i_{GED}=0,025$ mA cm⁻² - $Q_{GED}=60$ mC)*

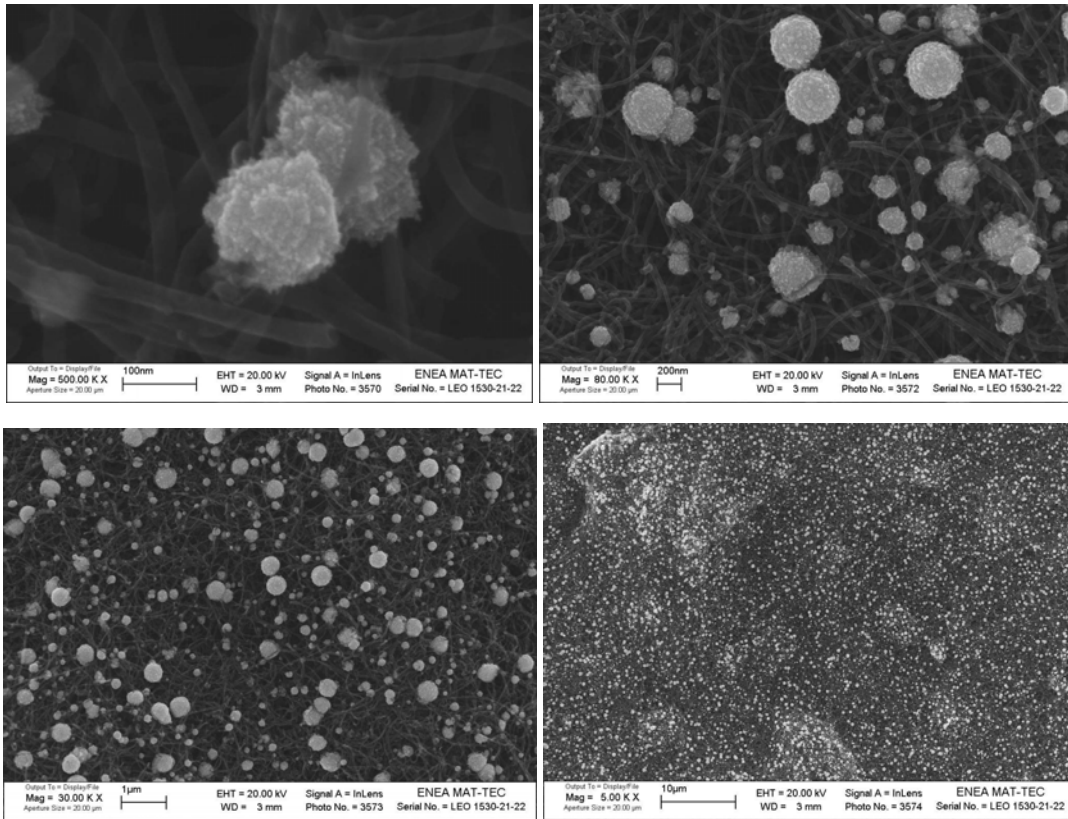


Fig.41. - *Morfologia del deposito GED su nanotubi di carbonio a parete multipla ($i_{GED}=0,05$ mA cm⁻² - $Q_{GED}=120$ mC)*

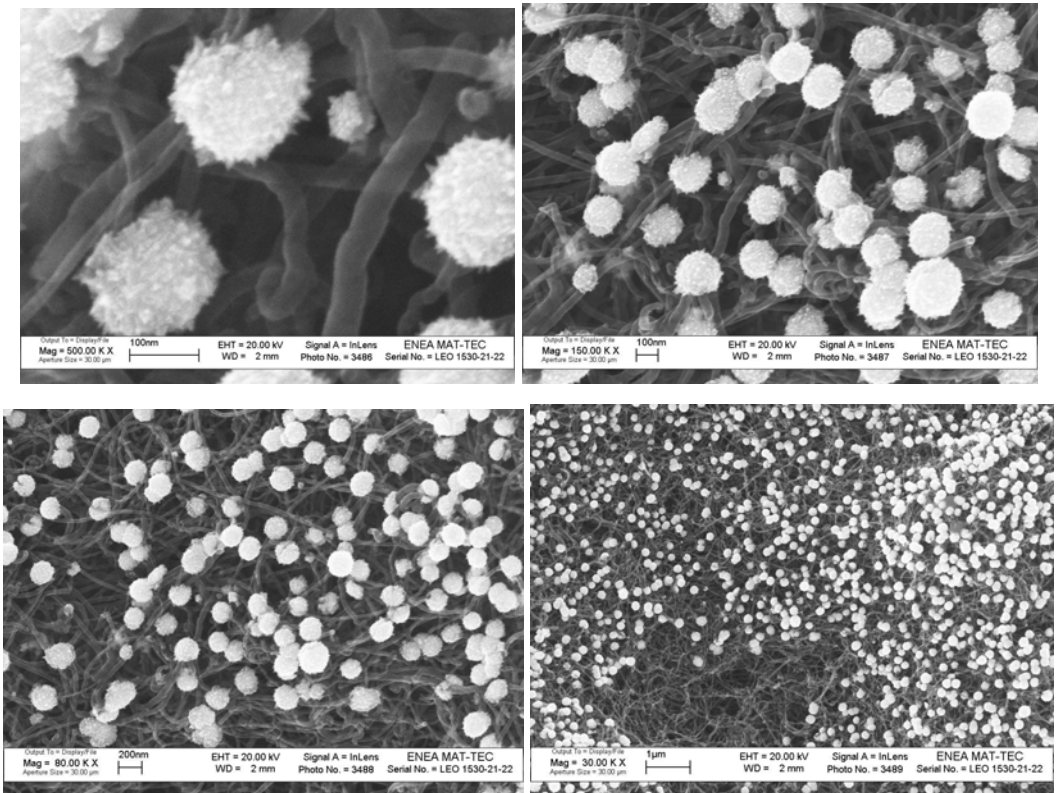


Fig.42. - *Morfologia del deposito GED su nanotubi di carbonio a parete multipla ($i_{GED}=0,075$ mA cm⁻² - $Q_{GED}=180$ mC)*

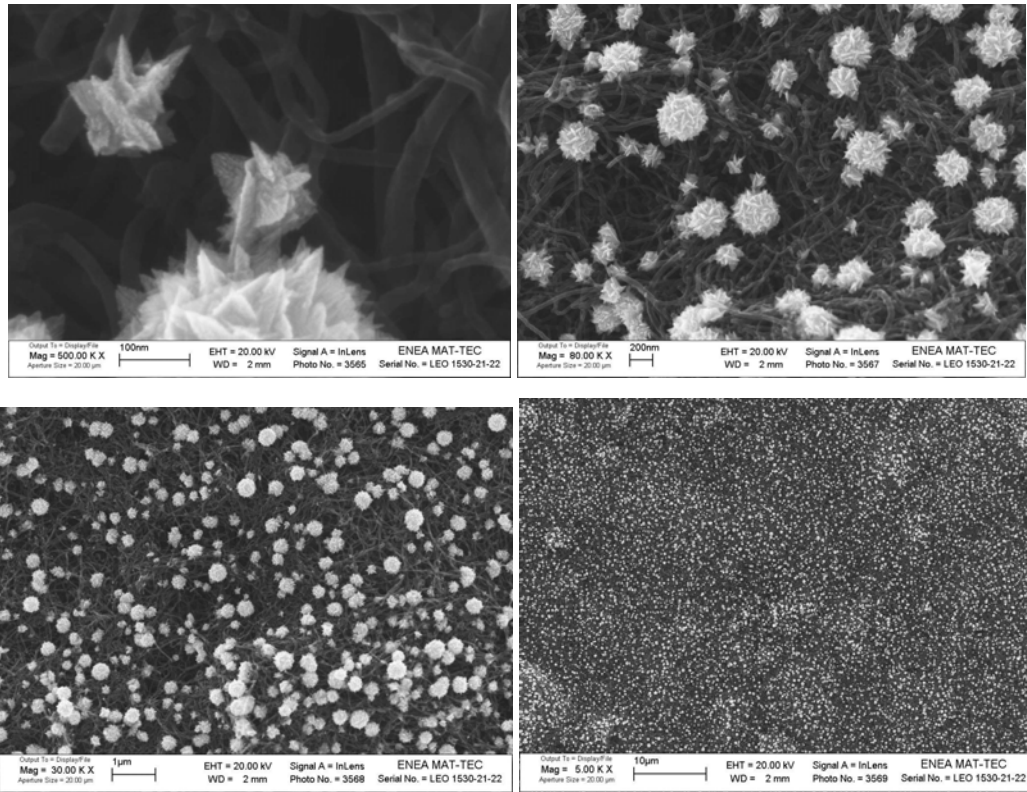


Fig.43. - Morfologia del deposito GED su nanotubi di carbonio a parete multipla ($i_{GED}=0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ - $Q_{GED}=240 \text{ mC}$)

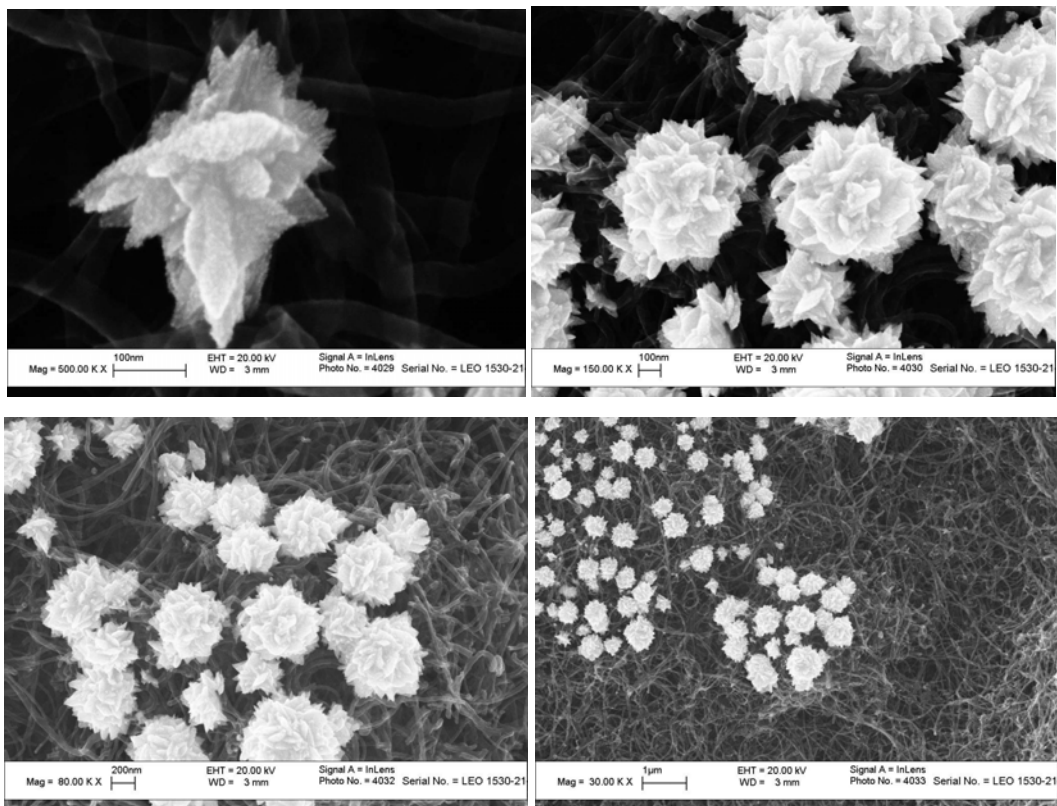


Fig.44. - Morfologia del deposito GED su nanotubi di carbonio a parete multipla ($i_{GED}=0,15 \text{ mA cm}^{-2}$ - $Q_{GED}=360 \text{ mC}$)

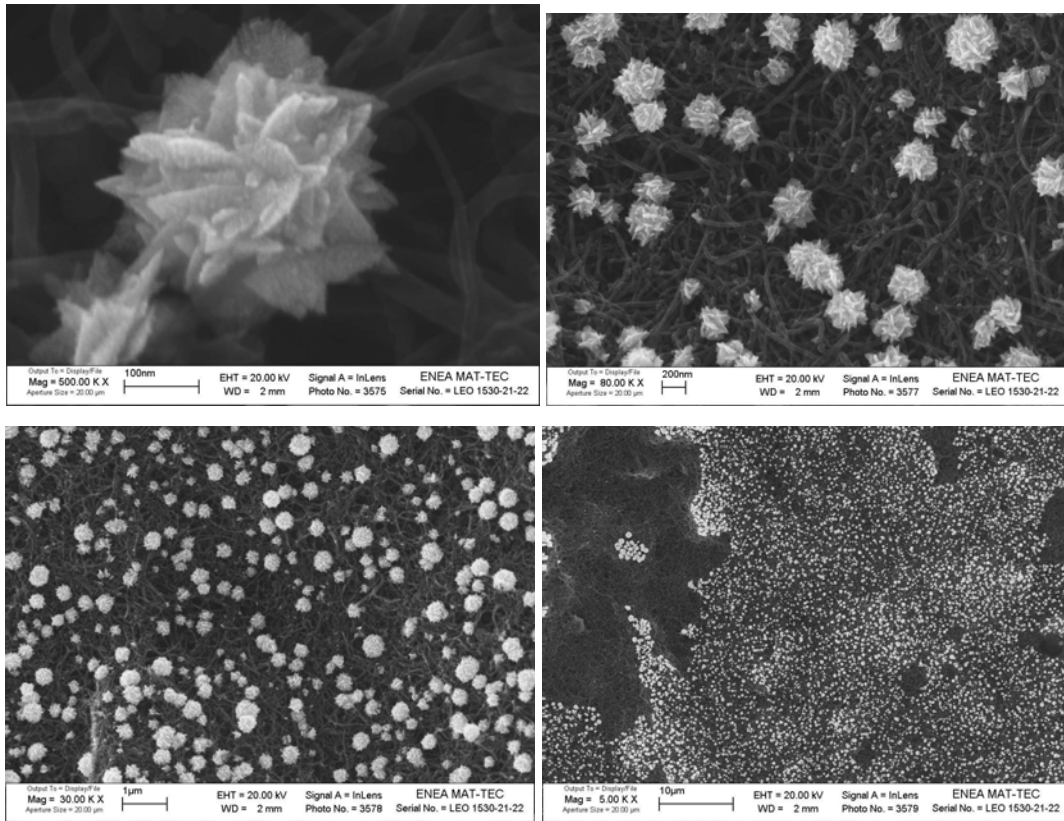


Fig.45. - Morfologia del deposito GED su nanotubi di carbonio a parete multipla ($i_{GED}=0,2$ $mAcm^{-2}$ - $Q_{GED}=480$ mC)

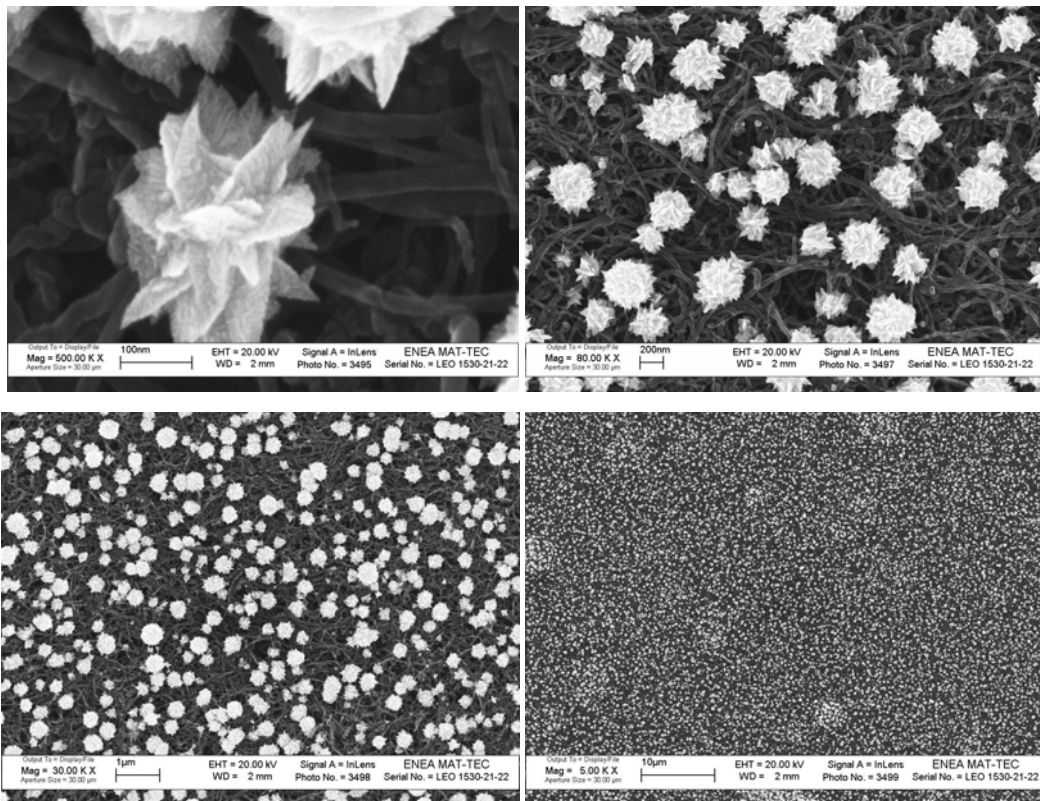


Fig.46. - Morfologia del deposito GED su nanotubi di carbonio a parete multipla ($i_{GED}=0,25$ $mAcm^{-2}$ - $Q_{GED}=600$ mC)

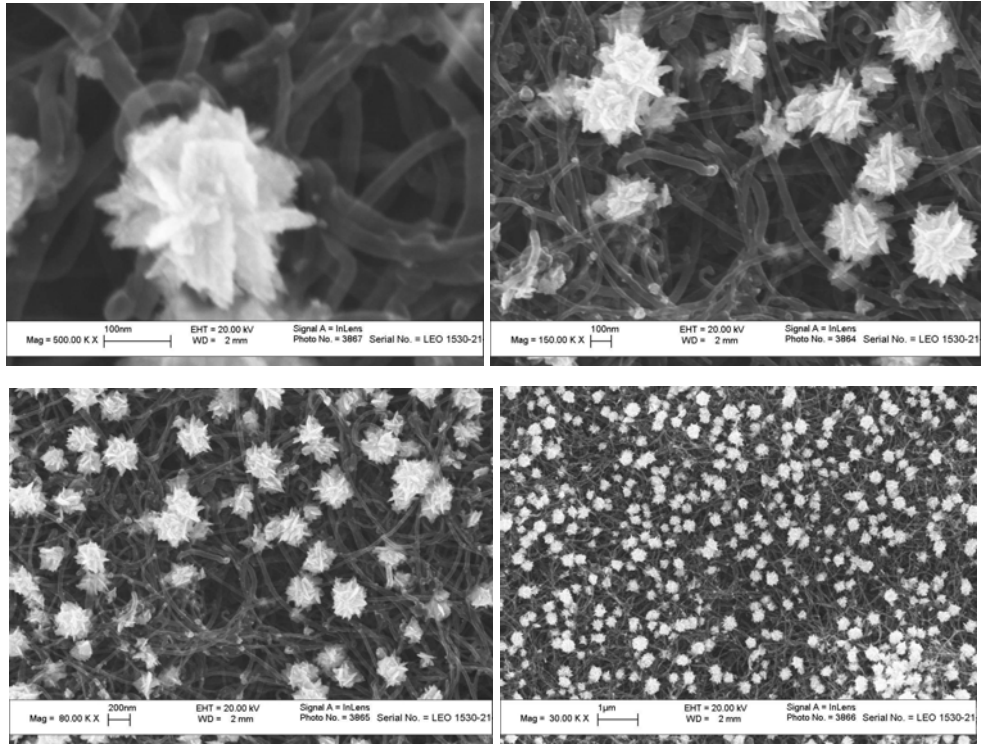


Fig.47. - *Morfologia del deposito GED su nanotubi di carbonio a parete multipla ($i_{GED}=0,3 \text{ mA cm}^{-2}$ - $Q_{GED}=720 \text{ mC}$)*

- Morfologia dei depositi PED

All'aumentare della carica applicata si ha un dipendenza della densità di particelle (N_p) sulla superficie dell'elettrodo simile per entrambi i substrati carboniosi (Fig. 48), inizialmente si osserva un aumento repentino della densità di particelle fino al raggiungimento di un massimo per cariche pari a 240 mC per poi scendere a valori inferiori incrementando la carica applicata.

Anche in questo caso al crescere della carica fornita nel processo di elettrodeposizione il sistema tende a produrre meno particelle e di dimensioni superiori. Nel caso dei nanotubi di carbonio l'andamento di N_p presenta un massimo in corrispondenza della transizione globulare-dendritica della struttura delle particelle.

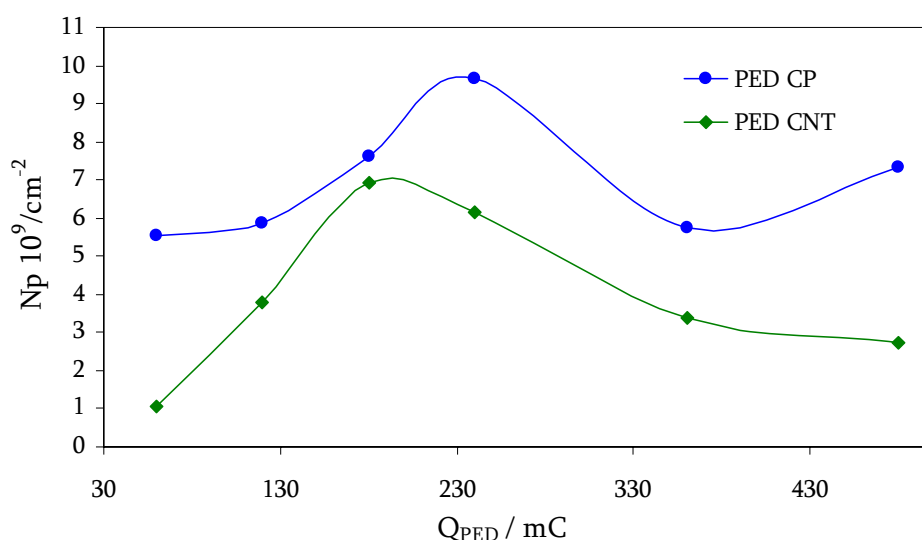


Fig.48. - *Dipendenza della densità superficiale di particelle di Pt dalla densità di carica per la deposizione PED su polvere di carbone e nanotubi di carbonio*

Polvere di carbone

Inizialmente le immagini FEG-SEM dei depositi mostrano una morfologia globulare, con particelle di dimensioni poco variabili (diametro: 100-150 nm) separate fra loro, che in alcuni rari casi tendono ad agglomerarsi mentre la distribuzione dimensionale è sempre più omogenea (fig.49). Un'analisi dettagliata della morfologia ad alti ingrandimenti, mostra che la superficie del deposito è costituita da nanoparticelle con diametro di 3-6 nm.

Per il deposito ottenuto a 150 mC sono presenti delle formazioni quasi cubiche non dendritiche di poche decine di nanometri con una fitta nanostruttura superficiale sempre di 3-6 nm (Fig.51).

Man mano che Q_{ED} aumenta, la dimensione delle particelle tende a non mantenersi costante e risultando in una distribuzione dimensionale poco omogenea con particelle di dimensioni variabili (diametro: 10-300 nm) nanostrutturate in superficie (3-7 nm) (Fig.50).

Le immagini FEG-SEM mostrano che all'aumentare della carica si ha il passaggio da una morfologia di tipo globulare con superficie nanostrutturata ad una di tipo frastagliato (Fig.52), con una elevata superficie specifica ed ancora parzialmente nanostrutturata (7-9 nm).

Per una carica di deposizione superiore a 180 mC cm^{-2} , le particelle di Pt, pur aumentando mantenendo le stesse dimensioni medie, perdono man mano la struttura sferica, assumendone una a "rosa del deserto" molto frastagliata (Fig.54), e definendola maggiormente all'aumentare della carica con la formazione di ampie lamelle con una superficie scarsamente nanostrutturata caratterizzata da particelle più grandi (8-15 nm).

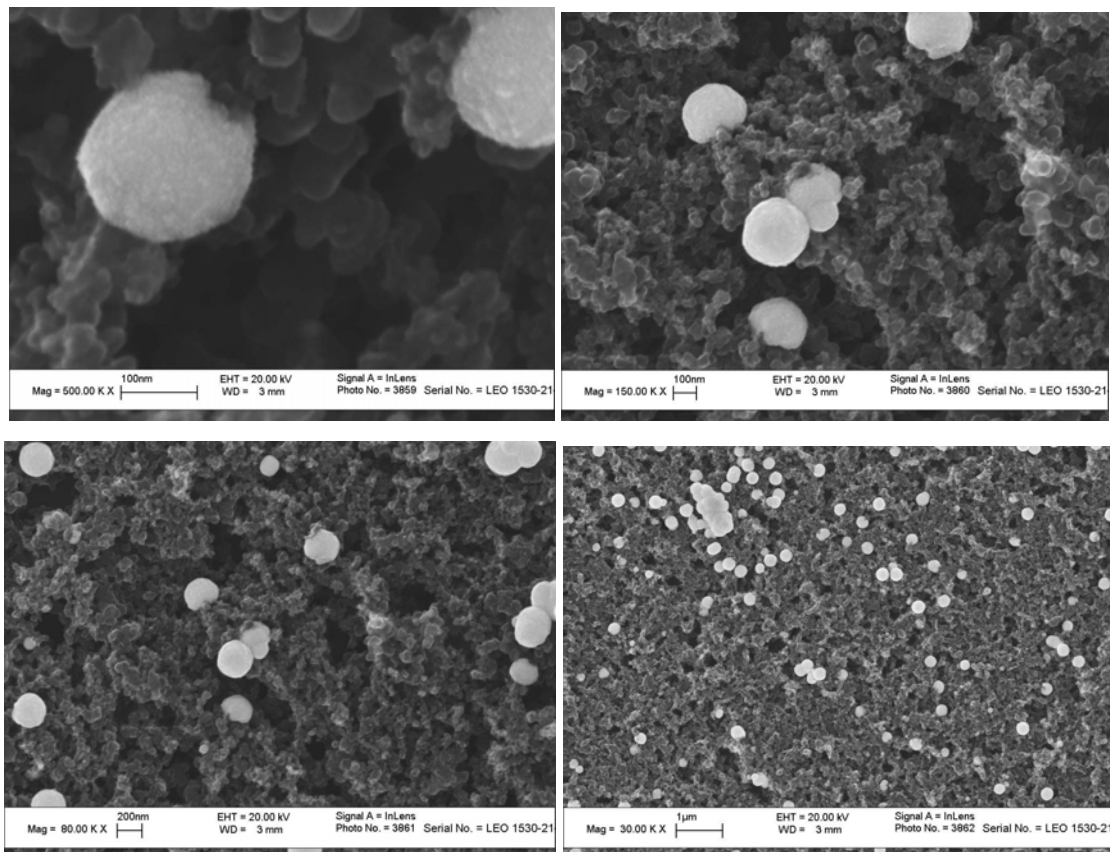


Fig.49. - *Morfologia dei depositi PED su polvere di carbone ($i_{PED}=0,075 \text{ mA cm}^{-2}$ - $Q_{PED}=60 \text{ mC}$)*

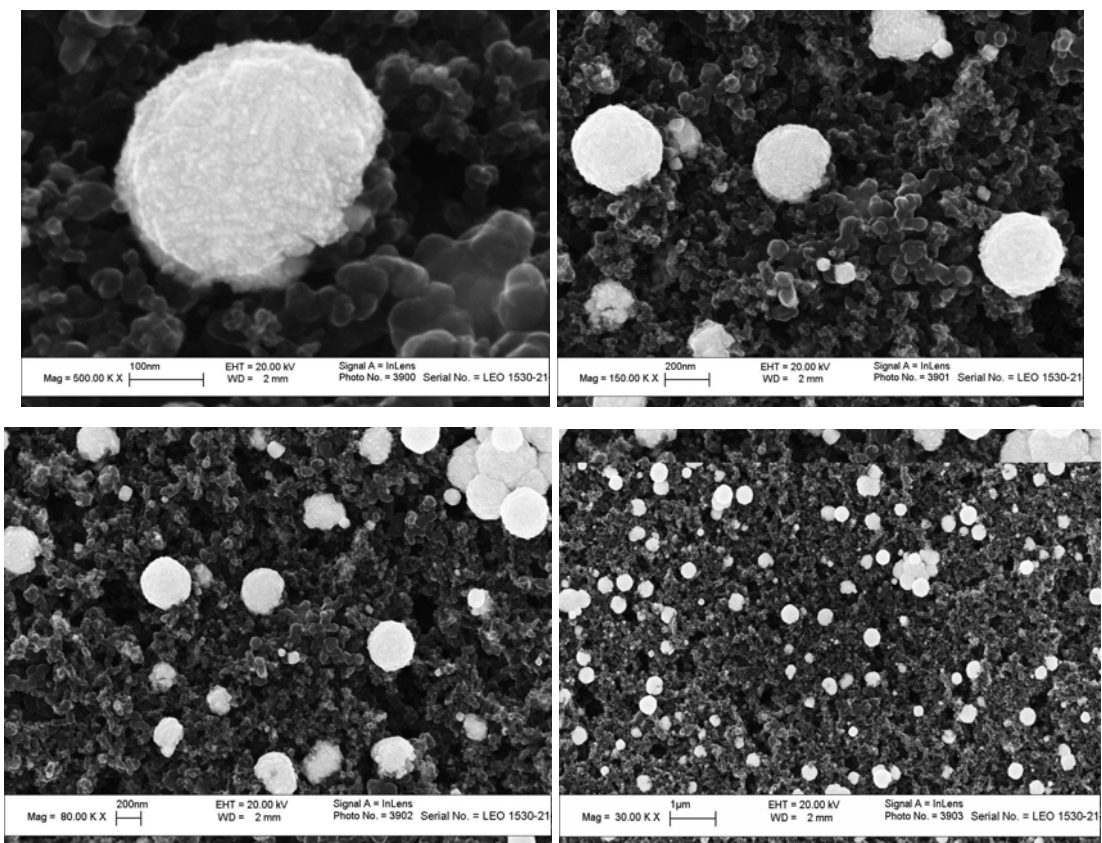


Fig.50. - *Morfologia dei depositi PED su polvere di carbone ($i_{PED}=0,15 \text{ mA cm}^{-2}$ - $Q_{PED}=120 \text{ mC}$)*

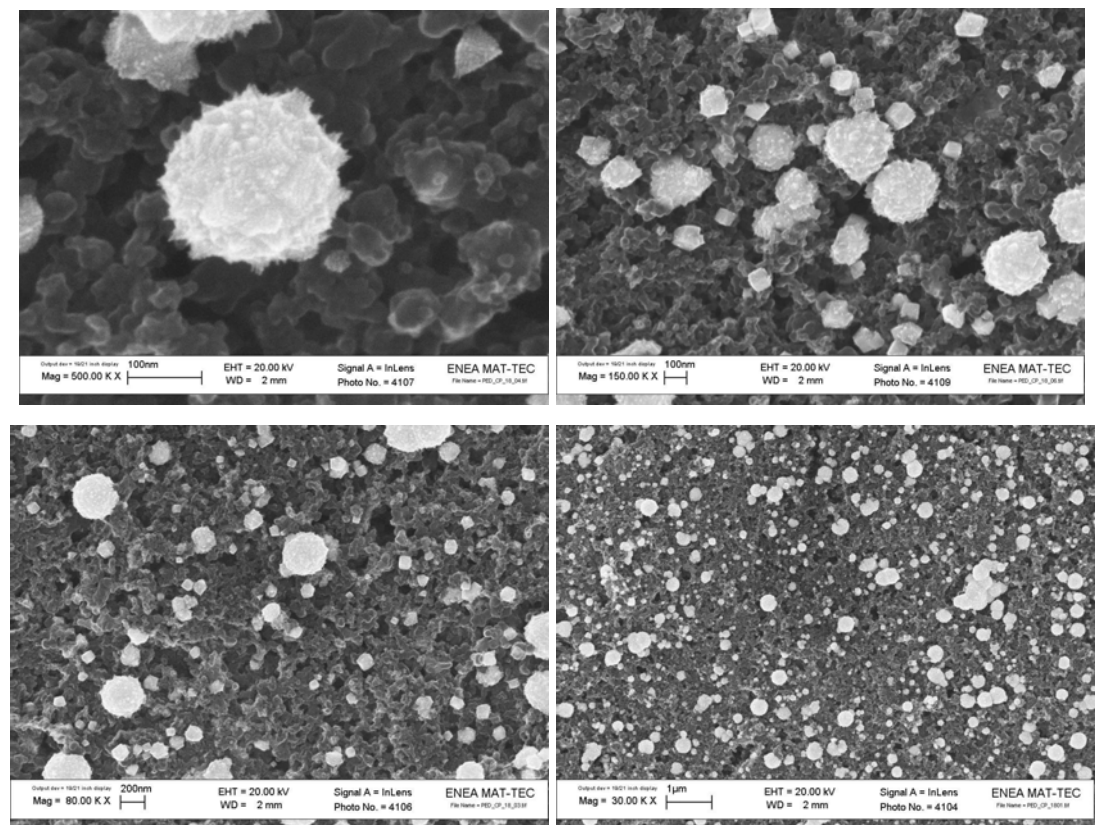


Fig.51. - *Morfologia dei depositi PED su polvere di carbone ($i_{PED}=0,188 \text{ mA cm}^{-2}$ - $Q_{PED}=150 \text{ mC}$)*

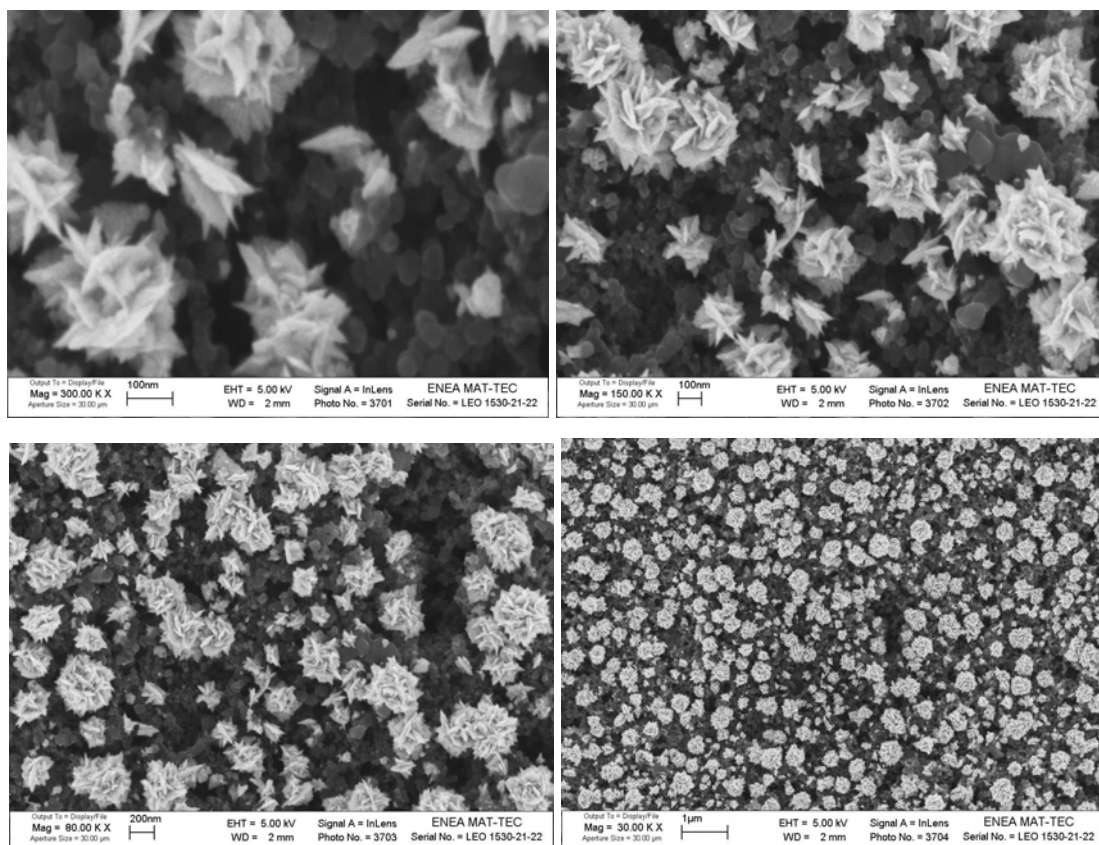


Fig.52. - *Morfologia dei depositi PED su polvere di carbone ($i_{PED}=0,225 \text{ mA cm}^{-2}$ - $Q_{PED}=180 \text{ mC}$)*

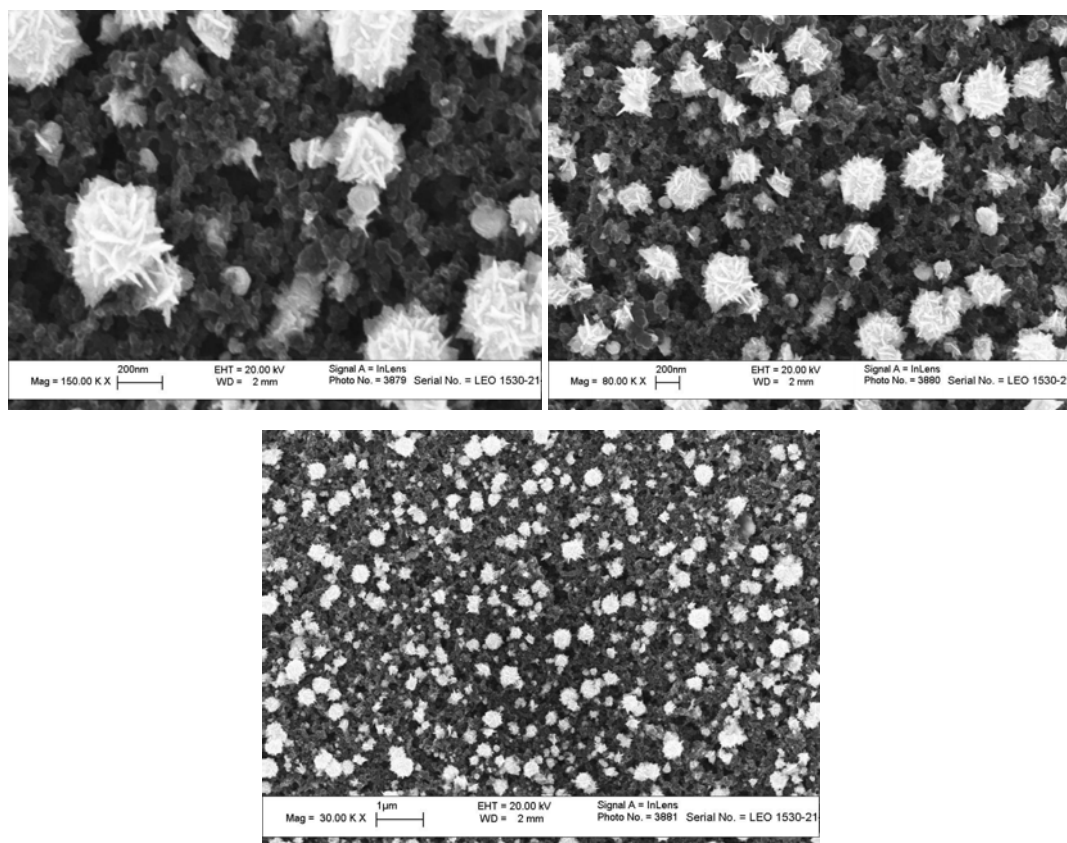


Fig.53. - *Morfologia dei depositi PED su polvere di carbone ($i_{PED}=0,3 \text{ mA cm}^{-2}$ - $Q_{PED}=240 \text{ mC}$)*

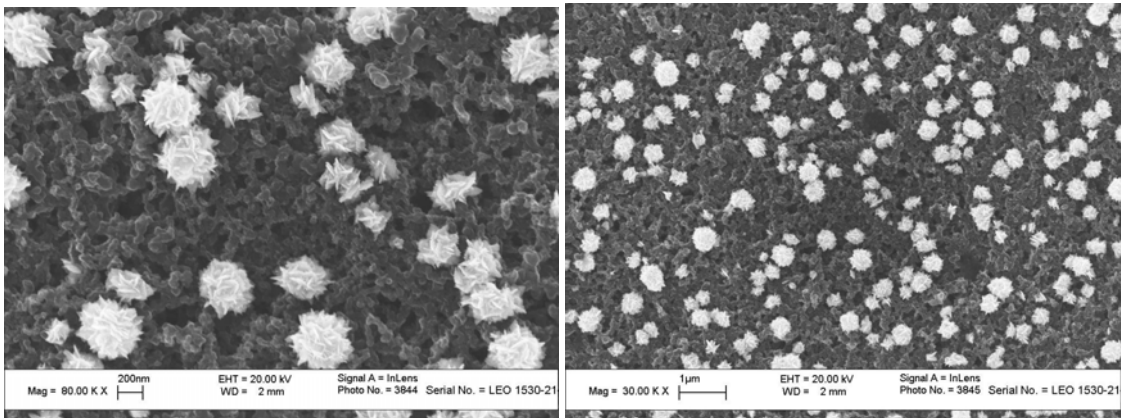
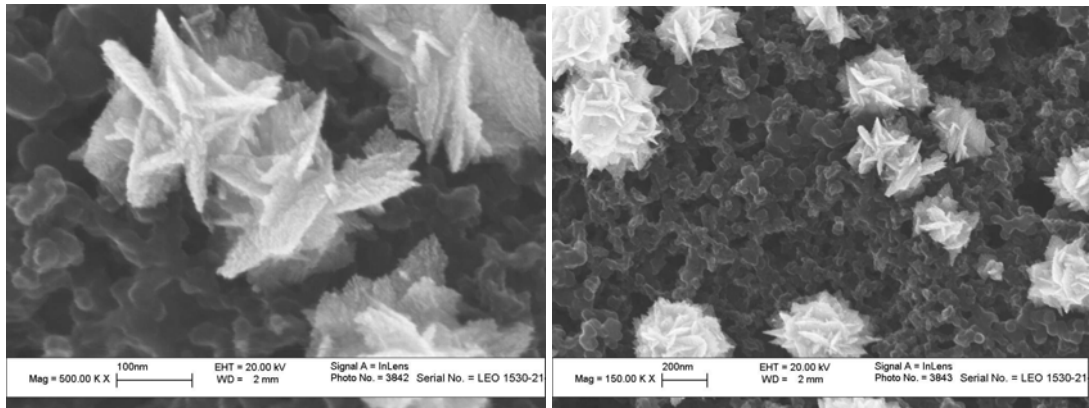


Fig.54. - *Morfologia dei depositi PED su polvere di carbone ($i_{PED}=0,45 \text{ mA cm}^{-2}$ - $Q_{PED}=360 \text{ mC}$)*

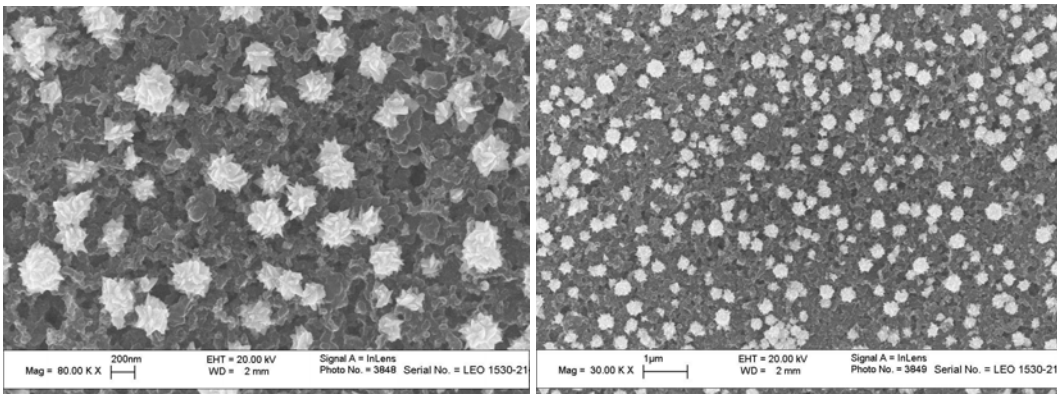
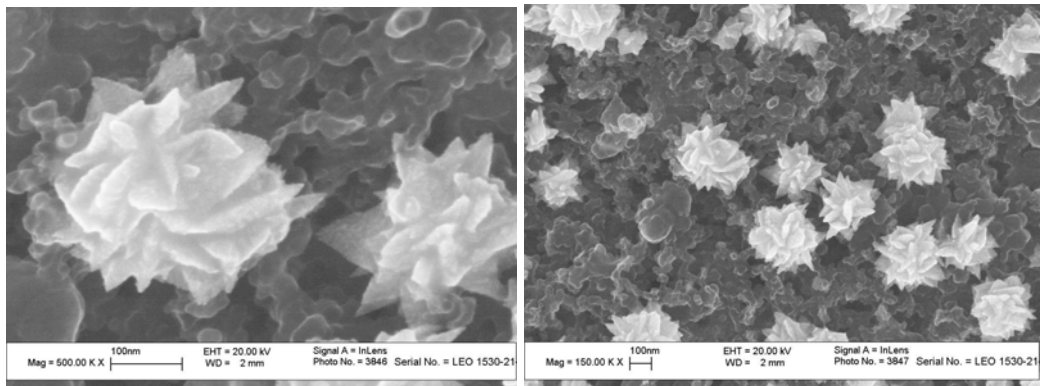


Fig.55. - *Morfologia dei depositi PED su polvere di carbone ($i_{PED}=0,6 \text{ mA cm}^{-2}$ - $Q_{PED}=480 \text{ mC}$)*

Nanotubi di carbonio

Di seguito vengono riportate le immagini FEG-SEM per i depositi PED ottenuti su nanotubi di carbonio.

A bassa carica applicata le immagini FEG-SEM dei depositi mostrano un deposito con una morfologia globulare, con una distribuzione dimensionale poco omogenea, con particelle di dimensioni molto variabili (diametro: 10-300 nm) separate tra di loro (Fig.57). Un esame più dettagliato della superficie a 250 kx, mostra che la superficie del deposito è costituita da nanoparticelle con diametro di 3-5 nm.

Applicando una carica tra 180 mC e 240 mC, la morfologia del deposito subisce una modifica e la superficie delle particelle presenta delle strutture aghiformi. Queste si trasformano a cariche più elevate fino a comporre quella struttura a “rosa del deserto” già precedentemente incontrata.

Aumentando la densità di carica le dimensioni delle particelle tendono ad aumentare fino a 400 nm. Per cariche superiori a 240 mC è da notare che nonostante si creino strutture dendritiche (Fig.61), si mantiene la nanostruttura superficiale, anche se con la formazione di particelle più grandi (7-10 nm). La distribuzione delle particelle sulla superficie elettrodica si presenta meno uniforme di quella ottenuta su polvere di carbone.

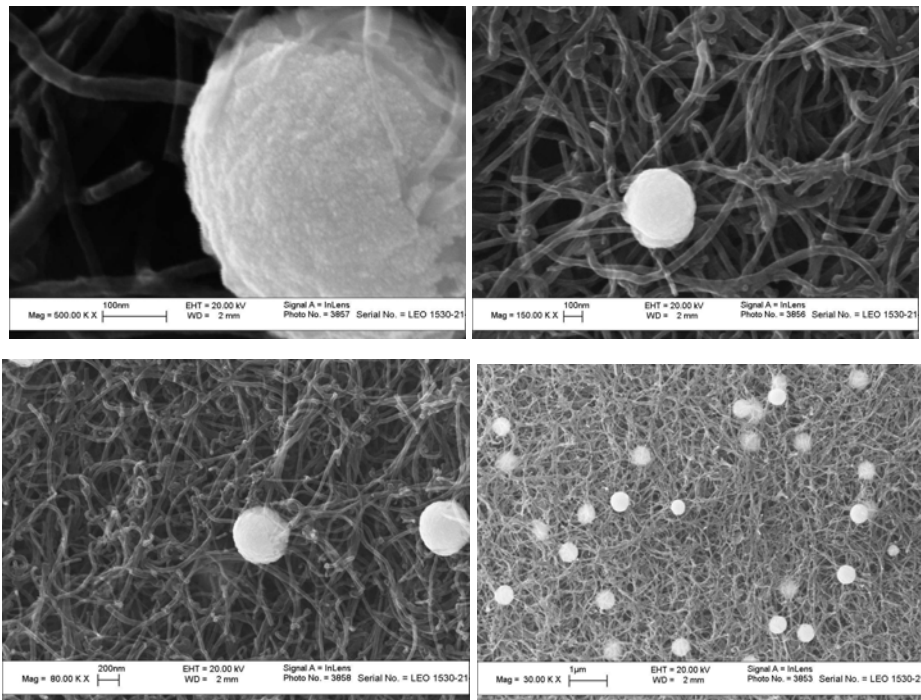


Fig.56. - *Morfologia dei depositi PED su nanotubi di carbonio a parete multipla ($i_{PED}=0,075$ mA cm⁻² - $Q_{PED}=60$ mC)*

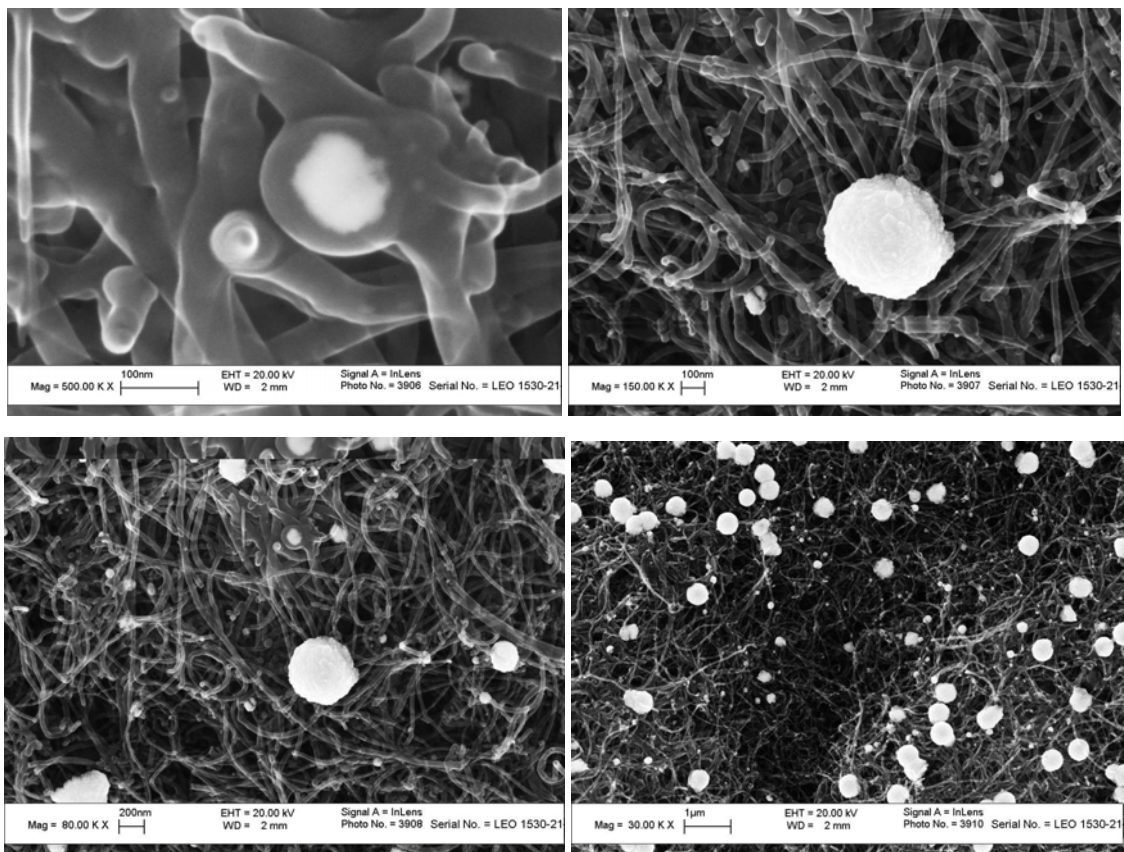


Fig.57. - *Morfologia dei depositi PED su nanotubi di carbonio a parete multipla ($i_{PED}=0,15 \text{ mA cm}^{-2}$ - $Q_{PED}=120 \text{ mC}$)*

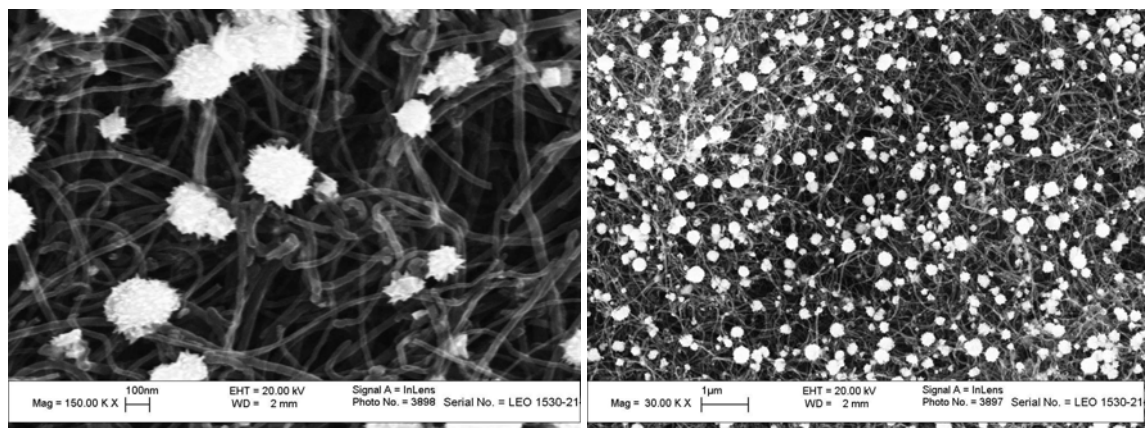


Fig.58. - *Morfologia dei depositi PED su nanotubi di carbonio a parete multipla ($i_{PED}=0,225 \text{ mA cm}^{-2}$ - $Q_{PED}=180 \text{ mC}$)*

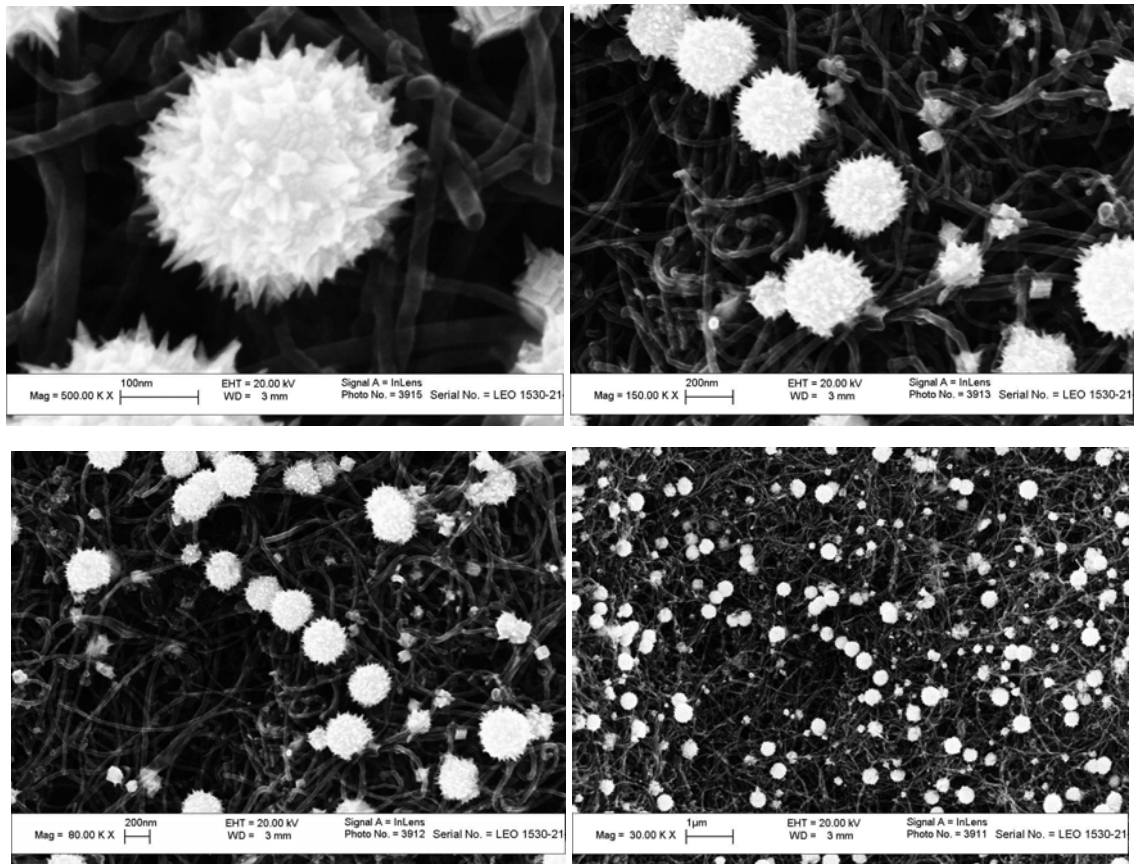


Fig.59. - *Morfologia dei depositi PED su nanotubi di carbonio a parete multipla ($i_{GED}=0,3 \text{ mA cm}^{-2}$ - $Q_{GED}=240 \text{ mC}$)*

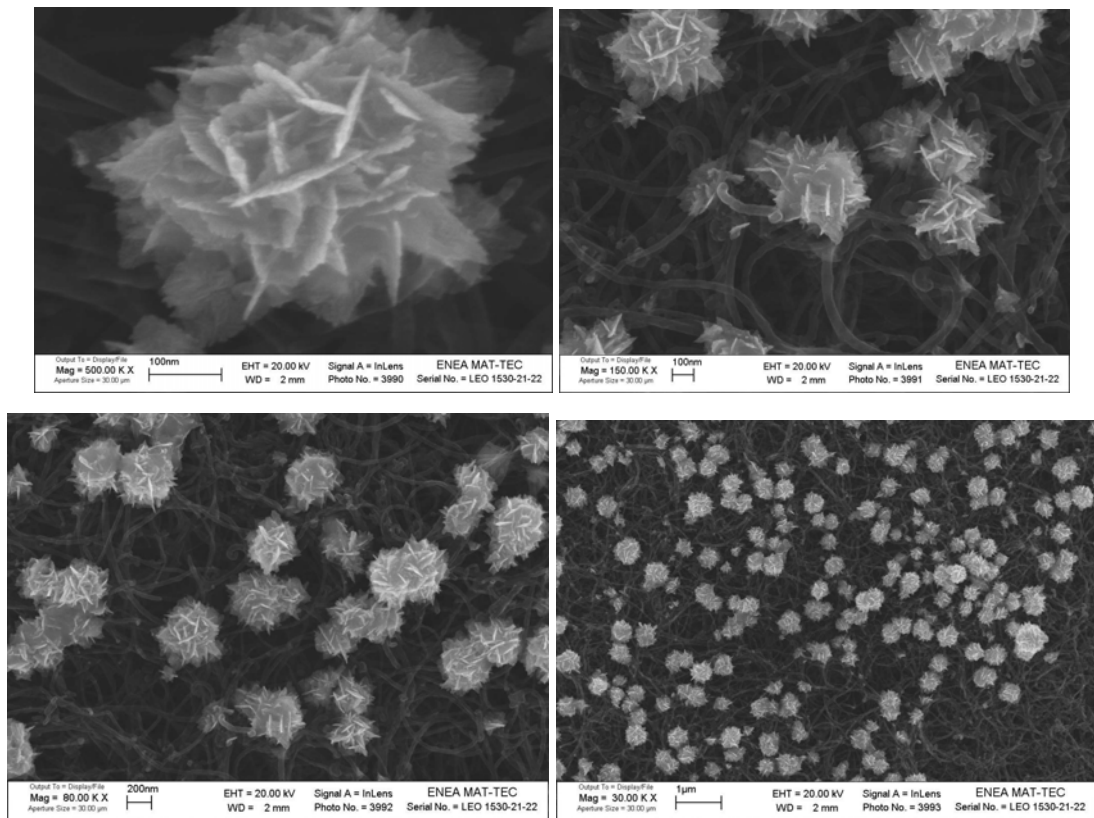


Fig.60. - *Morfologia dei depositi PED su nanotubi di carbonio a parete multipla ($i_{PED}=0,45 \text{ mA cm}^{-2}$ - $Q_{PED}=360 \text{ mC}$)*

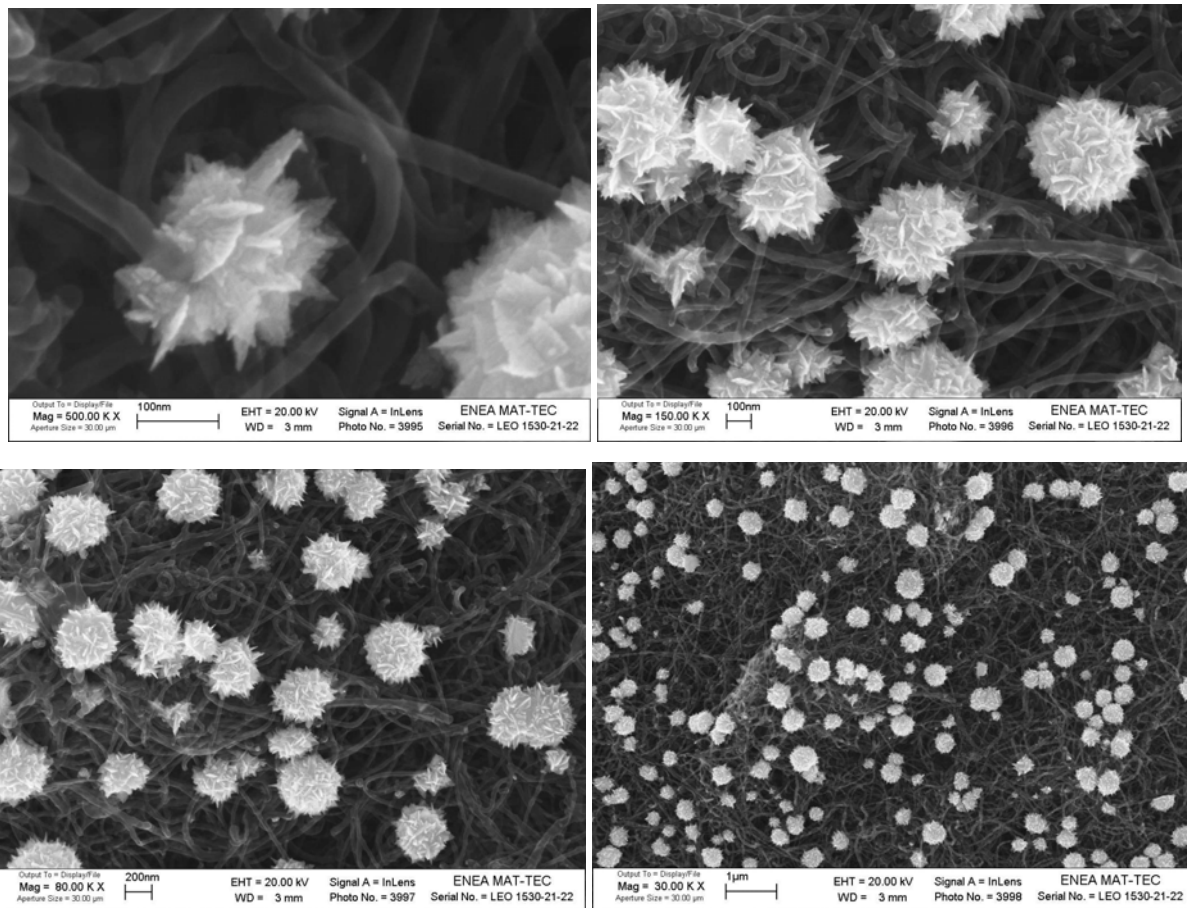


Fig.61. - *Morfologia dei depositi PED su nanotubi di carbonio a parete multipla ($i_{PED}=0,6 \text{ mA cm}^{-2}$ - $Q_{PED}=480 \text{ mC}$)*

In conclusione le analisi effettuate mediante FEG-SEM evidenziano fondamentalmente tre differenti stati dei depositi di platino ottenuti, in funzione dell'aumento della Q_{ED} impiegata: una forma sferica con nanostruttura superficiale, una crescita dendritica caratterizzata da una struttura aghiforme presente sulla superficie delle particelle ed infine dei depositi a “rosa del deserto” con la formazione di una struttura lamellare.

In particolare, si è osservato che la PED produce più facilmente depositi di tipo lamellare su CP e di tipo dendritico su CNT.

Inoltre, con entrambe le tecniche di deposizione, la distribuzione e le dimensioni delle particelle sui substrati ad elevato sviluppo superficiale appaiono omogenee ed uniformi.

È possibile quindi concludere che le tecniche di polarizzazione a singolo (GED) e multiplo (PED) impulso, sia su polvere di carbone che su nanotubi di carbonio, permettono un buon controllo della morfologia e producono una superficie estesamente nanostrutturata (3-8 nm).

- Carico di platino

Non essendo stato possibile eseguire un'analisi chimica per ricavare il carico di platino data la bassissima quantità che si andava a depositare, si è proceduto con uno studio delle immagini FEG-SEM dei depositi di catalizzatore. In questo modo è stato possibile calcolare la densità superficiale di particelle ($N_p \text{ cm}^{-2}$) e il carico di platino (L_{Pt}) presenti sulla superficie dell'elettrodo di GC. Le immagini scelte (80 Kx) sono quelle che meglio hanno permesso di distinguere fra loro le particelle e quindi, tramite il loro conteggio, di calcolarne la densità superficiale.

All'aumentare della quantità di metallo sulla superficie, diminuisce la sovratensione di scarica dello ione H^+ ; quindi parte della corrente applicata viene consumata per la riduzione dello ione idrogeno presente in soluzione, facendo così diminuire l'efficienza della deposizione del platino. L'efficienza di deposizione è calcolata come rapporto fra il carico di Pt determinato sperimentalmente e quello calcolato teoricamente. Il valore del carico di platino calcolato $L_{Pt,calc}$ è stato determinato utilizzando la legge di Faraday:

$$L_{Pt} = \frac{MM \cdot Q_{ED}}{4F}$$
$$\text{efficienza} = \frac{L_{Pt,mis}}{L_{Pt,calc}}$$

La dipendenza dell'efficienza dalla carica applicata per l'elettrolisi mostra un andamento per i due substrati e per le due tecniche di elettrodeposizione molto simile: si ha una diminuzione dell'efficienza all'aumentare della carica applicata (Fig. 62).

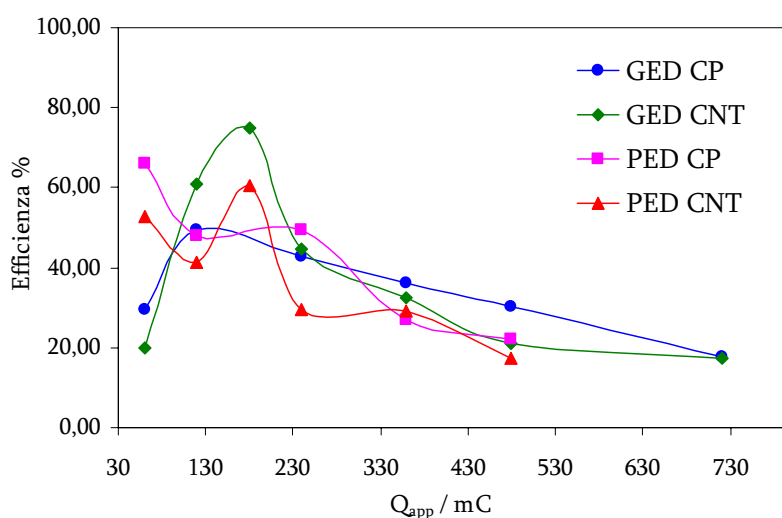


Fig.62. - *Dipendenza dell'efficienza di deposizione dalla carica applicata durante l'elettrolisi GED*

Questo andamento, come è stato detto, è da attribuire al fenomeno della scarica di idrogeno sul platino del sistema Pt/C. La sovratensione per la scarica dell'idrogeno sul supporto carbonioso è elevata, quindi inizialmente sul substrato avviene solo la deposizione del platino (Fig.63). Poi all'aumentare della quantità di metallo sulla superficie parte della corrente applicata viene consumata per la riduzione di H^+ facendo così diminuire l'efficienza della deposizione del Pt.

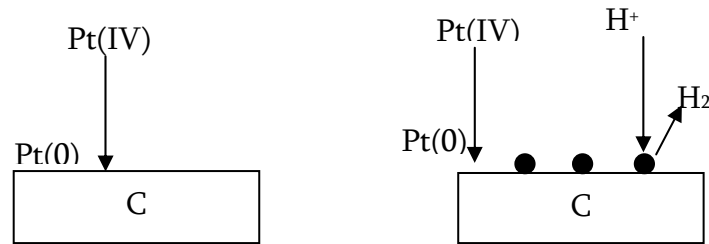


Fig.63. - Schema del fenomeno della scarica di idrogeno sull'elettrodo di GC.

L'andamento del carico di platino con la carica di elettrodeposizione è simile per i due substrati elettrodici (Fig. 64). Le curve presentano un massimo intorno a 180 mC. Prima del massimo, all'aumentare della carica di deposizione, quindi della corrente applicata, il carico di platino aumenta drasticamente. Immediatamente dopo il massimo i valori del carico di Pt diminuiscono e tendono, a prescindere dalla tecnica e dal substrato, allo stesso valore a causa della diminuzione dell'efficienza del processo. È da notare che su polvere di carbone viene depositato una quantità di Pt maggiore che nel caso dei nanotubi di carbonio. Questo è attribuibile ad una differenza sostanziale del numero di siti di nucleazione per il platino che risultano comunque inferiori, nonostante i nanotubi abbiano subito un trattamento in acido nitrico, rispetto alla polvere di carbone tal quale.

In conclusione è di interesse notare che attraverso l'impiego di un campo elettrico a prescindere dal tipo di substrato carbonioso utilizzato, il contenuto di Pt può essere notevolmente ridotto ($<0,1 \text{ mg cm}^{-2}$) rispetto alle tecniche tradizionali per la deposizione su carbone dell'elettrocatalizzatore. Quest'ultime infatti non consentono una reale localizzazione superficiale ed è perciò necessario depositare elevate quantità di Pt ($>0.3 \text{ mg cm}^{-2}$, E-TEK) per ottenere prestazioni soddisfacenti.

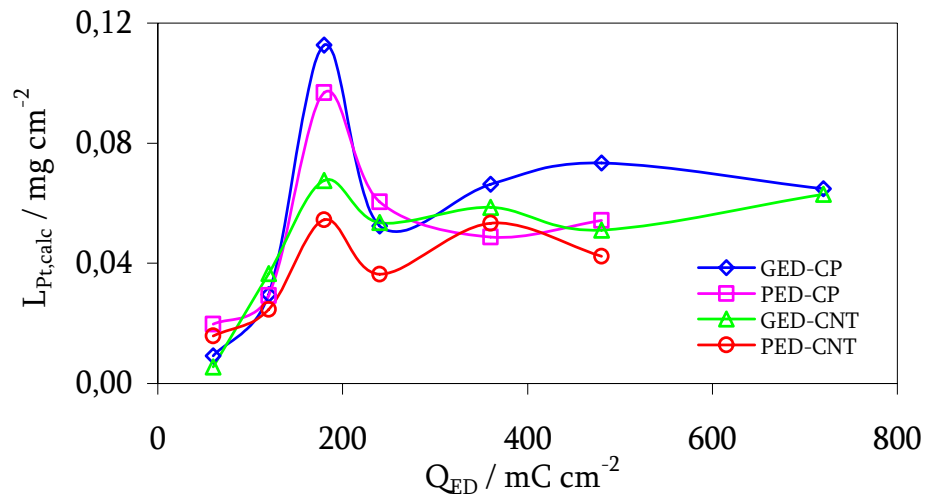


Fig.64. - *Andamento del carico di platino al variare della Q_{ED}*

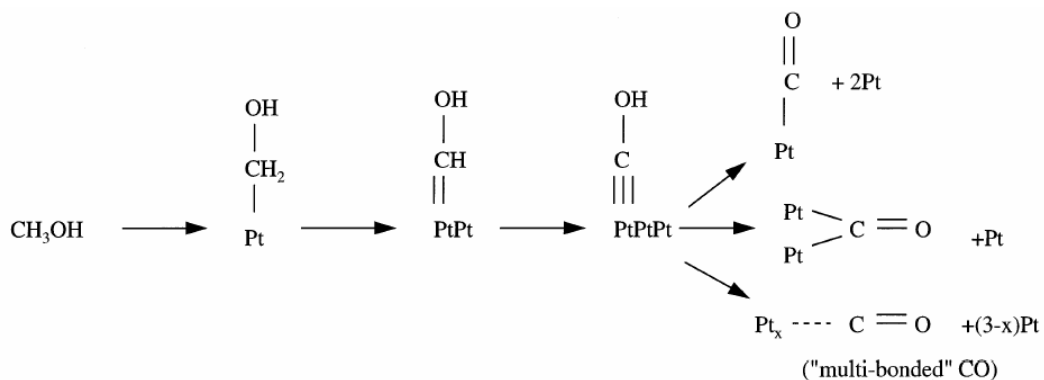
- Attività elettrocatalitica per l'ossidazione del metanolo (MOR)

I campioni preparati con le diverse tecniche di deposizione (GED, PED) sono stati caratterizzati, da un punto di vista elettrocatalitico, tramite una reazione di interesse nelle celle di tipo DMFC: l'ossidazione del metanolo (MOR).

La scelta di tale reazione risiede nel fatto che essa permette di distinguere il comportamento di elettrocatalizzatori diversi, in quanto tra i prodotti dell'ossidazione del metanolo (oltre a HCOOH e HCHO) è presente il CO, in grado di avvelenare il catalizzatore, e la cinetica di reazione è sufficientemente lenta da evidenziare i diversi comportamenti mediante l'analisi dei picchi nelle voltammetrie registrate inoltre l'ossidazione dell'idrogeno, la reazione che avviene all'anodo delle PEFC, è una reazione molto veloce con una bassa sovratensione (<30 mV a 0,5 A cm⁻²) e risulta difficile distinguere il comportamento di elettrocatalizzatori diversi.

Ricordiamo anche che il metanolo (CH₃OH) è il combustibile impiegato nelle cosiddette celle "a metanolo diretto" (DMFC) [71].

La cinetica di ossidazione di CH₃OH è piuttosto complessa e funzione di diversi parametri (tipo di catalizzatore, micro-morfologia superficiale, etc.) che sono stati studiati da diversi autori [72-78] ed ancora non esattamente compresa. Uno schema generale del meccanismo di reazione può essere il seguente [71]:



Per valutare l'attività elettrocatalitica dei depositi ottenuti, oltre alla densità di carica associata all'ossidazione del metanolo Q_{MOR} [mC·cm⁻²], vengono utilizzate altre due grandezze: l'attività superficiale specifica e l'attività di massa specifica:

$$\text{SSA}[\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}] = \frac{Q_{\text{MOR}} \cdot S_g}{\text{ERS}}$$

$$MSA \left[\text{mC} \cdot \text{mg}^{-1} \right] = \frac{Q_{\text{MOR}}}{L_{\text{Pt}}}$$

dove S_g è la superficie geometrica dell'elettrodo a disco rotante (RDE) in GC pari a $0,125 \text{ cm}^2$.

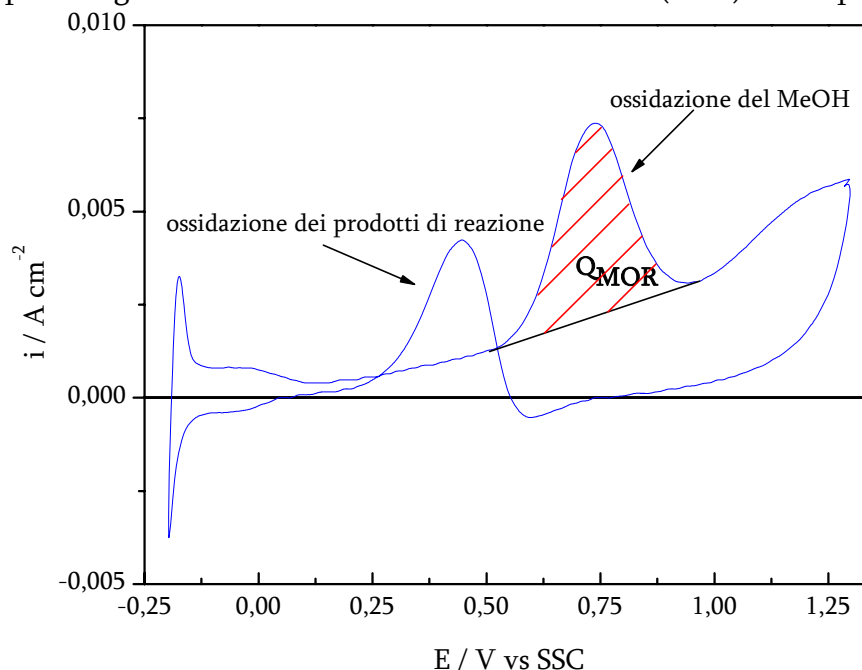


Fig.65. - Voltammetria ciclica, per l'ossidazione del metanolo in soluzione di H_2SO_4 1M + CH_3OH 0,5M, scan rate 100 mV/s, deareata con azoto

Si è scelto di ciclare potenziodinamicamente (in H_2SO_4 1 M + CH_3OH 0,5 M, sotto flusso di N_2 a $30 \text{ }^\circ\text{C}$) gli elettrodi fra il potenziale di scarica/ossidazione dell'idrogeno e quello di ossidazione dell'acqua, passando per la riduzione dell'ossigeno. In tal modo il catalizzatore viene sottoposto, in maniera forzata, a condizioni estremamente ossidanti e riducenti, così da simulare un comportamento da anodo e catodo in condizioni estremamente accelerate ed in presenza di una sostanza fortemente disattivante quale è il metanolo.

Di seguito vengono mostrate le curve CV per l'ossidazione del metanolo dei depositi preparati mediante GED su polvere di carbone. (Fig.66)

Le CV sono state registrate nel campo di potenziale da +1,3 a -0,3 V vs SSC alla velocità di scansione di 100 mV s^{-1} . Tale velocità è un compromesso fra la condizione in cui vengono esaltate le correnti misurate e quella in cui (a velocità più elevate) si ha un allargamento del picco tale, che non consente più di determinare la carica di ossidazione del CH_3OH .

Le curve mostrano un picco di ossidazione a circa 0,75 V, assente nelle CV in solo H_2SO_4 , e quindi relativo all'ossidazione dell' CH_3OH . Si nota chiaramente un incremento delle correnti di picco all'aumentare del numero di cicli. Nella porzione di curva in direzione

catodica (curva di ritorno) si nota un picco intorno a 0,55 V, relativo alla riduzione dell'ossido di platino, seguito da un picco di ossidazione a 0,4 V. Quest'ultimo, assente nelle CV in solo acido solforico, è attribuibile all'ossidazione dei prodotti di reazione del metanolo, generati dal picco di ossidazione a 0,75 V.

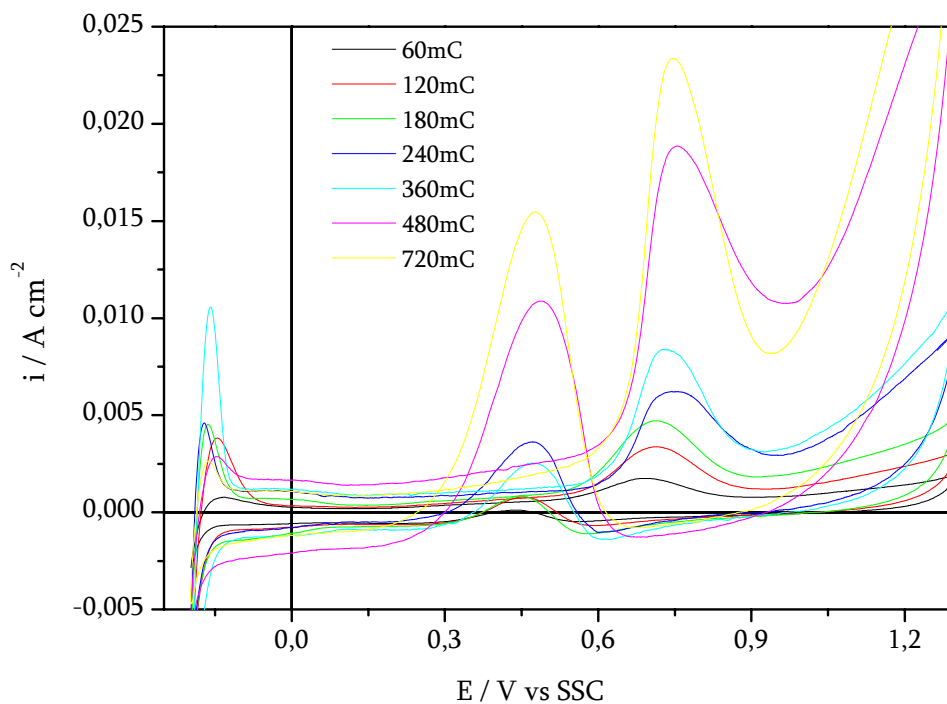


Fig.66. - CV per l'ossidazione del metanolo dei depositi preparati mediante GED su polvere di carbone

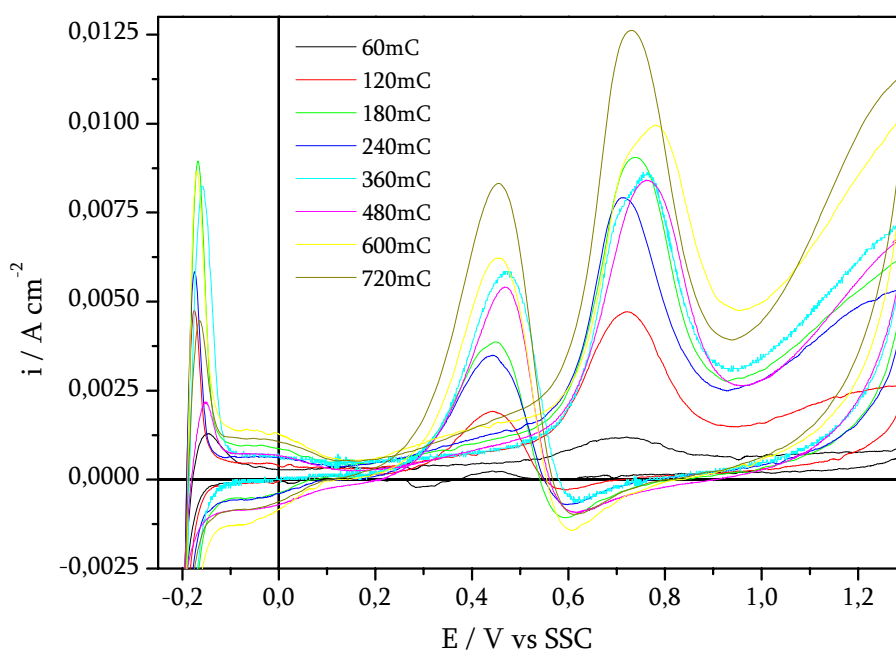


Fig.67. - CV per l'ossidazione del metanolo dei depositi preparati mediante GED su nanotubi di carbonio

Nel campo di potenziale da -0,3 a 0,1 V, si notano i picchi di adsorbimento/desorbimento dell'idrogeno su Pt, anche se la loro forma e l'intensità è diversa da quelli già visti in acido solforico. Tale differenza è dovuta al fatto che i siti di Pt sulla superficie sono parzialmente disattivati a causa dell'adsorbimento di CH_3OH e dei prodotti della sua ossidazione.

In Fig.67 vengono mostrate le curve CV per l'ossidazione del metanolo, dei depositi preparati mediante GED su nanotubi di carbonio con cariche fra 60 e 720 mC. Le curve assomigliano a quelle ottenute con i depositi su polvere di carbone, con la differenza che le correnti sono più elevate ed i picchi di ossidazione dopo la riduzione del PtO_x sono più evidenti.

Le voltammetrie cicliche per studiare l'ossidazione del metanolo sugli elettrocatalizzatore Pt/C preparati per elettrodeposizione galvanostatica ad impulso multiplo sono mostrate in Figg.68 e 69.

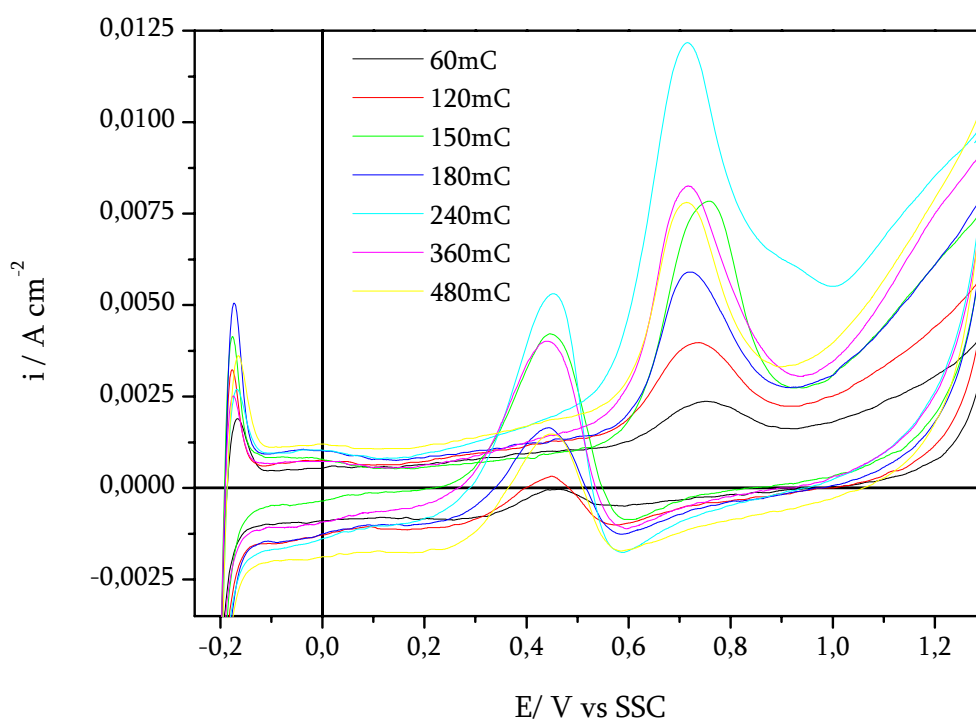


Fig.68. - CV per l'ossidazione del metanolo dei depositi preparati mediante PED su polvere di carbone

Le curve assomigliano a quelle ottenute con i depositi GED, ma con la differenza che le correnti sono più elevate. Risulta chiaro che nel passaggio dalla tecnica GED alla tecnica PED, si ha un notevole incremento di attività elettrocatalitica. Ciò è da mettere in relazione

alla diversa morfologia dei depositi, in particolare la differente nanostruttura superficiale nei due casi.

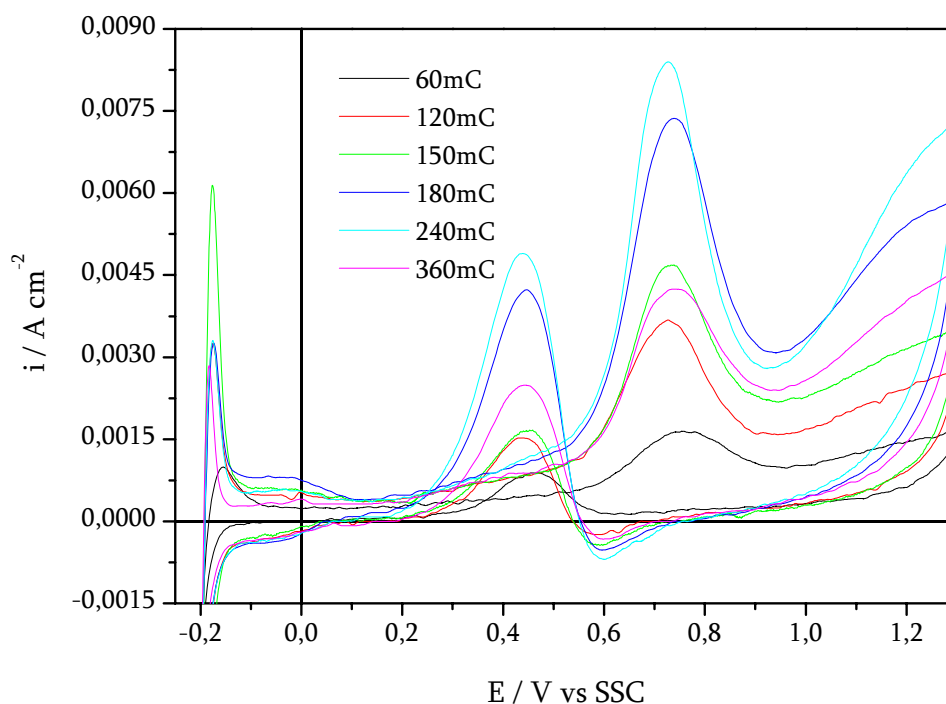


Fig.69. - CV per l'ossidazione del metanolo dei depositi preparati mediante PED su nanotubi di carbonio

Per comprendere in maniera significativa le diverse prestazioni elettrocatalitiche dei depositi di Pt è stata messa in relazione la carica Q_{MOR} , calcolata integrando il picco relativo all'ossidazione del metanolo presente nelle CV registrate, con la carica di elettrodeposizione.

(Fig 70)

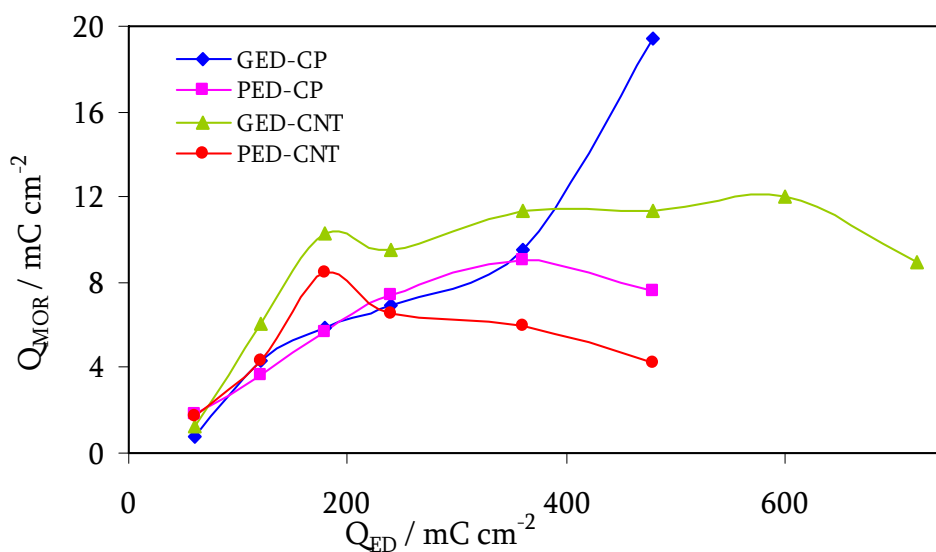


Fig.70. - Andamenti della densità di carica associata all'ossidazione del metanolo (Q_{MOR}) in funzione della carica applicata (Q_{ED}) durante l'elettrolisi

Prendendo, quindi, in considerazione la Q_{MOR} , si osserva che la maggiore attività catalitica è ottenuta con deposizione GED su CNT. Generalmente, ad alti Q_{ED} l'attività MOR si stabilizza a causa della crescita delle strutture dendritiche. In tal caso, infatti, non tutto il platino presente prende parte alla reazione catalitica in quanto si viene a creare un forte gradiente di concentrazione del metanolo localizzato sulle parti più esposte delle dendriti, siti preferenziali per la MOR. Per quanto riguarda l'improvviso incremento dell'attività catalitica delle deposizioni GED su polvere di carbone, la spiegazione risiede nel fatto che si nota un drastico aumento del carico di platino per Q_{ED} superiore a 360 mC, come dimostrano le immagini FEG-SEM (Figg. 37, 38).

Dalle immagini ottenute mediante FEG-SEM si vede che il deposito con le migliori prestazioni corrisponde una distribuzione omogenea della dimensione delle particelle con qualche agglomerato. La distribuzione dimensionale delle particelle è fra 50 e 100 nm; la morfologia dei depositi è globulare ed è presente la nanostruttura superficiale.

Pesando la Q_{MOR} , ricavata integrando i picchi delle CV, rispetto alla superficie reale, è stato tracciato il grafico dell'attività specifica superficiale (SSA), in funzione della carica applicata (Fig.71).

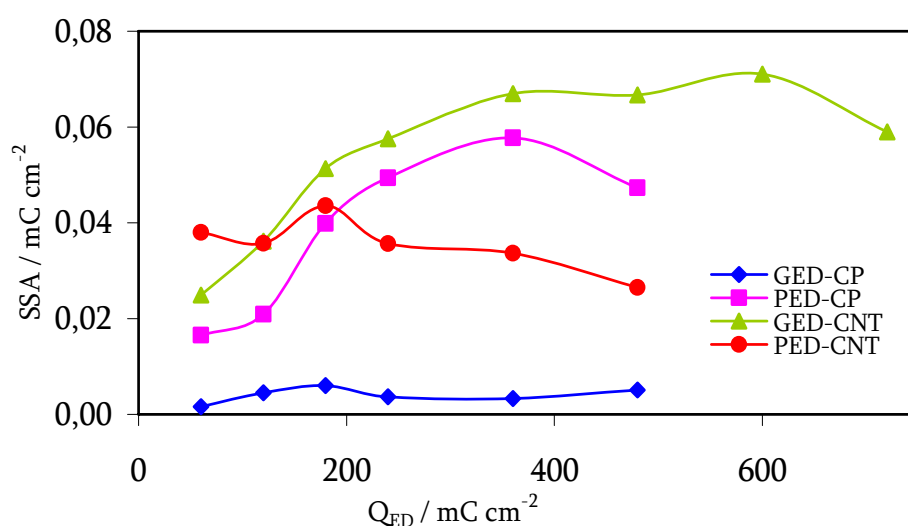


Fig.71. - *Attività specifica superficiale (SSA) per la reazione di ossidazione del metanolo in funzione della carica applicata (Q_{ED}) durante l'elettrolisi*

Le migliori prestazioni si riferiscono alle deposizioni GED su CNT e PED su CP. Da ciò si evince che i CNT rappresentano il substrato carbonioso migliore in quanto, pur non permettendo la deposizione di quantità elevate di platino, impartiscono migliori proprietà catalitiche al platino stesso. Inoltre, l'attività catalitica nel caso dei nanotubi di carbonio

risulta comunque elevata con entrambe le tecniche di deposizione nonostante venga ottenuto un deposito con una forma a “rosa del deserto”. In questo caso la superficie delle particelle presenta delle lamine di area estesa su cui è presente una nanostruttura superficiale e perciò il numero di siti di Pt disponibili alle reazioni catalitiche rimane elevato.

Al fine di avere una migliore comprensione dei fenomeni, tenendo conto del risultato migliore ottenuto dal confronto delle SSA, è stata ricavata l'attività specifica in massa (MSA in mC mg^{-1}). Le Q_{MOR} delle deposizioni GED su nanotubi di carbonio sono state pesate per il carico di platino depositato.

Il grafico in Fig.72 mostra il risultato di tale elaborazione per cui gli elettrocatalizzatori preparati mediante tecnica GED su nanotubi di carbonio a parete multipla presentano una prestazione nettamente migliore per l'ossidazione del metanolo, pur avendo un basso carico di platino, rispetto al catalizzatore commerciale di Pt preparato tradizionalmente. Pertanto l'elevato valore di MSA è da attribuirsi ad un effetto combinato della superficie specifica del platino con la morfologia del deposito.

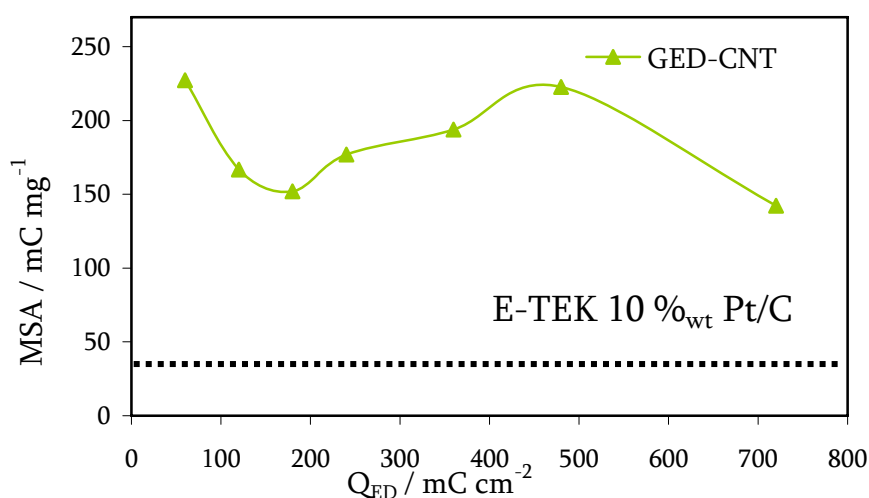


Fig.72. - *Andamento dell'attività specifica in massa (MSA) per diverse cariche di deposizione per la reazione di ossidazione del metanolo del deposito GED su nanotubi di carbonio*

Si può concludere che la morfologia del deposito gioca un ruolo fondamentale. In particolare le migliori prestazioni si ottengono con particelle sferiche e con particelle a “rosa del deserto”, caratterizzate da un'estesa superficie nanostrutturata attiva, ma non dendritiche (aghiformi).

Con le deposizioni PED si ottiene la stessa attività elettrocatalitica delle GED ma con contenuti di platino inferiori.

Confrontando gli elettrocatalizzatori preparati per elettrodeposizione con il catalizzatore E-TEK preparato con metodi tradizionali, emerge che quest'ultimo mostra prestazioni decisamente inferiori in termini di attività superficiale specifica, nonostante il carico di platino molto più elevato (Fig.72).

REALIZZAZIONE DELLE CELLE

PARTE SPERIMENTALE

In questa parte del lavoro si è trattato di passare da un sistema modello su cui si sono individuate le condizioni ottimali di elettrodeposizione e la massima prestazione dell'elettrocatalizzatore ad un sistema reale mediante la realizzazione di una cella a combustibile ad elettrolita polimerico di 5 cm².

La procedura seguita per la preparazione degli elettrodi e realizzazione delle celle a combustibile è illustrata di seguito:

1. preparazione inchiostro diffusivo
2. deposizione strato diffusivo su *carbon paper*
3. compattazione a caldo e trattamenti termici
4. elettrodeposizione del catalizzatore (caratterizzazione elettrochimica e analisi chimica dei depositi)
5. assemblato elettrodo/membrana/elettrodo (MEA) da 5 cm²
6. assemblato MEA/Gasket (MEGA)
7. test e caratterizzazione degli assemblati

PREPARAZIONE DEGLI ELETTRODI

I materiali utilizzati per la preparazione degli elettrodi sono stati:

- *carbon paper* tipo TGPH-090 (Toray Industries Inc.) di spessore 0,3 mm, porosità 74% e densità in massa pari a 0,45 g cm⁻³ usato come supporto per lo strato diffusivo;
- carbone Vulcan XC-72 e carbone Super P, utilizzato nella preparazione dell'inchiostro necessario per lo strato diffusivo
- Nanotubi di carbonio a parete multipla (Aldrich) 90%purezza
- Politetrafluoroetilene (PTFE, Hoechst tipo Hostaflon TF5033) in soluzione al 35%_p, usato nella preparazione dello strato diffusivo
- Alcool isopropilico (Carlo Erba al 99,9%_p) usato per aiutare la dispersione del PTFE durante la preparazione dell'inchiostro
- Nafion in soluzione al 5% in alcool alifatici a basso peso molecolare (Aldrich)

L'inchiostro di carbone necessario per la deposizione dello strato diffusivo, è stato preparato utilizzando PTFE come polimero. La quantità calcolata di carbone è stata pesata e aggiunta ad una soluzione 1:1 di acqua ed alcool isopropilico. L'inchiostro è stato messo in agitazione in un bagno ad ultrasuoni a temperatura ambiente per 600s. È stato aggiunto il PTFE nella quantità desiderata 62%_p, mantenendo l'agitazione per altri 600s, quindi sono stati aggiunti acqua ed alcool isopropilico (in rapporto 1:2) ed è stato lasciato sotto agitazione per altri 300s.

La miscela veniva trattata in ultrasuoni e mantenuta sotto agitazione durante la preparazione, in modo da ottenere la maggiore omogeneità e dispersione possibili. L'azione degli ultrasuoni, inoltre, facilitava l'eliminazione dell'aria intrappolata all'interno delle particelle di carbone, estremamente porose, favorendone così la bagnabilità e la dispersione all'interno della sospensione.

A questo punto è stata effettuata la prima deposizione per spruzzatura, cercando di coprire omogeneamente tutta la superficie a disposizione. Il supporto di *carbon paper* è stato adagiato su una piastra riscaldante mantenuta a 60°C e munita di un sistema di aspirazione che permetteva di trattenere il foglio di *carbon paper* al piatto di acciaio. Per ogni spruzzatura è stato depositato circa 1 mg cm⁻² di carbone e ad ogni fase si è atteso il tempo necessario per far evaporare i solventi prima della successiva spruzzatura.

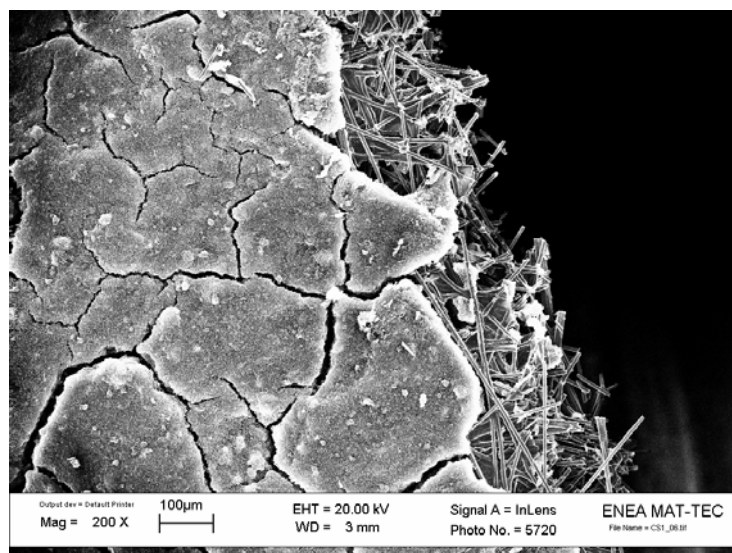


Fig.1. – Particolare dell'elettrodo: sono evidenti il supporto di carbon paper e lo strato diffusivo depositato sopra

Successivamente, il deposito così ottenuto veniva mantenuto per una notte a temperatura ambiente e poi sottoposto ai seguenti trattamenti termici per la trasformazione del monomero di PTFE in polimero: *step* a 120°C per 1h, a 280°C per 2h ed a 350°C per 30'.

Elettrodeposizione del platino sui GDL e caratterizzazione

L'elettrodo di lavoro non catalizzato era costituito da un campione di GDL di opportune dimensioni inserito in un portaelettrodo in plexiglas, costituente l'intera cella elettrochimica. Una mascherina (guarnizione) in plexiglas a forma di corona circolare, con area interna di 19 cm², consentiva l'esposizione della superficie dell'elettrodo alla soluzione.

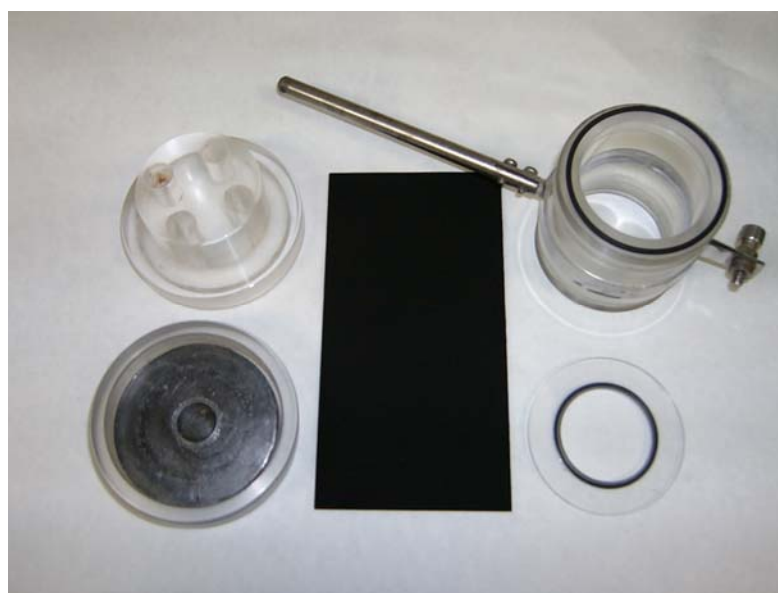


Fig.1.- *Cella elettrochimica usata nelle elettrodeposizione del Pt*

Per l'elettrodeposizione è stata utilizzata una soluzione di acido esacloroplatinico H_2PtCl_6 5 mM in H_2SO_4 1 M a 30 °C. Le elettrodeposizioni sono state effettuate con due tecniche:

- polarizzazione galvanostatica a singolo impulso (GED)
- polarizzazione galvanostatica ad impulsi multipli (PED)

Le deposizioni sono state eseguite in configurazione a tre elettrodi: il controelettrodo era costituito da un elettrodo di grafite di elevata purezza, i potenziali dell'elettrodo di lavoro sono stati misurati rispetto ad un elettrodo di riferimento a calomelano $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ (SCE) il cui potenziale a 30°C è di 0,244V vs NHE.

Le elettrodeposizioni e le caratterizzazioni elettrochimiche sono state effettuate utilizzando un potenziostato-galvanostato PAR EG&G mod.273A controllato da un

calcolatore utilizzando il programma CORWARE della Scribner Inc. Nel caso dell'elettrodeposizione pulsata, la forma della corrente applicata e il *duty cycle* sono stati controllati mediante un oscilloscopio Agilent mod.54624A.

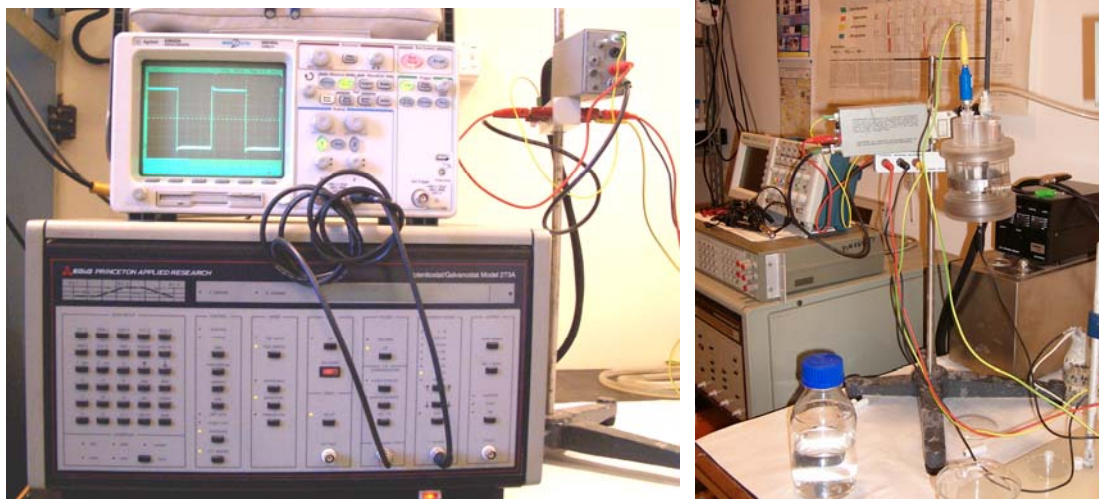


Fig.. – Cella elettrochimica e strumentazione impiegata per l'elettrodeposizione del Pt e le caratterizzazioni elettrochimiche

Analisi chimica dei depositi

La determinazione del carico di platino è stata effettuata mediante analisi spettrofotometrica, utilizzando uno spettrofotometro UV-VIS (Fig.2) a singolo raggio (Beckman mod. DU65) alla lunghezza d'onda di 403 nm, con il metodo descritto di seguito.



Fig.2. - Spettrofotometro UV-VIS

In una soluzione contenente ioni cloruro, il Pt(IV) può essere ridotto a Pt(II) da una soluzione di cloruro stannoso. Gli ioni di Pt(II) reagiscono successivamente in modo quantitativo con lo ione SnCl_3^- presente, formando un complesso anionico ($\text{PtSn}_4\text{Cl}_4^{4-}$) di

colore giallo intenso, analizzabile mediante spettrofotometria visibile. Le misure sono state tutte eseguite in cuvette di quarzo con cammino ottico di 1 cm utilizzando acqua distillata come riferimento. La procedura d'esecuzione dell'analisi utilizzata è stata la seguente:

- preparazione della soluzione di cloruro stannoso: 25 g di SnCl₂ sono trattati a caldo con HCl concentrato e quindi portati a volume con acqua in un matraccio da 50 ml;
- rimozione del deposito di Pt dall'elettrodo mediante trattamento a caldo per circa 15 minuti con acqua regia (HNO₃ e HCl concentrati in rapporto v/v 1:3);
- la soluzione risultante è stata portata a secco e ripresa con 1 ml di HCl 1N;
- aggiunta di 0.5 ml della soluzione di SnCl₂ ed acqua deionizzata per arrivare ad un volume finale (V_f) di 5 ml;
- costruzione della retta di taratura (Fig.3) riportando i valori dell'assorbanza (corretti con la sottrazione del "bianco") in funzione della quantità di Pt (espressa in ppm/[Pt]) presente in diverse soluzioni standard, preparate per diluizione di una soluzione di H₂PtCl₆ 20 ppm in HCl 1N;
- calcolo del carico di platino L_{Pt} (mg cm⁻²), considerando la superficie S_g geometrica dell'elettrodo, con la seguente formula

$$L_{Pt} = \frac{[Pt] \cdot V_f \cdot 10^3}{S_g}$$

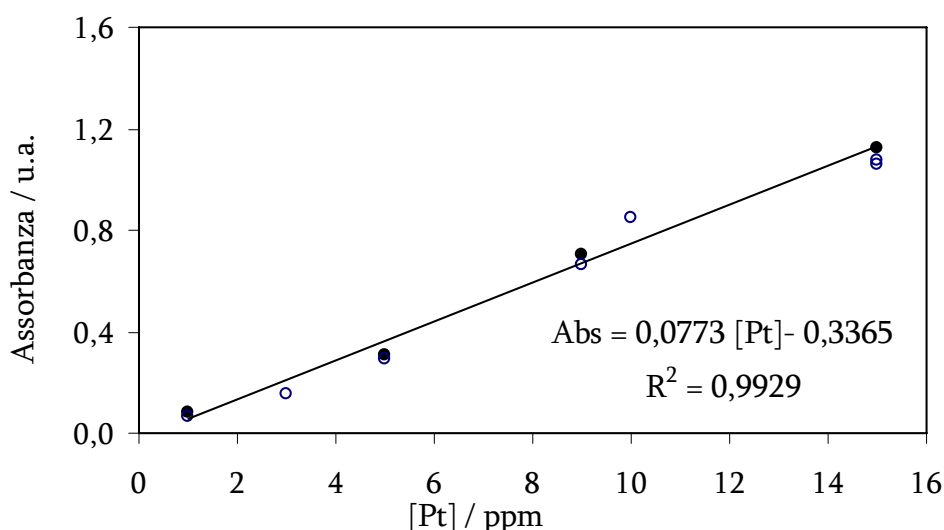


Fig.3. - Curva di taratura per l'analisi spettrofotometrica del Pt elettrodepositato su GC

Utilizzando Q_H (mC cm^{-2}) e Q_H^0 , insieme al carico di platino L_{Pt} (mg cm^{-2}) ricavato dall'analisi chimica, e' stato possibile calcolare la superficie elettrochimicamente attiva (EAS) del platino

$$EAS = \frac{Q_H}{Q_H^0 \cdot L_{Pt} \cdot 10} \quad (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$$

Membrana polimerica

Nella sperimentazione è stata utilizzata una membrana di Nafion© 112 della DUPONT DE NEMOURS. Qualora si disponga della membrana di Nafion in forma protonica, in linea di principio, non è necessario effettuare alcun trattamento di purificazione. Nel nostro caso la membrana viene fornita in fogli di grosse dimensioni, in forma acida ma senza particolari precauzioni di conservazione, per tale motivo è necessaria una pre-purificazione allo scopo di eliminare presenze di inquinanti organici e per attivarla elettrochimicamente.

Viene descritta brevemente la procedura di purificazione della membrana prima della realizzazione dell'assemblato. La membrana, tagliata della dimensione opportuna, viene sottoposta ai seguenti trattamenti:

- Ebollizione 1 h in soluzione di H_2O_2 al 5%_p e successivo raffreddamento a T ambiente
- Ebollizione 1 h in acqua distillata e successivo raffreddamento a T ambiente
- Ebollizione 1 h in soluzione di H_2SO_4 1 M e successivo raffreddamento a T ambiente
- Ebollizione 1 h in acqua distillata e successivo raffreddamento a T ambiente

La membrana così trattata è pronta all'utilizzo e può essere conservata in acqua distillata per diverse settimane senza dover subire un nuovo trattamento di purificazione.

REALIZZAZIONE MINI CELLE E LORO CARATTERIZZAZIONE

Assemblato membrana/elettrodo/membrana (MEA)

Il procedimento comporta la preparazione di assemblati di dimensioni di 5 cm^2 .

Prima di confezionare l'assemblato gli elettrodi elettrocatalizzati vengono impregnati con una soluzione di Nafion al 5%_p e quindi asciugati in stufa a 130°C per 1h per permettere la polimerizzazione del Nafion.

Dopo aver preparato la membrana di Nafion 112 e tagliato gli elettrodi delle opportune dimensioni, viene preparato il complesso elettrodo/ membrana/ elettrodo (MEA).

Si dispongono in successione, sovrapponendo, due fogli di carta da filtro, un foglio di teflon, il primo elettrodo (con lo strato catalitico verso l'alto) la membrana umidificata e il relativo secondo elettrodo con lo strato catalitico rivolto verso la membrana, un altro foglio di teflon e i due fogli di carta da filtro. Il tutto viene quindi trasferito sotto pressa a 100°C fornendo una leggera pressione, (< 10 bar) e impostando immediatamente la temperatura di 130°C, raggiunta la temperatura di 125°C e si attende il raggiungimento dei 130°C.

Il complesso viene quindi estratto rapidamente e fatto raffreddare a temperatura ambiente tra due piatti di acciaio. Comunque i fogli di carta prima di essere utilizzati per l'assemblaggio vengono pressati per pochi minuti (circa 4) a 150 bar a 100°C, in modo da evitare alterazioni del loro spessore durante le operazioni successive.

Il complesso MEA così ottenuto può essere provato in cella oppure conservato immerso totalmente in acqua distillata o tra fogli di carta da filtro bagnati. Durante la fase di assemblaggio è conveniente usare la carta da filtro a contatto con gli elettrodi in quanto permette di far evaporare i solventi ancora presenti nell'inchiostro catalitico senza fenomeni di adesione alle superfici di contatto.

Assemblato MEA/Gasket (MEGA)

L'innovazione maggiore introdotta è l'uso della tecnologia dei MEGA (*Membrane Electrode Gasket Assembly*), che comporta notevoli vantaggi sia nella preparazione degli elettrodi che nel montaggio, nella gestione e nella manutenzione delle celle. La tecnologia dei MEGA si è confermata estremamente funzionale, sia per la sperimentazione, sia nella prospettiva di una futura commercializzazione. Essa mostra, infatti, molti vantaggi rispetto ai tradizionali sistemi di assemblaggio di *stack* di PEFC: sostanzioso risparmio di membrana, riduzione nei tempi di fabbricazione, possibilità di controllo della qualità e sostituzione degli elementi difettosi o non funzionanti. Il complesso membrana-elettrodi-guarnizione è stato preparato sigillando in una guarnizione a base di silicone un assemblato membrana-elettrodi (MEA) preparato precedentemente.

Il MEA, preparato secondo le specifiche descritte, viene a questo punto annegato in un materiale siliconico il quale, una volta solidificato, costituisce un unico oggetto con l'assemblato stesso.

Il processo consiste nell'inserimento del sistema MEA in uno stampo che consente l'iniezione, tramite apposita apparecchiatura, di una miscela costituita da un materiale a base siliconica. Lo stampo è mantenuto alla temperatura di circa 70 °C in modo da velocizzare il processo di catalisi e di indurimento dell'impasto siliconico.

La procedura per la produzione di un MEGA è la seguente:

1. preparazione di un MEA di dimensioni maggiorate di 3 mm per ogni lato rispetto all'area attiva desiderata. È importante che la membrana polimerica di Nafion debordi rispetto agli elettrodi di circa 1 mm per lato;
2. pulizia accurata dello stampo con alcool etilico;
3. incremento temperatura stampo a circa 70°;
4. inserimento del MEA all'interno dello stampo e centraggio sugli appositi riferimenti
5. chiusura stampo ed iniezione del silicone mediante apposito sistema, avendo cura di mantenere alimentata l'iniezione fino alla solidificazione del materiale;
6. apertura stampo ed estrazione del MEGA;
7. eliminazione di matarozze di iniezione ed eventuali bave di silicone.

La Fig.4 mostra il sistema MEGA ottenuto attraverso questo processo che presenta, rispetto al sistema tradizionale basato sull'uso di *gasket* in viton o tessuti gommati, aspetti altamente innovativi riassumibili in alcuni punti chiave:

- rapidità di esecuzione sia nella preparazione che nell'inserimento in cella/*stack*
- possibilità di conservare il sistema tal quale, già pronto per l'utilizzo e facilmente manipolabile
- risparmio di membrana polimerica

I tre punti sottolineati risultano di fondamentale importanza nell'ottenimento di un sistema industrializzabile in quanto incidono in modo rilevante sul fattore economico (costo membrana e manodopera) e su quello tecnologico (facilità di assemblaggio, riproducibilità, controllo della qualità).

Tutte le misure per lo studio del funzionamento delle celle sono state effettuate usando una stazione di prova FUEL CELL LOAD UNIT series 890 della Scribner Associates, Inc.

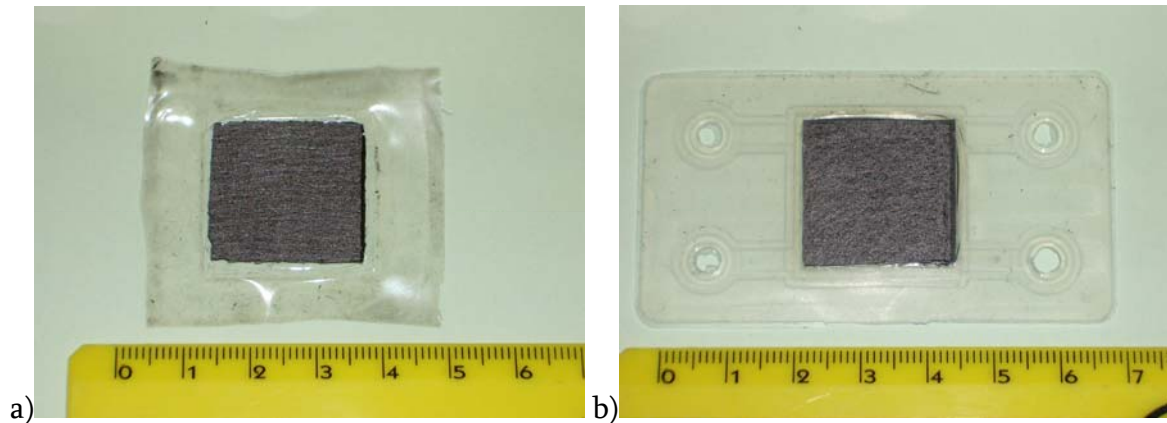


Fig.4. – a) *Assemblato MEA* e b) *Sistema MEA/gasket (MEGA)*

CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA

Start-up monocelle e condizionamento della membrana

Lo *start-up* della monocella è una fase critica nel processo di caratterizzazione. Infatti, l'assemblato elettrodo/membrana/elettrodo (MEA) può subire, nel processo di preparazione e d'inserimento in cella, danneggiamenti tali da compromettere le sue prestazioni elettrochimiche. Le fasi critiche del processo preparativo sono: a) trattamento termico e di compressione necessario alla preparazione del MEA, b) trattamento di iniezione del silicone sull'assemblato e successiva formazione del *gasket*, c) serraggio del MEA all'interno della cella di prova

In generale i processi di trattamento termico avvengono in un intervallo di temperatura in cui non si degradano i materiali utilizzati, tuttavia certamente avviene una disidratazione più o meno spinta della membrana polimerica di Nafion®. Le pressioni esercitate sul MEA sono invece critiche in quanto possono danneggiare gli strati diffusivo e catalitico alterandone così le caratteristiche morfologiche (spessore e porosità) e di conseguenza le prestazioni elettrochimiche. Alle volte le differenze di prestazione possono imputarsi a problemi dipendenti dalla riproducibilità del processo produttivo di fabbricazione del MEA. Infine anche la presenza d'impurezze nel sistema può condizionare in modo rilevante le prestazioni elettrochimiche.

Il primo *start-up* della monocella quindi dovrebbe essere condotto in maniera differente rispetto ai successivi, in quanto il MEA si potrebbe trovare in condizioni non ottimali per il funzionamento. Va garantita un'umidificazione opportuna della membrana polimerica ed a tale scopo la monocella viene lasciata per diverse ore in temperatura flussandola con gas combustibile ed ossidante umidificati. In questo modo si garantisce una progressiva idratazione della membrana polimerica. Questo fenomeno viene chiaramente individuato osservando la diminuzione della resistenza ohmica durante l'erogazione di corrente.

Misure di impedenza

La caratterizzazione elettrochimica è stata condotta separatamente sui singoli assemblati MEGA da 5 cm². In questo modo è stato possibile verificare la possibilità di aprire e richiudere il sistema senza danneggiare i singoli assemblati.

Le misure elettrochimiche (spettroscopia di impedenza) sono state eseguite mediante un potenziostato-galvanostato Autolab PGSTAT 30, combinato con un Current Booster (ECO CHEMIE), successivamente l'analisi dei dati è stata effettuata utilizzando il software FRA (Fig.5).

Le misure sono state eseguite in una configurazione a due elettrodi simmetrica: elettrodo di lavoro e contro elettrodo rispettivamente l'anodo e il catodo della cella a combustibile, alimentati entrambi con idrogeno. In questo modo abbiamo potuto paragonare il comportamento dei nostri anodi ottenendo dei valori pesati su un riferimento, il catodo, che è uguale in tutte le celle. Alcune misure, invece, sono state registrate alimentando il catodo con ossigeno e l'anodo con idrogeno, simulando le normali condizioni operative di cella.

Quindi gli elettrodi preparati per elettrodeposizione sono stati usati come anodi mentre un elettrodo "*home made*" EFE3 ottenuto per spruzzatura e preparato con un inchiostro catalitico contenente Pt al 30%_p L_{Pt} 0,54 mg/cm², è stato usato come catodo in tutte le misure.

La possibilità di valutare le prestazioni del singolo assemblato in rapporto agli altri prima di realizzare uno *stack*, e di scartare in anticipo quelli che non raggiungono un fissato standard, rappresentano prospettive estremamente interessanti in vista di un processo produttivo su larga scala.

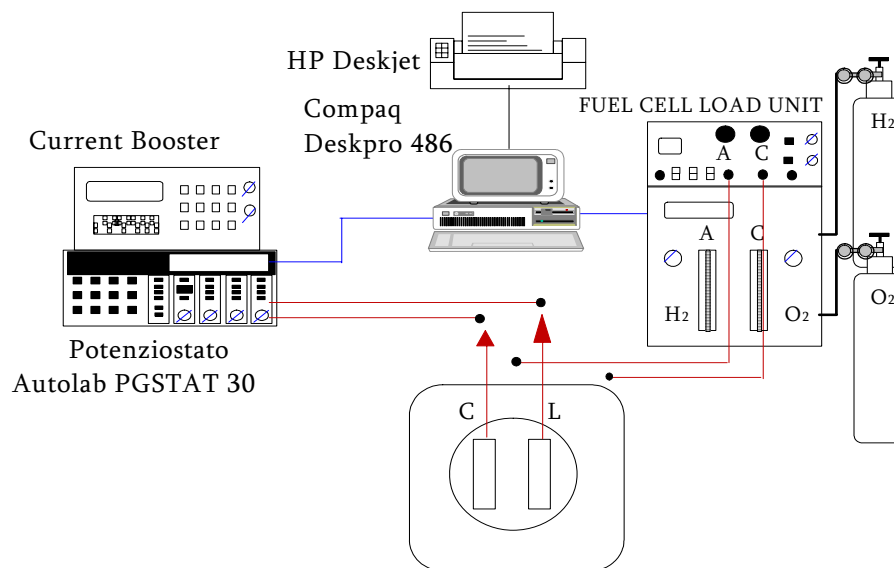


Fig.5. - Schema del sistema utilizzato per la caratterizzazione delle mini celle

La “mortalità” degli assemblati è, infatti, a tutt’oggi, uno degli ostacoli tecnologici più grossi all’industrializzazione delle celle a combustibile ad elettrolita polimerico. C’è anche un discorso economico da non sottovalutare, infatti, il sistema in corso di sperimentazione consente di riutilizzare gli assemblati in modo indefinito. Ad esempio gli assemblati utilizzati in questa sperimentazione e caratterizzati in modo preciso, saranno conservati e riutilizzati per uno *scale up* successivo.

RISULTATI E DISCUSSIONE

PREPARAZIONE DEGLI ELETTRODI

Gli elettrodi sono formati da un supporto costituito da un foglio idrofobico di *carbon paper* sulla cui superficie viene depositato uno strato di polvere di carbone o di nanotubi di carbonio depositato sulla superficie del *carbon paper*. Quest'ultimo strato agisce come *gas diffusion layer* (GDL) in un elettrodo tradizionale

Le polveri di carbone utilizzate sono state il Vulcan XC-72 e il Super P. Questi due carboni presentano delle caratteristiche morfologiche molto diverse che avrebbero potuto influenzare il risultato o il prodotto ottenuto in seguito all'operazione di spruzzatura. In Figg. 1a, 1b sono mostrate le immagini SEM della polvere di carbone Vulcan XC-72 e carbone Super P. Da una attenta analisi della polvere si riscontra che i due carboni presentano una composizione particellare differente: il primo è molto eterogeneo con particelle di grandi e piccole dimensioni mentre il secondo ha particelle di dimensione molto più omogenee.

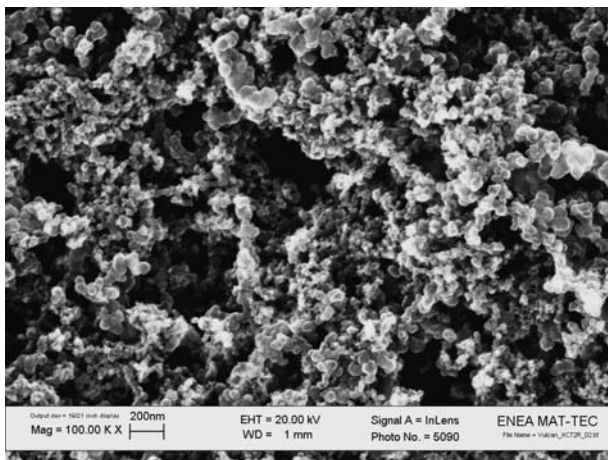


Fig.1a. - *Vulcan XC-72*

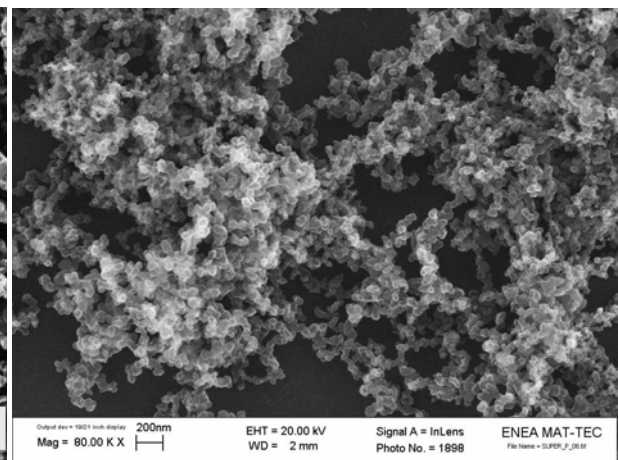


Fig.1b. - *Super P*

In foto (Figg. 2a, 2b) sono mostrati gli elettrodi GDL preparati per spruzzatura su *carbon paper* adoperando due carboni: il Vulcan XC-72 e il Super P e il GDL ottenuta dai nanotubi di carbonio. Al fine di decidere quale elettrodo ottenuto da polvere di carbone era possibile utilizzare nella realizzazione delle celle, entrambi gli strati diffusivi sono stati sottoposti ad analisi morfologica.

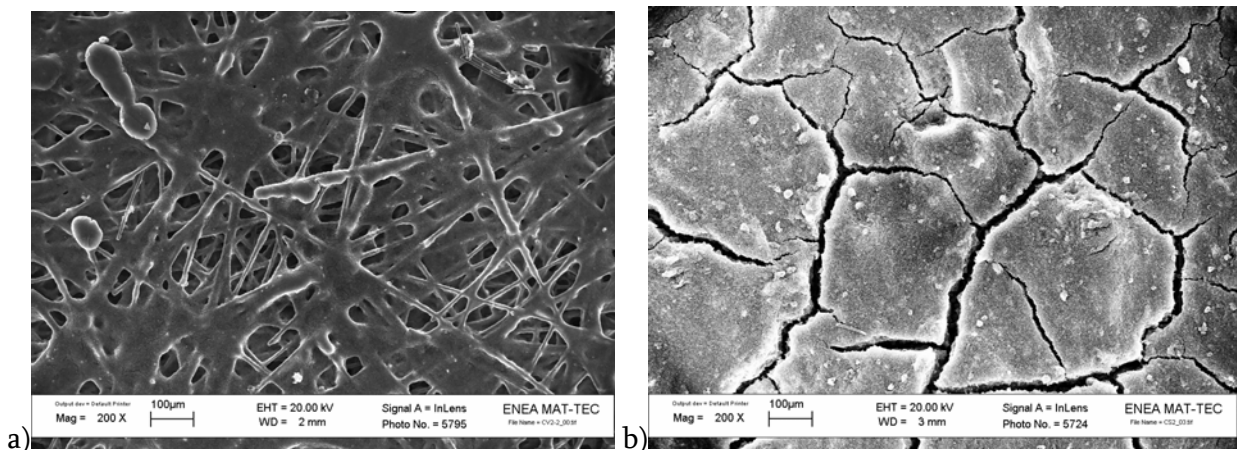


Fig.2. - Immagini SEM, risultato delle deposizioni per spruzzatura dei due carboni: a) Vulcan XC-72 e b) Super P su carbon paper

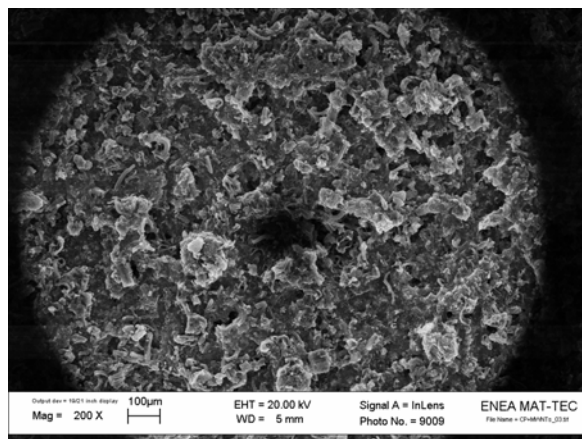


Fig.3. - Risultato delle deposizioni per spruzzatura dei nanotubi di carbonio a parete multipla su carbon paper

Dalle immagini risulta chiaro che nel caso del carbone Vulcan XC-72 la procedura di preparazione degli strati diffusivi, attraverso spruzzatura dell'inchiostro, ha fornito degli elettrodi non utilizzabili. La superficie del supporto di *carbon paper* non è uniformemente ricoperta e sono ben evidenti sulla superficie le fibre di carbone di cui è composto il foglio di *carbon paper*, ciò probabilmente è dovuto alla composizione particellare disomogenea del carbone che contiene anche grossi agglomerati che non permettono al deposito di distribuirsi uniformemente.

Il GDL ottenuto invece con il carbone Super P ha una superficie ricoperta uniformemente, si notano delle spaccature della copertura carboniosa prodotte a seguito dei trattamenti termici quando vengono per evaporazione eliminati i solventi.

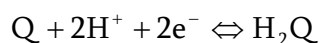
Elettrodeposizione del platino sui GDL e caratterizzazione

Prima della deposizione l'elettrodo ha subito diversi cicli di voltammetria in cui il potenziale è stato portato alternativamente a potenziali ossidativi e riduttivi, questo ha permesso di modificare la superficie del supporto carbonioso cercando di aumentare l'idrofilicità del materiale per ragioni che verranno di seguito spiegate

Durante l'elettrodeposizione, lo spessore dello strato catalitico è controllata dalla penetrazione dell'elettrolita nell'elettrodo di carbone non catalizzato. Poiché questo fenomeno dipende dalla natura idrofila del materiale carbonioso di cui è costituito l'elettrodo nel caso di una eccessiva idrofilicità dello strato, l'elettrolita penetra profondamente nello strato carbonioso e il risultante strato catalitico può risultare più spesso del desiderato. Uno strato fortemente idrofobico risulta in una deposizione con uno strato veramente piccolo che porta alla formazione di dendridi. Quindi, ottimizzando le proprietà della superficie del supporto carbonioso è possibile ottenere particelle di dimensione desiderate ma ridurre anche lo spessore dello strato catalitico.

Gli elettrodi di Super P e di nanotubi di carbonio sono stati sottoposti a 50 cicli di voltammetria in un intervallo di potenziale tra -0,3 e 1,2 V in una soluzione di H₂SO₄ 1 M + CH₃OH 0,1 M. Questo trattamento permette la formazione di gruppi idrofilici sulla superficie carboniosa che ne aumentano la permeabilità all'elettrolita.

Dopodiché è stata registrata una CV dell'elettrodo in assenza di deposito in H₂SO₄ 1 M, dopo deareazione con azoto per eliminare l'ossigeno (Fig. 4). Si può notare l'assenza di segnali di corrente apprezzabili in tutto il campo di potenziale esplorato, sintomo di assenza di reazioni elettrochimiche. L'unica zona interessata a fenomeni superficiali è compresa fra 0,3 e 0,5 V vs. SCE, in cui è presente un picco reversibile che può essere attribuito alla presenza sulla superficie di una coppia chinone/idrochinone secondo l'equilibrio ($E^\circ=699$ mV vs. NHE a pH=0 e 25 °C):



Tale coppia è facilmente rilevabile su carboni di varia natura. Ad ogni modo l'entità delle correnti misurate è estremamente bassa, se paragonata ai valori che si ottengono in una CV dopo la deposizione del platino.

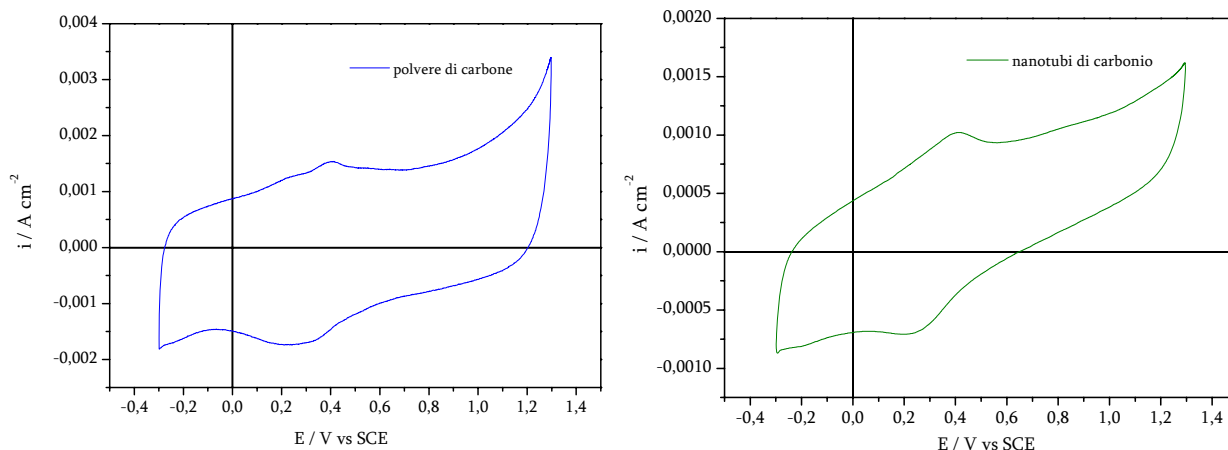


Fig.4. - Particolare della CV dopo trattamento in CH_3OH su polvere di carbone e su nanotubi di carbonio

La deposizione dell'elettrocatalizzatore è stata eseguita su un strato diffusivo non catalizzato. Sono state eseguite 10 diverse elettrodeposizioni lavorando con cariche tali da consentire la formazione di particelle nanostrutturate. Di seguito è mostrato uno schema nominativo dei campioni contenente le caratteristiche operative di ogni deposizione:

- Ged 0: GED $Q_{\text{ED}}=97,7$ mC 150s in AECP 5mM+ H_2SO_4 1M su GDL di carbone Super P
- Ged I: GED $Q_{\text{ED}}=977,1$ mC 150s in AECP 5mM+ H_2SO_4 1M su GDL di carbone Super P
- Ged II: GED $Q_{\text{ED}}=977,1$ mC 150s in AECP 5mM+ H_2SO_4 1M su GDL di carbone Super P
- Ged III: GED $Q_{\text{ED}}=977,1$ mC 150s in AECP 5mM+ H_2SO_4 1M su GDL di carbone Super P
- Ged B: GED $Q_{\text{ED}}=977,1$ mC 150s in AECP 5mM+ H_2SO_4 0,1M su GDL di carbone Super P
- Ged C: GED $Q_{\text{ED}}=1068,7$ mC 150s in AECP 5mM+ H_2SO_4 0,1M su GDL di carbone Super P
- Ged D: GED $Q_{\text{ED}}=1206,1$ mC 150s in AECP 5mM+ H_2SO_4 0,1M su GDL di carbone Super P
- Ped A: PED $Q_{\text{ED}}= 899,1$ mC 150s $t_{\text{on}}=0,4$ $t_{\text{off}}=0,5$ in AECP 5mM+ H_2SO_4 0,1M su GDL di carbone SuperP
- CNTs 32: GED $Q_{\text{ED}}= 244,3$ mC,150s in AECP 5mM+ H_2SO_4 1M su GDL di MWNTs
- CNTs 96: GED $Q_{\text{ED}}= 732,8$ mC,150s in AECP 5mM+ H_2SO_4 1M su GDL di MWNTs

L'avvenuta deposizione dell'elettrocatalizzatore è stata verificata con una voltammetria ciclica in acido solforico, da cui risultano evidenti alcuni picchi caratteristici di reazione del Pt e del PtO_x .

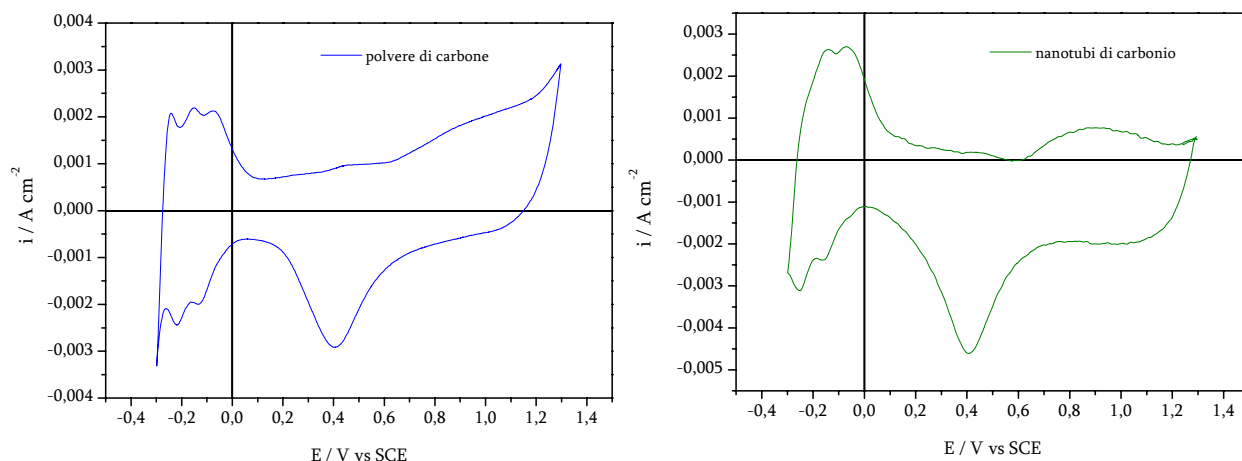


Fig.5. – Esempio di CV su un GDL con polvere di carbone e con nanotubi di carbonio

Dall'analisi morfologica (Fig.6) dei campioni risulta che il passaggio ad un superficie più ampia consente ancora una deposizione uniforme su tutto l'elettrodo e la formazione di particelle con dimensioni omogenee tutte localizzate sulla superficie.

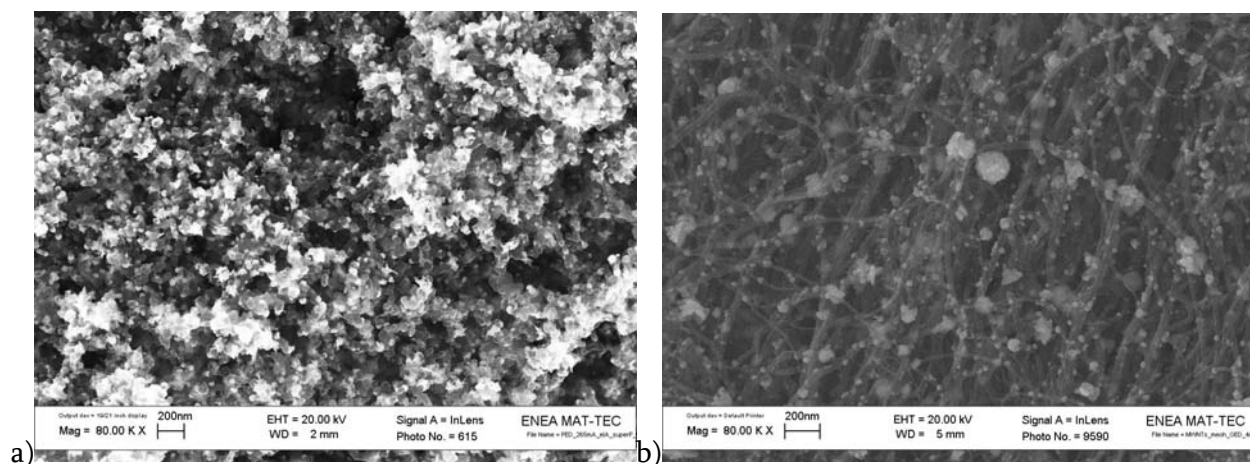


Fig.6. – Immagini SEM, esempio del risultato delle elettrodeposizioni su a) polvere di carbone e b) nanotubi di carbonio

Le caratterizzazioni elettrochimiche e le analisi chimiche del carico di platino hanno fornito per i campioni i seguenti risultati:

Campione	Ged 0	Ged I	Ged II	Ged III	Ged B	Ged C	Ged D	Ped A	CNTs32	CNTs96
L _{Pt} (µg/cm ²)	11,9	47,6	49,7	50,2	57,7	18,6	18,0	8,34	35,5	67,8
ERS (cm ²)	138,9	332,5	467,3	607,5	529,9	100,2	39,2	176,8	416,4	641,5
EAS(m ² g ⁻¹)	1167,4	698,4	940,3	1210,2	918,4	538,8	217,7	2120,6	1173,0	946,1

REALIZZAZIONE DELLE CELLE E LORO CARATTERIZZAZIONE

In questo lavoro l'elettrocatalizzatore è stato depositato direttamente sullo strato diffusivo andando a formare in pochi μm di spessore il cosiddetto strato catalitico. Tradizionalmente un elettrodo per celle a combustibile ad elettrolita polimerico è caratterizzato da tre strati (*carbon paper*, strato diffusivo e strato catalitico), in questo caso quello che viene modificato è lo strato catalitico perché l'elettrocatalizzatore viene depositato direttamente sulla superficie dello strato diffusivo evitando perciò di aggiungere un altro strato di carbone miscelato all'elettrocatalizzatore sul precedente strato.

La Fig. 7 illustra la sezione del MEA costituito da un catodo EFE3 e un anodo preparato per elettrodeposizione. Durante la preparazione del campione per l'analisi morfologica il supporto di *carbon paper* dell'anodo si è separato lasciando però attaccato lo strato diffusivo alla membrana di Nafion.

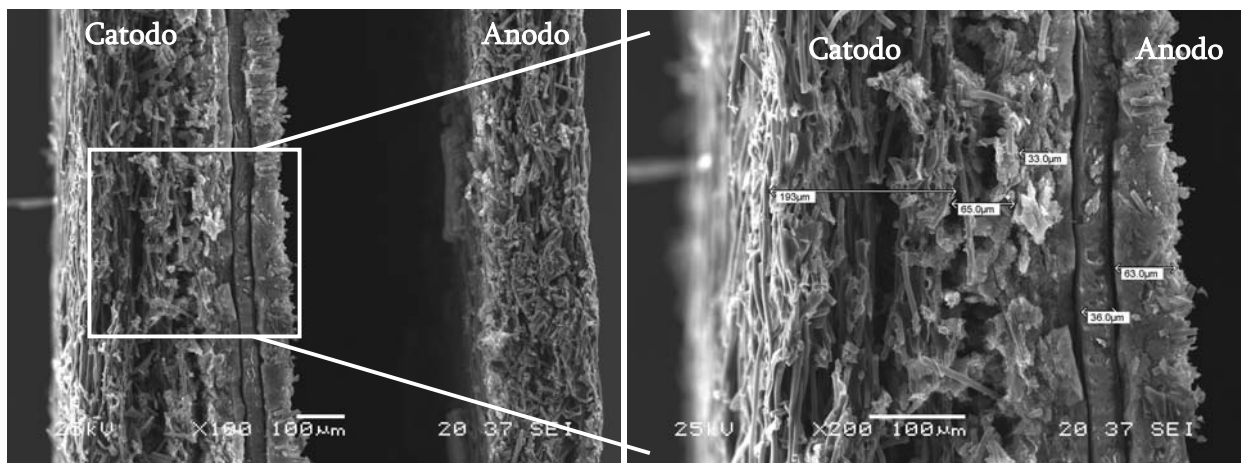


Fig.7. – Immagini SEM della sezione di un MEA

In figura sono chiaramente evidenti i 5 strati differenti in modo da poter identificare lo spessore di ognuno: la membrana, lo strato catalitico, e la regione del GDL. Lo spessore della membrana di Nafion 112 (zona scura nel centro) è confermata essere di ca. 30 μm , poi sono evidenti dal lato catodico uno strato catalitico, più compatto, e uno strato diffusivo, caratterizzato dalla presenza di agglomerati di PTFE e carbone. L'aspetto più interessante dell'immagine è la differenza di spessore dell'elettrodo all'anodo e al catodo. Il catodo EFE3 è stato preparato usando le metodologie tradizionali per cui lo strato catalitico è ottenuto

depositando sul GDL mediante spruzzatura un inchiostro contenente polvere di Pt/C 30 %_p, alcol e Nafion. L'anodo è stato invece preparato depositando il Pt direttamente sullo strato diffusivo con una tecnica di elettrodeposizione e successivamente ricoprendolo di Nafion.

Il lato anodico si presenta molto più sottile del lato catodico proprio per la mancanza di questo strato di carbone miscelato al catalizzatore.

Misure di Spettroscopia di Impedenza

Le misure sono state effettuate al potenziale di equilibrio, imponendo una tensione sinusoidale con ampiezza di 10 mV nell'intervallo di frequenza 15-0,1 kHz con flusso anodico e flusso catodico pari a 200 mL min⁻¹ in condizioni di massima umidificazione. Gli spettri che si ottengono consistono principalmente in un semicerchio descritto, utilizzando la notazione di Boukamp [79], dal circuito equivalente $R_{\Omega}(R_P C)$, in cui R_{Ω} è la resistenza di contatto della cella, R_P è la resistenza di polarizzazione data dalla somma del contributo ohmico, del trasferimento di carica e della diffusione e C è la pseudo capacità dell'interfaccia elettrodo/elettrolita (che tiene conto anche del doppio strato elettrochimico). Il valore ad alta frequenza della componente reale che rappresenta la resistenza di cella R_{Ω} è la somma di diversi contributi (resistenza della membrana, resistenza degli elettrodi, resistenza delle testate in alluminio e dei piatti portacorrente in grafite).

Le prime celle realizzate e quindi testate sono state quelle relative ai campioni Ged I, Ged II, GED III. Il primo problema che ci si è posti ha riguardato il quantitativo di Nafion da deporre sulla superficie degli elettrodi. Da studi precedenti [13] è noto che la quantità ottimale di Nafion rispetto al rapporto Pt/C, da aggiungere alla preparativa dell'inchiostro catalitico, varia tra il 10% e il 15%. Dato il bassissimo carico di Pt, caratteristico della tecnica di elettrodeposizione e la posizione delle particelle deposte, prossime all'interfaccia elettrodo/membrana, ci si è domandati quale fosse la quantità ottimale di Nafion necessaria.

Le tre celle sono state perciò realizzate con catalizzatori anodici elettrodepositati in eguali condizioni operative su cui è stato deposto un quantitativo di Nafion differente: Ged I superiore al 15% (120 mg Nafion 5%), Ged II senza Nafion e Ged III con Nafion al 10%-15% (0,1 mg Nafion 5%).

La fig.8 mostra il diagramma di Nyquist ottenuto misurando l'impedenza delle monocelle ad OCV, 25°C e in condizioni di umidificazione ottimale.

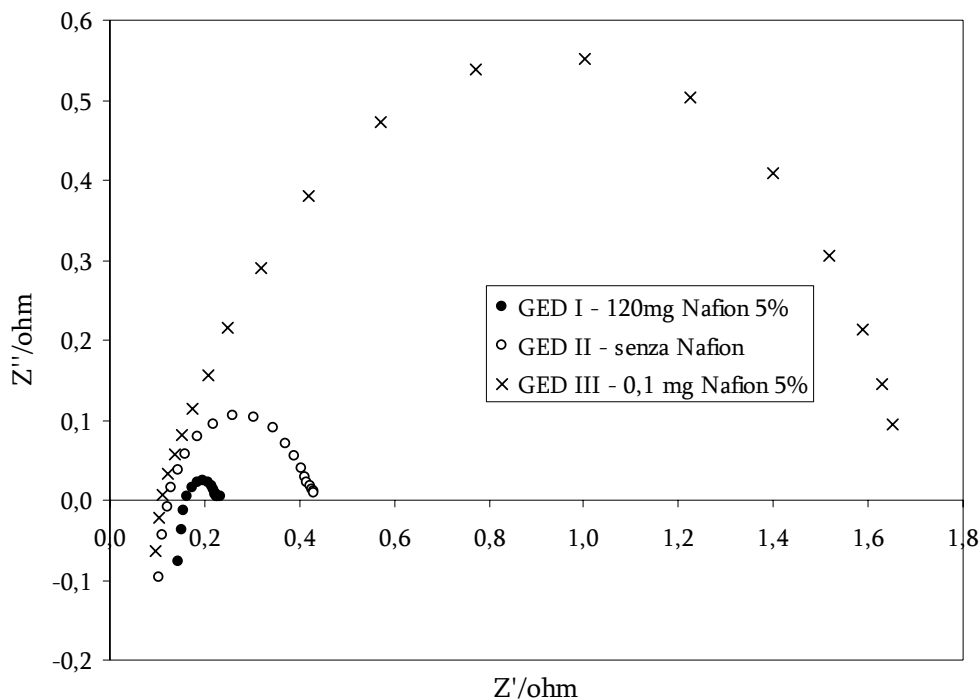


Fig.8.- Diagramma di Nyquist a OCV, 15-0.1 kHz per gli elettrodi depositati su polvere di carbone

In tabella I sono riportati i valori della resistenza totale ottenuti. I dati nell'ultima colonna rappresentano il rapporto tra la resistenza di cella misurata (R_{el}) e la resistenza di una cella standard con membrana Nafion 112 (R_{Nafion}) che è pari a circa 0,18-0,20 $\Omega \text{ cm}^2$.

Tabella I. Risultati misure di impedenza celle con differenti quantità di Nafion

Campione	Z'/Ω	R_{LF}/Ω	$R_{el}/\Omega \text{ cm}^2$	$R_{el}/R_{Nafion112}$
GED I (120 mg Nafion 5%)	0,16	0,233	0,82	4,1
GED II senza Nafion	0,12	0,432	0,61	3,0
GED III (0,1 mg Nafion 5%)	0,11	1,653	0,55	2,8

La resistenza ohmica è individuata dall'intercetta del semicerchio con l'asse delle ascisse nella zona delle alte frequenze. La resistenza ohmica più bassa si evidenzia per la cella con il carico di Nafion intermedio mentre quella più alta nel caso dell'elettrodo con un carico di Nafion elevato.

La resistenza di polarizzazione mostra un andamento diverso ed è minima nel caso dell'elettrodo con elevata quantità di Nafion e massima per l'elettrodo con poco Nafion. La resistenza di polarizzazione dipende dall'area elettrochimica e diminuisce al crescere di questa. Per spiegare il risultato ottenuto possiamo supporre che le particelle di platino siano disperse all'interno dello strato diffusivo e solo parzialmente all'interfaccia membrana/elettrodo. Un'elevata quantità di Nafion che impregna lo strato diffusivo contribuisce ad aumentare i siti catalitici più interni diminuendo così la resistenza di polarizzazione ma, allo stesso tempo comporta un aumento della resistenza all'interfaccia membrana/elettrodo.

In sostanza, in presenza di molto Nafion, nonostante sia più difficile arrivare ai siti di reazione, l'effetto è mitigato dalla quantità superiore di platino attivo. Questa considerazione trova riscontro anche in letteratura [80] dove si riporta che la quantità di Nafion da aggiungere dipende inversamente dal carico di Platino. Le resistenze di contatto degli elettrodi con Nafion al 15% e senza Nafion sono simili perché dovute al Pt superficiale a contatto con la membrana. Tuttavia la presenza di un quantitativo di Nafion troppo basso non aumenta in modo considerevole l'area attiva e ostacola la diffusione del gas ai siti attivi posti all'interfaccia.

Il secondo aspetto che è risultato da queste prime misure è stata l'evidenza che il Pt depositato fosse comunque in quantità troppo bassa perché la cella riuscisse a lavorare. Per superare questo problema è stata effettuata una deposizione con la stessa carica applicata nei casi precedenti ma lavorando in una soluzione più diluita di acido solforico in modo da aumentare l'efficienza del processo. La fig.9 mostra i diagrammi di Nyquist ottenuti dalle misure di impedenza delle celle con anodi Ged III e Ged B.

Tabella II. Risultati misure di impedenza celle Pt elettrodepositato in soluzioni di H₂SO₄ in concentrazione 1 M e 0,1 M

Campione	Z'/Ω	R _{LF} /Ω	R _{el} /Ω cm ²	R _{el} /R _{Nafion112}
GED III H ₂ SO ₄ 1M (0,1 mg Nafion 5%)	0,11	1,653	0,55	2,8
GED B H ₂ SO ₄ 0,1M(0,1 mg Nafion 5%)	0,09	0,411	0,43	2,1

Si nota che l'impedenza dell'elettrodo ottenuto in soluzione più diluita è inferiore alla Ged III ed infatti dall'analisi chimiche risultava un carico di Pt maggiore, di conseguenza anche la resistenza di polarizzazione risulta più bassa.

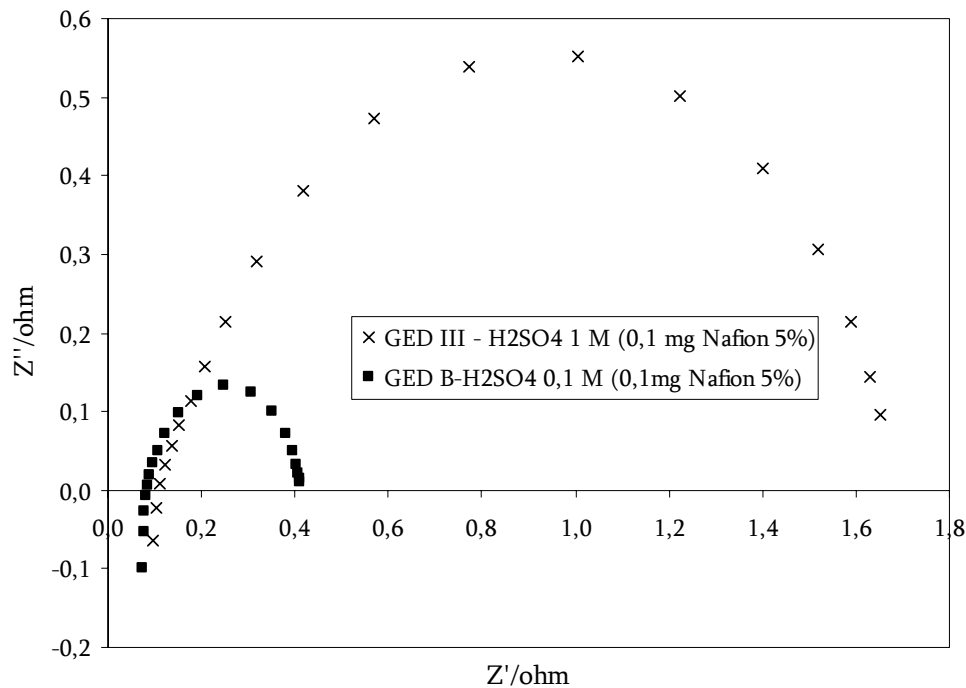


Fig.9.- *Diagramma di Nyquist a OCV, 15-0.1 kHz per gli elettrodi depositati su polvere di carbone*

Dall'analisi chimica risultava che il carico di Pt per l'elettrodo CNTs96 fosse il più elevato, ciò ci ha indotto ad assemblare una cella con questo campione.

Il maggiore quantitativo di catalizzatore elettrodepositato combinato con le proprietà elettroattive del materiale e ad una cinetica più elevata hanno permesso di ottenere correnti più elevate rispetto ai casi precedenti (Tabella III). Questo risultato, paragonato con i valori delle celle polimeriche commerciali che lavorano con carichi di platino 10 volte maggiori, si può ritenere interessante nonostante le problematiche riscontrate.

I risultati ottenuti si riferiscono ad una fase preliminare del lavoro di ricerca e si prevede di continuare l'attività di ricerca incentrando le attività future sulla possibilità di depositare un carico di platino maggiore operando sui tempi di elettrodeposizione e allo studio della correlazione tra il carico di Pt e la quantità ottimale di Nafion, puntando in particolar modo su elettrodi costruiti con materiale nanometrico come i nanotubi di carbonio

E/V	0,95(E_{ocv})	0,90	0,85	0,80	0,75	0,70
i/ mA	0,02	4,43	18,04	40,8	78,1	112,2

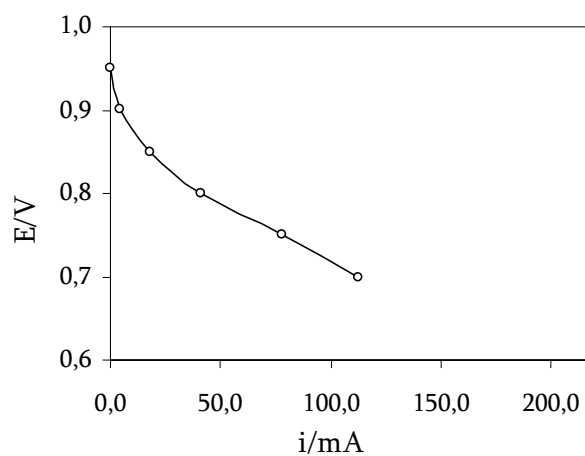


Tabella III e Fig.10.- *Curva di polarizzazione ricavata della cella con anodo CNTs96*

CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

Il lavoro svolto nella tesi in un primo tempo, ha contribuito a focalizzare alcuni degli aspetti relativi ai processi di elettrodeposizione di nanoparticelle di platino su polvere di carbone e nanotubi di carbonio, per una successiva applicazione nelle celle a combustibile polimeriche e a metanolo diretto. Si tratta di un argomento scarsamente trattato in letteratura, ma di grande interesse industriale, come dimostrano alcune recenti notizie diffuse da NEC [81] e Toshiba [82].

Sulla base dei risultati ottenuti si possono trarre le seguenti conclusioni.

Morfologia dei depositi

Sono state riscontrate notevoli differenze nella morfologia a seconda della tecnica utilizzata per l'elettrodeposizione del Pt su CP o CNT: sono state ottenute tre strutture morfologiche differenti una sferica globulare, una a "rosa del deserto" e una aghiforme. Tutte presentano una superficie nanometrica e la formazione di una rispetto all'altra è dipendente dalla carica di deposizione impiegata, nonché dalla tecnica, e dal substrato carbonioso usato.

L'elettrodeposizione galvanostatica a singolo (GED) e multiplo (PED) impulso ha consentito di ottenere un ottimo controllo della distribuzione dimensionale e della nanostruttura del Pt depositato. Un esame della distribuzione dimensionale delle particelle mostra chiaramente che i depositi ottenuti a più bassa carica applicata presentano una nucleazione di tipo istantaneo, mentre gli altri di tipo progressivo: diversi livelli di densità di corrente instaurano differenti meccanismi di nucleazione e crescita.

In particolare l'elettrodeposizione con corrente pulsata (PED) è la tecnica che ha consentito il miglior controllo della morfologia con nanostruttura superficiale molto estesa (particelle da 3-6 nm). La PED produce prevalentemente depositi lamellari su CP e dendritici su CNTs

Attività elettrocatalitica per l'ossidazione del metanolo

L'attività catalitica è migliore per depositi di Pt con struttura sferica e/o superficie nanostrutturata

In teoria una maggiore superficie reale dovrebbe fornire un maggior numero di siti attivi per l'MOR, quindi una i_{MOR} maggiore. I dati indicano, contrariamente a quanto

ipotizzabile, che una elevata superficie reale non è da sola sufficiente a garantire elevate prestazioni elettrocatalitiche. Quindi i dati elettrochimici sono stati integrati con la morfologia fine ottenibile con la tecnica FEG-SEM che consente di rilevare la differente nanostruttura superficiale.

I depositi su CNTs ottenuti mediante GED presentano prestazioni paragonabili agli elettrocatalizzatori ottenuti attraverso PED su polvere di carbone CP, ma con un minor carico di Pt

Un confronto con un catalizzatore commerciale E-TEK, supportato su polvere di carbone, mostra le reali potenzialità della tecnica di elettrodeposizione. Infatti, emerge che a parità di carico di Pt, le prestazioni risultano essere leggermente superiori a favore degli elettrocatalizzatori ottenuti con tecniche elettrochimiche e i depositi GED e PED mostrano risultati migliori sia in termini di SSA che di MSA

In particolare i depositi ottenuti con la tecnica PED mostrano le migliori prestazioni. La presenza di nanoparticelle (dimensione 3-6 nm), sulla superficie del platino, impartisce a quest'ultimo una elevata attività elettrocatalitica. A parità di morfologia le prestazioni diminuiscono al crescere delle dimensioni delle nanoparticelle.

In conclusione si può affermare quanto segue:

- a) le tecniche di elettrodeposizione consentono un miglior controllo delle condizioni di deposizione
- b) da un punto di vista elettrocatalitico la morfologia migliore è quella costituita da piccole particelle con estesa nanostruttura superficiale
- c) le tecniche elettrochimiche di deposizione hanno dimostrato che è possibile ottenere depositi con carico di Pt molto basso ad alta attività catalitica.

Sviluppi futuri

La preparazione dell'elettrocatalizzatore secondo la tecnica messa a punto nella presente tesi, ha il vantaggio di non richiedere l'impiego di agenti riducenti, il controllo del pH e i trattamenti termici di riduzione in idrogeno ed eventualmente di attivazione in aria. Quindi da un punto di vista industriale dovrebbe consentire una notevole riduzione dei costi, anche perché si può ridurre notevolmente il carico di Pt a parità di prestazione, grazie alla possibilità di localizzazione del metallo grazie al campo elettrico.

Il lavoro svolto è stato originariamente ideato in base all'idea di una possibile applicazione con apparecchiature già ampiamente utilizzate dall'industria (elettrolisi a corrente costante e pulsata).

I risultati ottenuti in questa fase preliminare sono stati molto incoraggianti, e quindi si prevede di continuare l'attività di ricerca sull'elettrodeposizione di catalizzatori per celle a combustibile a base Pt. Le attività future saranno incentrate su:

- diminuzione della durata degli impulsi per cercare di ridurre ulteriormente le dimensioni delle particelle di Pt mantenendo la nanostruttura superficiale
- elettrodeposizione su elettrodi a diffusione gassosa, previa impregnazione con Nafion, al fine di localizzare il catalizzatore solo nelle zone a conduzione ionica ed elettronica
- elettrodeposizione di leghe PtRu, PtMo e PtMoW per l'utilizzo come anodi tolleranti al CO e MeOH, e leghe PtCo, PtNi e PtAu per catodi ad alte prestazioni.

La seconda parte del lavoro ha interessato la realizzazione di un prototipo di cella a combustibile ad elettrolita polimerico presso il C.R. ENEA-Casaccia ed è stato sperimentato, mostrando alcuni problemi tecnologici ma sostanzialmente fornendo risultati promettenti.

La tecnologia dei MEGA si è dimostrata efficace ed affidabile: la rapidità di esecuzione sia nella preparazione che nell'inserimento in cella degli assemblati, la possibilità di conservazione degli assemblati stessi già pronti per l'utilizzo e facilmente manipolabili, di osservazione diretta e di caratterizzazione ante-operam in monocella (cruciale nella fase sperimentale e soprattutto in quella di produzione), di un riutilizzo degli stessi infinite volte, di un controllo qualitativo sui singoli assemblati, ed il risparmio di membrana polimerica sono tutti elementi che suggeriscono il proseguimento delle sperimentazioni e lo scale-up a potenze superiori. Inoltre il materiale siliconico utilizzato nei *gasket* non mostra alcuna degradazione chimica né morfologica, ed utilizzi ripetuti non sembrano comprometterne le caratteristiche meccaniche.

Le sperimentazioni effettuate mostrano la validità del sistema sotto diversi profili che vengono brevemente riassunti:

- tutti gli spettri di impedenza sono descrivibili con circuiti equivalenti che simulano diverse possibili situazioni chimico-fisica dell'interfaccia elettrodo/elettrolita; l'analisi degli elementi circuitali consente di ottenere informazioni utili al confronto dei diversi elettrodi
- sembra comunque determinante l'aggiunta del Nafion ed in particolar modo il quantitativo di Pt depositato sullo strato diffusivo
- le misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica hanno evidenziato un resistenza all'interfaccia elettrodo/elettrolita pari a due o quattro volte il valore della resistenza di una cella standard
- la cella preparata utilizzando l'elettrodo di nanotubi di carbonio è quella che ha dato il risultato migliore perché il maggiore quantitativo di catalizzatore elettrodepositato combinato con le proprietà elettroattive del materiale ed una cinetica più elevata hanno permesso di ottenere correnti più elevate rispetto ai casi precedenti

I risultati ottenuti in questa fase preliminare sono ancora da ottimizzare, le attività future saranno incentrate su procedure che permettano di accrescere il carico di platino deposto per via elettrochimica e sullo studio del quantitativo ottimale di Nafion da utilizzare.

BIBLIOGRAFIA

1. Albert A. Barlett, Forgotten fundamentals of the energy crisis, *American Journal of Physics*, Vol. 46, Settembre 1978
2. J.O'M. Bockris, S. Srinivasan, *Fuel Cell and their Electrochemistry*, Mc Graw-Hill, New York, 1969
3. W. Vielstich, *Fuel Cells*, Wiley, Londra, 1970
4. *Fuel Cells Handbook*, 6th Edition, EG&G Technical Services, Inc., Science Applications International Corporation, U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, November 2002
5. K. Kordesch, G. Simader, *Fuel Cells and their Applications*, WCH, Weinheim, 1996
6. J. O'M. Bockris, S.U.M. Khan, "Surface Electrochemistry", Plenum Press, New York, 1993
7. <http://www1.dupont.com>
8. <http://www.jm.com>
9. L. Bimbi, C. Fabiani, M. De Francesco, B. Scuppa, *Rapporto Tecnico ENEA*, CNEN-RT/CHI(81), 1
10. L. Giorgi, A. Pozio, *Celle a combustibile ad elettrolita polimerico solido*, Pubblicazione ENEA, RT/ERG/95/05 (1995)
11. *Proc. of Int. Fuel Cell Conference*, 5-8 Febbraio, 1996, Kobe (Giappone)
12. S. Wasmus, A. Kuver, *J. Electroanal. Chem.*, 461 (1999) 14
13. L. Giorgi, A. Pozio, E. Antolini, *J. Power Sources*, 77 (1999) 136
14. E. Passalacqua, L. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, L. Giorgi, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 799
15. L. Giorgi, A. Pozio, *Celle a combustibile ad elettrolita polimerico solido*, Pubblicazione ENEA, RT/ERG/95/05 (1995)
16. L. Giorgi, A. Pozio, *3rd Korea-Italy Joint Symposium on Fuel Cells*, 27-29 October, 1997, Taejon (Korea)
17. A. Pozio, R.F. Silva, M. De Francesco, F. Cardellini, L. Giorgi, *Electrochim. Acta*, 48 (2002) 255
18. H. E. Van Dam, H. Van Bekkum, *J. Catal.*, 131 (1991) 335.
19. M. Watanabe, M. Uchida and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* 229 (1987) 395
20. N. Giordano, E. Passalacqua, L. Pino, A. S. Arico', V. Antonucci, M. Vivaldi and K. Kinoshita, *Electrochimica Acta* **36** (1991) 1979.
21. H. G. Petrow and R. J. Allen, U.S. Patent no. 4,044,193 (1977).

22. M. De Francesco, F. Cardellini, A. Cemmi, L. Giorgi, A. Pozio, “*Process for preparing supported metal catalyst*”, International Application n°PCT/IT 03/00091 (2003)
23. M. De Francesco, F. Cardellini, A. Cemmi, L. Giorgi, A. Pozio, *Catalizzatori di metalli nobili e non e loro leghe per pile a combustibile ottenuti mediante trattamento termico a bassa temperatura*, Brevetto Italiano n°RM2002A000087 (2002)
24. X. Ren, M.S. Wilson, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) L12
25. E.J. Taylor, E.B. Anderson, N.R.K. Vilambi, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 145
26. S.-J. Shin, J.-K. Lee, H.-Y. Ha, S.-A. Hang, H.-S. Chin, I.-H. Oh, *J. Power Sources*, 106 (2002) 146
27. E. Passalacqua, L. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, L. Giorgi, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 3665
28. Z.D. Wei, S.H. Chan, L.L. Li, H.F. Cai, Z.T. Xia, C.X. Sun, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2279
29. T. Hanaoka, T. Hatsuta, T. Tago, M. Kishida, K. Wakabayashi, *Appl. Catal.* 190 (2000) 291
30. A. Kabbabi, F. Gloaguen, F. Andolfatto, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.* 373 (1994) 251
31. F. Gloaguen, J.M. Leger, C. Lamy, *J. Appl. Electrochem* 27 (1997) 1052
32. M.W. Verbrugge, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 46
33. R. le Penven, W. Levason, D. Pletcher, *J. Appl. Electrochem.*, 22 (1992) 415
34. K. Itaya, H. Takahashi, I. Uchida, *J. Electroanal. Chem.*, 208 (1986) 373
35. J.H. Ye, P. Fedkiw, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 221
36. K. Kinoshita, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 845
37. J.Lin-Cai, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, 149 (1983) 237
38. F. Gloaguen, J.M. Leger, C. Lamy, A. Marmann, U. Timming, R. Vogel, *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 1805
39. I. Lee, K.-Yu Chan, D.L. Phillips, *Ultramicroscopy*, 75 (1998) 69
40. J.V. Zoval, J. Lee, S. Gorer, R. M. Penner, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 1166
41. S. Liu, Z. Tang, E. Wang, S. Dong, *Electrochem. Comm.*, 2 (2000) 800
42. L. Giorgi, G. Papa, E. Simonetti, L. Pilloni, 7th International Conference on Nanostructured Materials, June 20-24, 2004, Wiesbaden (Germany)
43. D.Martel, A. Kuhn, P. J. Kulesza, M. T. Galkowski, M.A.Malik, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 4197
44. H. Kim, N.P. Subramanian, B.N. Popov, *J. Power Sources*, 138 (2004) 14
45. K.H. Choi, H.S. Kim, T.H. Lee, *J. Power Sources*, 75 (1998) 230
46. G. Wu, Y.-S. Chen, B.-Q. Xu, *Electrochem. Comm.*, 7 (2005) 1237

47. Z. Liu, L.M. Gan, L. Hong, W. Chen, J.Y. Lee, *J. Power Sources* 139 (2005) 73
48. H. Tang, J. Chen, S. Yao, L. Nie, Y. Kuang, Z. Huang, D. Wang, Z. Ren, *Materials Chemistry and Physics*, 92 (2005) 548
49. S. Iijima, *Nature*, 354 (1991) 56
50. T.W. Ebbesen e P.M. Ajayan, *Nature*, 358 (1992) 220
51. T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Chemical Physics Letters*, 243 (1995) 49
52. A. Thess, *Science*, 273 (1996) 483
53. C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben, *Nature*, 386 (1997) 377
54. J. Wang, *Electroanalysis*, 17 (2005) 7
55. G. Che, B.B. Lakshmi, C.R. Martin, E.R. Fisher, *Langmuir* 15 (1999) 750
56. E. Dujardin, T.W. Ebbesen, A. Krishnan, P.N. Yianilos, M.M.J. Treacy, *Physical Review B*, 58(20) (1998) 14013
57. B.I. Yakobson, C.J. Brabec, J. Bernholc, *Physical Review Letters*, 76 (1996) 2511
58. Q. Zhao, Z. Gan, Q. Zhuang, *Electroanalysis* 14, 1609 (2002)
59. J. Nugent, K.S. V. Santhanam, A. Rubio, P.M. Ajayan, *Nano Lett.*, 1 (2001) 87
60. R. Yu, L. Chen, Q. Liu, J. Lin, K. Tan, S.C. Ng, H.S.O. Chan, G. Xu, T.S.A. Hor, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 718
61. Z. Jia, Z. Wang, J. Lang, B. Wei, D. Wu, *Carbon* 37 (1999) 903
62. D. A. Skoog, J.J. Leary., *Chimica Analitica Strumentale*, EdiSES (1995)
63. R.J. Nemanich, S.A. Solin, *Physical Review B*, 20 (1979) 392
64. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A.G. Souza Filho, R. Saito, *Carbon* 40 (2002) 2043
65. Y.-A. Kim, H. Muramatsu, M. Kojima, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Letters* 420 (2006) 377
66. I.D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka, *Carbon* 43 (2005) 3124
67. J.M. Benoit, J.P. Buisson, O. Chauvet, C. Godon, S. Lefrant, *Physical Review B* 66 (2002) 073417-1
68. V. Paillard, *Europhys. Lett.*, 54 (2) (2001) 184
69. J.O'M. Bockris, S.U.M. Khan, "Surface Electrochemistry", Plenum Press, New York, 1993
70. N.M. Markovic, B.N. Grgur, P.N. Ross, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 5405
71. S. Wasmus, A. Kuver, *J. Electroanal. Chem.*, 461 (1999) 14
72. N. Markovic, P.N. Ross, *J. Electroanal. Chem.* 330

73. N.A. Hampson, M.J. Willars, B.D. McNicol, *J. Power Sources*, 4 (1979) 191
74. T. Iwasita-Vielstich, in: C. Tobias, H. Gerischer, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, VCH, Weinheim, 1990, p. 127
75. W. Vielstich, T. Iwasita, in: G. Ertl, H. K. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis 4*, Wiley, Chichester, 1997
76. H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross Jr., *Catal. Lett.* 36 (1996) 1
77. N.M. Markovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross Jr., X. Jiang, I. Villegas, M.J. Weaver, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 91
78. H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross Jr., E.J. Cairns, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1825
79. B.A. Boukamp, *Solid State Ionics*, 20 (1986) 3
80. G. Sasikumar, J.W. Ihm, H. Ryu, *Electrochimica Acta* 50 (2004) 601
81. <http://www.nec.co.jp/press/en/.html>
82. <http://www.toshiba.co.jp/about/press/.html>

Corsi e Seminari di formazione seguiti durante gli anni del dottorato di ricerca

- Scuola di “*Elettrochimica e Scienza dei Materiali*” della Divisione di Elettrochimica della Società Chimica Italiana, Lido degli Estensi (FE) 13-18 Giugno 2004
- Corso di elettrochimica tenuto dal Dott. L. Giorgi presso il ENEA-C.R. Casaccia Div. MAT-TEC, 2005
- Partecipazione alle Giornate di studio: “Metodi di Caratterizzazione dei materiali” organizzate dal Dipartimento di Ingegneria dei Materiali, Politecnico di Milano
- Scuola “*Carbon Nanotubes: from Basic research to Nanotechnology*” della NATO ADVANCED STUDY INSTITUTE, Sozopol (BULGARIA) 21 Maggio-1 Giugno 2005
- Corso di formazione e informazione sul rischio chimico e cancerogeno nei laboratori di ricerca, ENEA-C.R. Casaccia, 11 Aprile 2006
- I° Corso Interdisciplinare di “*Spettromicroscopia Infrarossa*”, INFN-Laboratori Nazionali di Frascati, 15-17 Maggio 2006
- Scuola “*Characterization Techniques of Carbon Materials: From Nanotubes to the Humic Substances*” organizzata dalla Spanish Spectroscopy Committee (Spanish Optics Society) , Jaca (Spagna) 18-23 Giugno 2006
- Scuola della Divisione di Elettrochimica “*Energetica Elettrochimica: Materiali e Dispositivi*”, Palazzo Feltrinelli, Gargnano (BS), 13-18 Novembre 2006

Pubblicazioni e lavori presentati a congressi e convegni durante il dottorato di ricerca

- L. Giorgi, A. Cemmi, G. Papa, E. Simonetti, L. Pilloni, C. Paoletti e M. Pasquali “Electrodeposition of platinum on carbon support for Fuel Cells”, *VII Convegno Nazionale Materiali Nanofasici* 16-17 Settembre 2004, Roma
- L. Giorgi, A. Cemmi, G. Papa, E. Simonetti, L. Pilloni, C. Paoletti e M. Pasquali “Electrodeposition of platinum on different carbon substrates for application as electrocatalyst in fuel cells”, *XXXII Convegno Nazionale della Divisione di Chimica Inorganica*, Roma, 20-24 Settembre 2004
- C. Paoletti, M. Pasquali, A. Cemmi, M. Colalillo, L. Giorgi, R. Giorni, L. Pilloni, E. Serra, M. Alvisi e G. Galtieri “Deposition of nanostructured electrocatalyst by PVD and electrodeposition on carbon powder and carbon nanotubes”, *GEI 2005 - Giornate dell’Elettrochimica Italiana, Spoleto 11-15 Settembre 2005*

- C. Paoletti, L. Giorgi, M. Colalillo, L. Pilloni, E. Serra, A. Cemmi “Influence of pulse deposition parameters on platinum nanoparticles morphology for methanol oxidation reaction”, *GEI 2005 - Giornate dell'Elettrochimica Italiana, Spoleto 11-15 Settembre 2005*
- M. Alvisi, G. Galtieri, L. Giorgi, C. Paoletti, A. Cemmi, R. Giorgi, M. Pasquali, L. Pilloni, E. Serra “Electrodeposition and Sputter deposition of platinum nanoparticles on gas diffusion electrodes”, *3rd European PEFC Forum, Luzern (Switzerland, July 5-8 2005)*
- C. Paoletti, A. Cemmi, L. Giorgi, M. Pasquali, L. Pilloni “Development and characterisation of electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells”, presentato a *H2www@Sicily – International Conference, Mondello (Palermo) Italy October 16-19, 2005* e pubblicato su *Chemical Engineering Transactions, Vol.8(2005),201*
- M. Alvisi, G. Galtieri, L. Giorgi, C. Paoletti, A. Cemmi, R. Giorgi, M. Pasquali, L. Pilloni, E. Serra “Electrodeposition and Sputter deposition of platinum nanoparticles on gas diffusion electrodes”, *European Fuel Cell Technology & Applications International Conference, Roma (December 14-16, 2005)*

PROPRIETÀ CHIMICO-FISICHE DELLE CELLE A COMBUSTIBILE

Aspetti termodinamici

In condizioni di circuito aperto non fluisce corrente e le reazioni parziali che hanno luogo al catodo e all'anodo sono in equilibrio. Per definizione, l'equilibrio esiste finché il potenziale chimico dei prodotti di reazione è uguale a quello dei reagenti, cosicché

$$(1) \mu_{\text{H}_2}^{\text{a}} = 2\mu_{\text{H}^+}^{\text{a}} + 2\mu_{\text{e}}^{\text{a}}$$

e

$$(2) \mu_{\text{H}_2}^{\text{c}} = 2\mu_{\text{H}^+}^{\text{c}} + 2\mu_{\text{e}}^{\text{c}}$$

in cui μ^{a} e μ^{c} sono i potenziali chimici all'anodo e al catodo. Poiché i portatori di carica ionica possono migrare liberamente entro l'elettrolita, i potenziali chimici degli ioni agli elettrodi sono anch'essi all'equilibrio:

$$(3) \mu_{\text{H}^+}^{\text{a}} = \mu_{\text{H}^+}^{\text{c}}$$

La differenza di potenziale che si crea tra gli elettrodi rispecchia semplicemente la differenza dei potenziali elettrochimici ($\bar{\mu}$):

$$(4) \Delta E = \frac{\bar{\mu}^{\text{c}} - \bar{\mu}^{\text{a}}}{2e}$$

Le condizioni di equilibrio sopra descritte conducono alla espressione del lavoro totale di una cella a combustibile:

$$(5) L = -2F\Delta E = -\left(\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{c}} - \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}^{\text{c}} - \mu_{\text{H}_2}^{\text{a}}\right) = \Delta G$$

ΔG è la variazione dell'energia libera di Gibbs per la formazione della molecola dell'acqua. Nel caso particolare di una cella idrogeno/ossigeno la differenza di potenziale è pari a 1.23 V a 25°C, ed il lavoro fatto per molecola di acqua prodotta è pari a 237 kJ mol⁻¹.

L'efficienza di una cella a combustibile [1] è definita da

$$(6) \varepsilon = \frac{\Delta G}{\Delta H} = -\frac{nF\Delta E}{\Delta H}$$

e non è vincolata al ciclo di Carnot, come nel caso delle macchine termiche.

In una macchina termica, una quantità di calore Q_{in} è fornita ad una temperatura T_{in} e convertita parzialmente in lavoro L , mentre il rimanente è espulso come calore Q_{us} alla temperatura T_{us} . Per temperature in ingresso T_{in} ed uscita T_{us} , l'efficienza della macchina termica è definita come

$$(7) \quad \varepsilon = \frac{L}{Q_{in}} = \frac{T_{in} - T_{us}}{T_{in}}$$

la quale è limitata dall'efficienza del ciclo di Carnot. Poiché le celle a combustibile evitano la generazione intermedia di calore, non sussiste la limitazione del ciclo di Carnot, e di conseguenza l'efficienza dipenderà dalla reazione che ha luogo nella cella.

Anche la cella a combustibile, per soddisfare la seconda legge della termodinamica come una qualsiasi macchina termica, deve cedere calore all'ambiente per assicurare che l'entropia totale non diminuisca. Una cella che lavora isotermicamente consuma combustibile e genera prodotti di scarto, provocando una variazione dell'entropia dell'Universo. Tale variazione di entropia deve essere compensata dalla generazione di una certa quantità di calore Q alla temperatura T di funzionamento, così che in condizioni ideali reversibili si ha:

$$(8) \quad -\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Come risultato, il massimo lavoro ottenibile teorico è dato da

$$(9) \quad L = -\Delta H - Q = -(\Delta H - T\Delta S) = -\Delta G$$

Le celle a combustibile possono migliorare in maniera sostanziale l'efficienza con cui la potenza è generata dai combustibili, facendo reagire il combustibile e l'ossidante in un processo che può essere definito "combustione elettrochimica". Questo processo impedisce la generazione intermedia di calore e la conversione inefficiente di calore in energia elettrica.

La tecnologia convenzionale di generazione di potenza per via termica ha progredito notevolmente per ridurre la penalizzazione della seconda legge della termodinamica, raggiungendo efficienze del 35÷40 %. Però i sistemi ad elevata efficienza non sono adatti per applicazioni su piccola scala (fino ai MW), per la quale sono sicuramente molto efficaci le celle a combustibile [2].

Nella tab.I sono riportati i valori di ΔH° ed ε per alcune reazioni di combustione, insieme alle tensioni corrispondenti di cella a circuito aperto.

Tab.I. - *Parametri termodinamici di alcune reazioni utilizzabili per celle a combustibile (ΔH° =variazione di entalpia per mole di combustibile, ΔG° =variazione di energia libera di Gibbs per mole di combustibile, q =carica trasferita per mole di combustibile, E_t =tensione di cella teorica, ε =efficienza teorica) [3]*

Combustibile	Reazione	$-\Delta H$ (kJ mole ⁻¹)	$-\Delta G$ (kJ mole ⁻¹)	q (n° e)	E_t (V)	ε (%)
Idrogeno	$H_2 + 1/2O_2 \Rightarrow H_2O$	287	237	2	1.23	83.0
Metano	$CH_4 + 2O_2 \Rightarrow CO_2 + H_2O$	892	820	8	1.06	91.9
Metanolo	$CH_3OH + 3/2O_2 \Rightarrow$ $CO_2 + 2H_2O$	728	703	6	1.21	96.7
Etano	$C_2H_6 + 7/2O_2 \Rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	1563	1466	14	1.09	94.1
Etanolo	$C_2H_5OH + 3O_2 \Rightarrow$ $2CO_2 + 3H_2O$	1370	1321	12	1.14	96.5
Idrazina	$N_2H_4 + O_2 \Rightarrow N_2 + 2H_2O$	623	603	4	1.56	96.8
Carbone	$C + O_2 \Rightarrow CO_2$	394	395	4	1.02	100.2
Carbone	$C + 1/2O_2 \Rightarrow CO$	111	138	2	0.71	124.1
Monossido di carbonio	$CO + 1/2O_2 \Rightarrow CO_2$	284	258	2	1.34	90.9

In tutti i casi l'efficienza teorica è elevata (raramente è inferiore al 90 %), poiché il calore scambiato con l'esterno ($T\Delta S^\circ$) tende ad essere piccolo relativamente alla variazione di entalpia (ΔH°). È da notare che per alcune reazioni l'efficienza supera il 100 %; ciò è spiegabile con il fatto che l'entropia dei prodotti è maggiore di quella dei reagenti, e perciò poiché la reazione procede reversibilmente, il sistema assorbe calore dall'ambiente e lo converte in potenza elettrica.

Aspetti cinetici

I fenomeni cinetici, che intervengono nel funzionamento della cella riducendone la potenza erogabile rispetto al valore teorico[4,5], sono riassunti sotto il concetto di polarizzazioni (o sovrapotenziali o sovravoltaggi). La polarizzazione totale può ritenersi la somma di almeno tre fenomeni distinti (Fig.1):

La POLARIZZAZIONE DI ATTIVAZIONE (η_{att}) rappresenta la barriera energetica che deve essere superata affinché le reazioni possano aver luogo. Questa energia di attivazione è collegata alla corrente i dall'equazione di Tafel:

$$\eta_{att} = a + b \log(i) \quad \text{ossia} \quad I = I_0 e^{\frac{2.3 \cdot \eta_{att}}{b}}$$

dove I_0 è la corrente di scambio.

L'equazione di Tafel descrive il fenomeno sia all'anodo che al catodo della cella a combustibile, ed i parametri a e b sono ricavabili da dati sperimentali. La polarizzazione di attivazione si riferisce allo stadio lento della reazione

La POLARIZZAZIONE DI CONCENTRAZIONE (η_{conc}) è dovuta all'azione ostativa di fenomeni di trasporto di massa. Nel caso della polarizzazione di concentrazione, il fattore controllante può essere:

- la diffusione del gas nell'elettrodo poroso;
- la solubilità dei reagenti o dei prodotti nell'elettrolita;
- la diffusione da e verso i siti di reazione.

L'ultima voce, in particolare, è predominante alle densità di corrente normalmente utilizzate (0.4-0.6 A/cm²). Quando, però, la conversione dei reagenti si avvicina al 100% le concentrazioni dei reagenti calano bruscamente e i fenomeni diffusivi agli elettrodi divengono predominanti. Questa situazione si manifesta con un calo repentino di tensione in corrispondenza di un valore di corrente detto corrente limitante (I_L).

La corrente limitante si può calcolare dalla legge di Fick, $I_L = \frac{DnFC_B}{X}$

dove D = coefficiente di diffusione degli ioni reagenti, n = numero di elettroni che partecipano alla reazione, F = costante di Faraday, C_B = concentrazione della specie elettroattiva, X = spessore dello strato di diffusione.

Per un elettrodo privo di polarizzazione di attivazione (cioè quando la reazione è molto veloce), la polarizzazione di concentrazione è

$$\eta_{conc.} = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{I}{I_L}\right)$$

La POLARIZZAZIONE OHMICA (η_{ohm}) rappresenta le perdite dovute alla legge di Ohm, cioè alla resistenza alla conduzione:

- degli ioni attraverso l'elettrolita
- degli elettroni attraverso gli elettrodi
- dei contatti elettrodi-circuito esterno

La polarizzazione ohmica può essere considerata direttamente proporzionale ad I , ovvero $\eta_{ohm} = IR$, dove R è la resistenza interna totale.

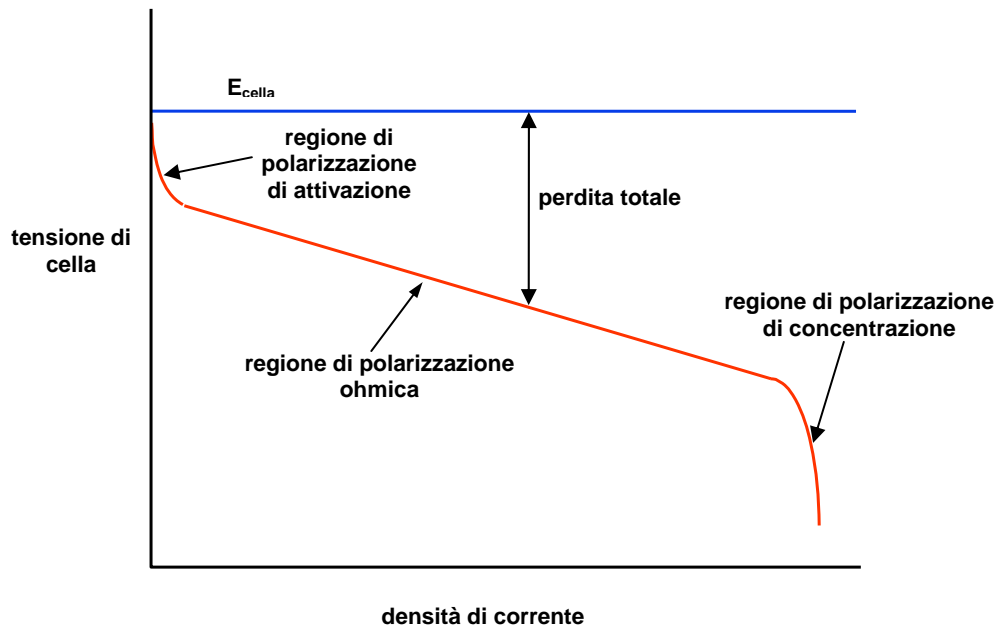


Fig.1. - *Curva caratteristica tensione/densità di corrente*

Alla luce di quanto esposto la tensione effettiva di cella può ritenersi pari a:

$$V_{cella} = V_{catodo} - V_{anodo} - RI = E_{catodo} - \eta_{catodo} - (E_{anodo} - \eta_{anodo}) - RI$$

dove η_{anodo} ed η_{catodo} sono la somma delle polarizzazioni di attivazione e concentrazione al catodo ed all'anodo.

La polarizzazione può essere minimizzata con accorgimenti costruttivi ma non annullata. La polarizzazione di concentrazione, dipende dalle proprietà di trasporto di massa, può essere limitata agendo su temperatura, pressione e concentrazione, proprietà fisiche e struttura degli elettrodi e dell'elettrolita. La polarizzazione di attivazione invece dipende in pratica dal tipo di catalizzatore utilizzato, dalla sua disposizione e dalla temperatura.

Prestazioni energetiche

L'EFFICIENZA TERMODINAMICA è definita come:

$$\varepsilon_{th} = \frac{L_{utile}}{H}$$

e può essere espressa come il rapporto tra il massimo lavoro elettrico ottenibile e l'energia totale disponibile:

$$\varepsilon_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

Il valore di questo rapporto esprime in pratica il massimo rendimento di conversione energetica ottenibile da una cella a combustibile, operante reversibilmente in certe condizioni di temperatura e pressione. Si noti che non tutta l'energia chimica del combustibile ($\Delta H_o = -57.80$ Kcal / mole) è disponibile per la conversione in energia elettrica a causa del calore prodotto irreversibilmente ($T\Delta S$). In condizioni standard (25 °C e 1 atm) il rendimento di una cella ideale che opera con idrogeno e ossigeno puri è pari all'83% o al 94.5%, a seconda se l'acqua prodotta sia allo stato liquido o gassoso.

EFFICIENZA DI TENSIONE. Nel caso in cui la cella eroga corrente elettrica, la tensione di cella (V) è minore della tensione (E_{rev}) che si avrebbe a circuito aperto. Si definisce efficienza di tensione il rapporto fra la tensione sotto carico e la tensione reversibile calcolabile alle stesse condizioni di temperatura e pressione:

$$\varepsilon_V = \frac{V}{E_{rev}}$$

Questa quantità esprime l'entità delle polarizzazioni.

L'EFFICIENZA DI CORRENTE. La corrente elettrica prodotta da una reazione può essere definita dalla legge di Faraday:

$$I_F = I_{max} = n F \, df/dt$$

in cui df/dt è la velocità con cui si consumano le specie reagenti (moli/s).

La corrente effettivamente erogata dalla cella è minore della I_{max} ed è collegata alla quantità di combustibile realmente consumato:

$$I = n F (df/dt)_{cons}$$

Si definisce efficienza di corrente il rapporto:

$$\varepsilon_I = \frac{I}{I_F}$$

La cosiddetta EFFICIENZA ELETTROCHIMICA della cella a combustibile è data dal prodotto delle precedenti efficienze ed esprime il rendimento di questo dispositivo nella conversione di energia chimica in energia elettrica.

$$\varepsilon_E = \varepsilon_{th} \varepsilon_V \varepsilon_I = \frac{\Delta G}{\Delta H} \cdot \frac{V \cdot I}{E_{rev} \cdot I_F}$$

Questi parametri sono utili nella valutazione delle prestazioni della sola sezione di generazione della potenza (*stack*) in quanto non tengono conto dell'interazione con le altre sezioni che compongono il sistema cella a combustibile (ausiliari, recuperi di calore, *inverter* che converte corrente continua in alternata, etc.).

BIBLIOGRAFIA appendice

1. W. Vielstich, *Fuel Cells*, Wiley, Londra, 1970
2. L. Giorgi, A. Pozio, *Celle a combustibile ad elettrolita polimerico solido*, Pubblicazione ENEA, RT/ERG/95/05 (1995)
3. J.O'M. Bockris, S. Srinivasan, *Fuel Cell and their Electrochemistry*, Mc Graw-Hill, New York, 1969
4. *Fuel Cells Handbook*, 6th Edition, EG&G Technical Services, Inc., Science Applications International Corporation, U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, November 2002
5. K. Kordesch, G. Simader, *Fuel Cells and their Applications*, WCH, Weinheim, 1996K.
Kordesch, G. Simader, *Fuel Cells and their Applications*, WCH, Weinheim, 1996

Appendice: ELETTROCRISTALLIZZAZIONE

L'elettrocristallizzazione è un processo di formazione di una fase solida, a seguito della riduzione di uno ione metallico in soluzione, secondo uno schema multistadio [1,2] schematizzabile nel seguente modo (Fig.1.):

- diffusione di ioni in soluzione verso la superficie elettrodica
- trasferimento di carica
- parziale o completa perdita del guscio di solvatazione e formazione di ad-atomi
- diffusione superficiale degli ad-atomi
- aggregazione di ad-atomi e formazione di nuclei critici sul substrato
- incorporazione dell'ad-atomo nel substrato
- sviluppo delle caratteristiche cristallografiche e morfologiche del deposito

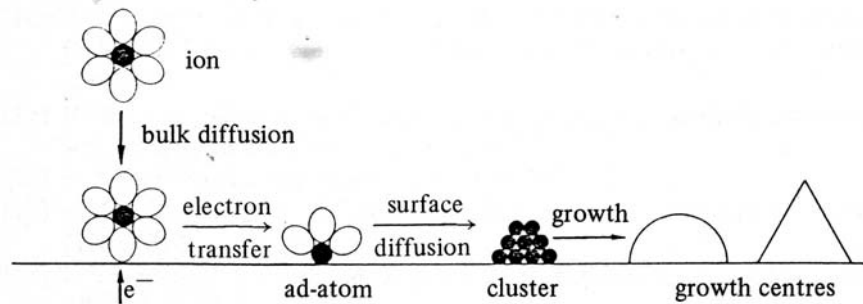


Fig.1. - Stadi dell'elettrocristallizzazione di un metallo su un substrato di materiale diverso (ad es. carbone)

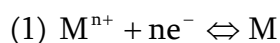
Per ottenere una comprensione della cinetica e termodinamica dell'elettrocristallizzazione è necessario analizzare tutti gli stadi del processo di elettrocristallizzazione.

Formazione elettrochimica di una nuova fase

Aspetti termodinamici

Nel caso della formazione di una fase solida per via elettrochimica l'equilibrio è stabilito dal trasferimento elettronico. Dato che la crescita della nuova fase avviene al confine tra l'elettrodo e la soluzione, il processo di nucleazione è eterogeneo, ed è necessario tener conto delle proprietà del substrato.

Se il processo elettrochimico è del tipo



il potenziale elettrodico di equilibrio E_e è dato dall'equazione di Nernst. In queste condizioni di equilibrio l'attività superficiale degli ad-atomi ha il suo valore d'equilibrio $a_{M_{ads}}^*$. Se si cambia il potenziale dell'elettrodo ad un nuovo valore ($E_e + \eta$), dove η è la sovratensione, l'attività superficiale degli ad-atomi è determinata da

$$(2) \frac{a_{M_{ads}}}{a_{M_{ads}}} = \exp(-nF\eta / RT)$$

La variazione totale di energia libera, per un centro di forma sferica, ha due componenti: una associata alla formazione del bulk e l'altra alla superficie:

$$(3a) \Delta G_{\text{bulk}} = \frac{4}{3}\pi r^2 \Delta G_V$$

$$(3b) \Delta G_{\text{sup}} = 4\pi r^2 \gamma$$

dove ΔG_V è la variazione di energia libera per unità di volume associata alla formazione del bulk della fase, data da

$$(4) \Delta G_V = \frac{nF\rho\eta}{M}$$

dove M è il peso molecolare e ρ la densità del deposito.

L'energia libera totale, ΔG_{tot} , per un nucleo sferico sulla superficie di un elettrodo è quindi dato da

$$(5a) \Delta G_{\text{tot}} = \Delta G_{\text{bulk}} + \Delta G_{\text{sup}}$$

o

$$(5b) \Delta G_{\text{tot}} = \frac{4\pi^3 \rho n F \eta}{3M} r^3 + 4\pi r^2 \gamma$$

Possono essere definiti dei parametri critici: il raggio critico a cui si verifica $(\delta G/\delta r)=0$; ΔG_c l'energia libera critica necessaria per la formazione del nucleo critico. Per un nucleo che si trasforma in un'entità stabile, il suo raggio deve essere maggiore di r_c .

Un serie di curve calcolate dall'eq. (5.b) è mostrata in Fig.2. È chiaro che il raggio critico e il valore di energia libera critica dipendono dalla sovratensione, e la derivata dell'eq. (5.b) rispetto r fornisce l'espressione per il massimo della curva di energia libera

$$(6a) \frac{\partial \Delta G_{\text{tot}}}{\partial r} = 0 \rightarrow \Delta G_{\text{tot,max}} = \frac{16\pi M^2 \gamma^3}{3\rho^2 n^2 F^2 \eta^2}$$

$$(6b) r_c = \frac{-2M\gamma}{nF\eta}$$

Si nota quindi come l'energia libera di attivazione dipende dalla sovratensione come $1/\eta^2$.

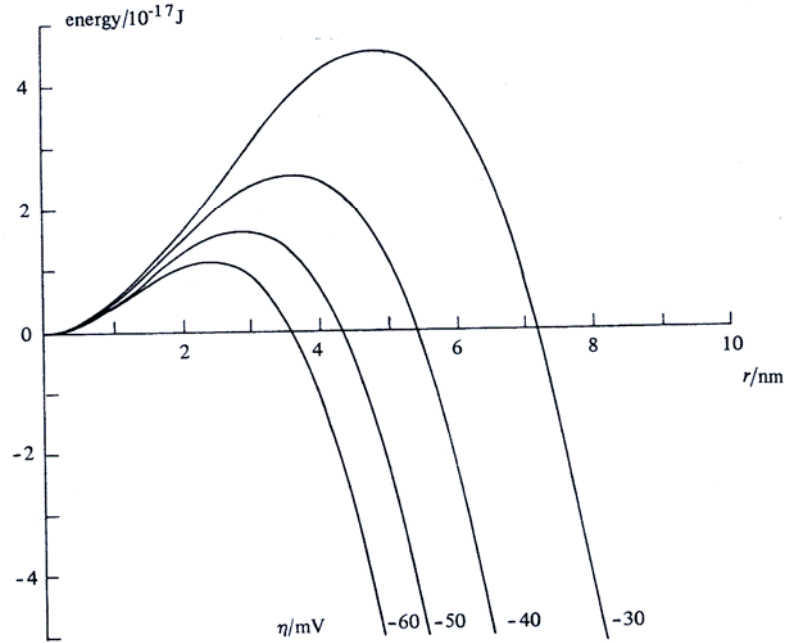


Fig.2. - Curve dell'energia libera per la nucleazione elettrochimica di un centro sferico a differenti sovratensioni [1]

Il modello precedente corrisponde al caso in cui la nucleazione è essenzialmente omogenea cioè non dipende dal substrato eccezion fatta per il trasferimento elettronico. In pratica, invece, la crescita della fase spesso richiede una superficie preesistente dello stesso materiale. La variazione di energia libera associata alla formazione di un disco di raggio r e altezza h (Fig.3.) in queste condizioni è dato da

$$(7a) \Delta G_{\text{tot}} = \Delta G_{\text{bulk}} + \Delta G_{\text{sup}}$$

cioè

$$(7b) \Delta G_{\text{tot}} = \frac{\pi r^2 h n F \eta}{\bar{V}} + 2\pi r h \gamma$$

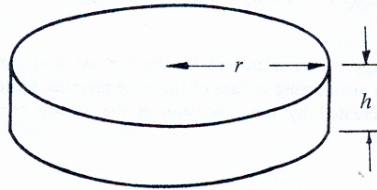


Fig.3. - Centro di crescita a forma di disco utilizzato per il trattamento della crescita laterale di un monostrato di deposito

La variazione di energia libera corrispondente, in funzione del raggio, è mostrata in Fig.4, e i valori di raggio e energia critici sono

$$(8a) r_c = -\frac{\gamma M}{nF\rho\eta}$$

$$(8b) \Delta G_c = -\frac{\pi h \gamma^2 M}{nF\rho\eta}$$

L'approccio classico alla nucleazione sopra descritto è soggetto a molte pecche. In primo luogo le proprietà termodinamiche di piccoli *cluster* sono assunte uguali a quelle del bulk.

Inoltre la divisione dell'energia libera in termini di bulk e superficie implica una drastica discontinuità nell'intorno molecolare all'interfaccia

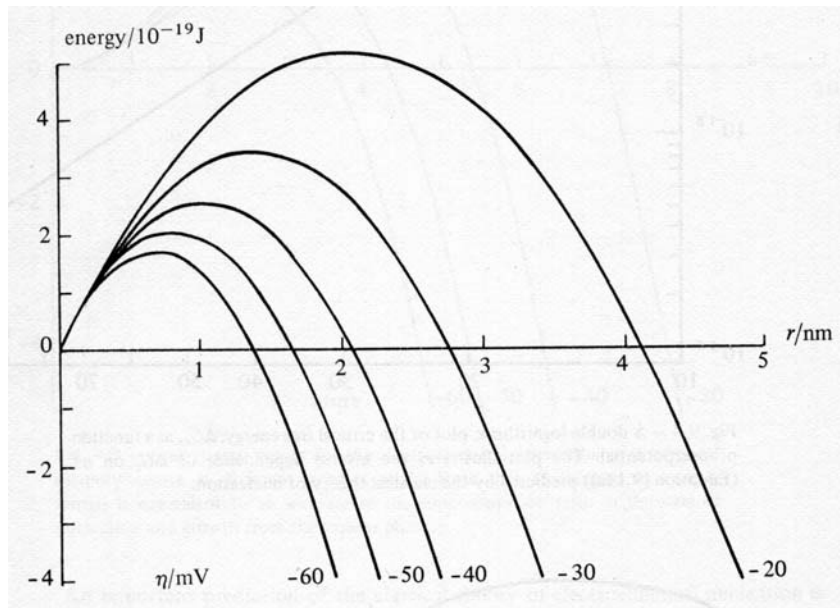


Fig.4. - Curve dell'energia libera per la formazione di un monostrato di deposito di metallo su una superficie pre-esistente dello stesso materiale [1]

Aspetti microscopici

A livello microscopico il processo di crescita della fase interessa l'incorporamento di atomi nei siti reticolari sulla superficie del solido. Un cristallo reale presenta una ricca differenziazione di disposizione dei siti nei quali gli atomi possono essere incorporati: solo in rari casi la superficie è perfettamente uniforme a livello atomico, e anche nel cristallo singolo si hanno differenti siti superficiali in funzione degli indici di Miller. La crescita elettrochimica di una fase solida coinvolge difetti strutturali di varia natura e la trattazione termodinamica non risulta appropriata.

La differenza di energia associata all'incorporamento, o rimozione, di atomi dai vari siti può essere messo in relazione all'effettivo numero di coordinazione (m) dei siti (Fig.5).

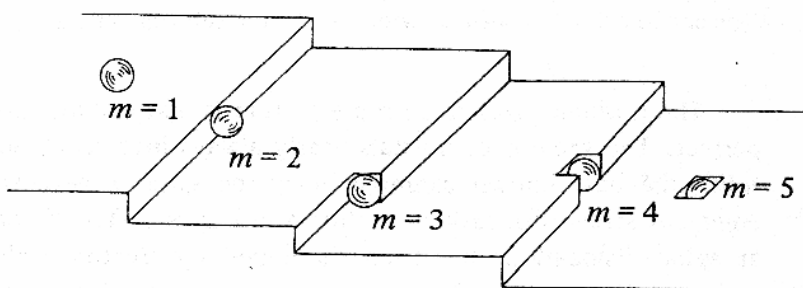


Fig.5. - Siti di coordinazione cubica considerati nella teoria di Kossel-Stranski per la crescita di una fase ($m=1$ sito superficiale, $m=2$ sito edge, $m=3$ sito kink, $m=4$ vacanza edge, $m=5$ vacanza di superficie)

Nel caso di nucleazione elettrochimica la situazione è piuttosto complessa, dato che è possibile che il trasferimento di carica non produca atomi neutri, ma specie che hanno una

certa carica parziale residua e che mantengano parte della propria sfera di solvatazione detti ad-ioni (Fig.6).

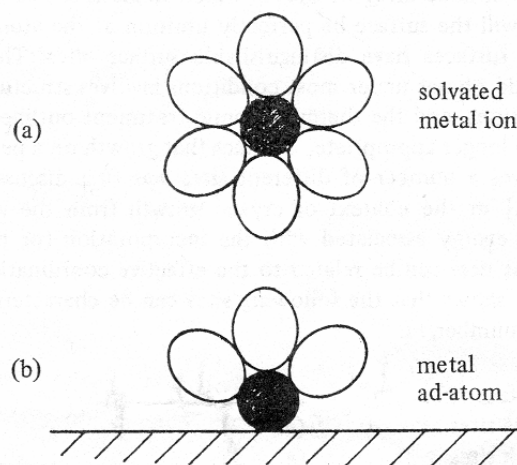


Fig.6. - *Formazione di un ad-atomo per riduzione di uno ione metallico solvatato.*

Conway e Bockris [3] hanno cercato di calcolare la variazione di energia nella formazione di questi ad-ioni, ed hanno concluso che il trasferimento di carica è favorito su superfici piane più che su *'steps'* e *'kinks'*. Quindi la crescita su questi siti richiede la diffusione superficiale di ad-ioni. L'incorporamento in differenti siti comporta ulteriore perdita di sfera di idratazione finché l'atomo è incorporato nella superficie e diviene indistinguibile dal suo intorno.

Cinetica della nucleazione

Il trattamento della cinetica elettrochimica è notevolmente semplificato tramite l'uso del concetto di stadio lento della reazione (*rate determining step, rds*). Nel caso dell'elettrocristallizzazione, ognuno dei sei stadi elencati all'inizio di questo capitolo può essere il più lento quindi rappresentare l'*rds*, ma è conveniente per il momento considerare che il trasferimento elettronico e la seguente perdita di idratazione siano veloci. Inoltre, se la formazione di un nucleo di raggio critico è necessaria per la crescita della fase, la velocità di elettrocristallizzazione può essere considerata come controllata dalla frequenza con cui nuovi centri di crescita vengono a formarsi. La trattazione termodinamica della formazione di una nuova fase dimostra che l'energia libera di uno di questi centri passa per un massimo in corrispondenza del raggio critico r_c . I centri con raggio minore di r_c sono quindi instabili, mentre quelli che eccedono rispetto a questo valore tendono a crescere. La formazione di nuclei critici quindi è governata dalle fluttuazioni termiche del sistema, e la costante di velocità per la nucleazione è funzione del ΔG_c tramite una legge esponenziale del tipo

$$(9) A = F \exp(-\Delta G_c / k_b T)$$

con F fattore pre-esponenziale.

Una migliore spiegazione della cinetica della nucleazione si ottiene considerando la formazione di *cluster* di atomi attraverso l'aggregazione successiva di ad-atomi o monomeri.

Allo stato stazionario la velocità di addizione o perdita di monomeri deve essere uguale, e la distribuzione di questi *cluster* è determinata da un equilibrio del tipo

$$(10) \Leftrightarrow n-1 \overset{\alpha_{n-1}}{\underset{\beta_n}{\rightleftharpoons}} n \overset{\alpha_n}{\underset{\beta_{n+1}}{\rightleftharpoons}} n+1 \Leftrightarrow \dots$$

Al crescere delle dimensioni dei *cluster* verso il valore del raggio critico, ci si avvicina alla condizione per cui un'aggiunta ulteriore di monomero porta alla formazione di un centro stabile di crescita. A questo punto la soluzione di una serie di equazioni per lo stato stazionario basate sull'equilibrio dell'eq.10, conduce alla velocità di nucleazione in stato stazionario

$$(11) J_s = Z \alpha_n \cdot \bar{c}_n$$

dove α_n è la velocità alla quale i monomeri sono addizionati ai *cluster* critici di n^* atomi, \bar{c}_n è la concentrazione all'equilibrio dei *cluster* critici e Z è un fattore dimensionale di "non-equilibrio", usualmente chiamato fattore di Zeldovich [4], che tiene conto del fatto che i *cluster* sono rimossi dalla distribuzione nello stato stazionario come si avvicinano alla dimensione critica. La concentrazione all'equilibrio di *cluster* critici è legata alla concentrazione dei monomeri dalla distribuzione di Boltzman

$$(12) \bar{c}_n = \bar{c}_1 \exp(-\Delta G_n / k_b T)$$

quindi la velocità di nucleazione dipende da ΔG_n che risulta identico a ΔG_c nella trattazione termodinamica.

La cinetica della nucleazione eterogenea differisce da quella appena descritta, perché i nuclei possono formarsi in siti attivi o preferenziali sulla superficie. Il valore di ΔG_n quindi dipende dalla natura del substrato e, nel caso dell'elettrocristallizzazione, dal potenziale elettrodico. Se si definisce il numero di siti attivi sotto particolari condizioni sperimentali come N_0 , la velocità di formazione di centri stabili di crescita è stimata come una cinetica di primo ordine, con il numero di densità di centri dato da:

$$(13) N(t) = N_0 \{1 - \exp(-At)\}$$

considerando $At \gg 1$, l'eq.13 diventa

$$(14) N(t) = N_0$$

mentre per piccoli valori di At la densità dei nuclei è data da

$$(15a) N(t) = N_0 At$$

In queste espressioni A è la costante di velocità di nucleazione di primo ordine, e nei casi limite descritti dalle eq.14, 15 sono riferiti rispettivamente alla nucleazione istantanea e progressiva.

Diffusione superficiale

Nel caso in cui l'elettrocristallizzazione avviene su una superficie preesistente, lo stadio più lento può riguardare la diffusione di ad-atomi o ad-ioni verso i siti dove vengono incorporati nel reticolo cristallino.

Una superficie che sta crescendo generalmente ha un'alta densità di siti di crescita nei quali gli atomi vengono incorporati. Se assumiamo che la concentrazione degli ad-atomi, c_{ad} , ai gradini è simile a quella di equilibrio, \bar{c}_{ad} , la soluzione del problema di diffusione è semplice con le condizioni al contorno date da

$$(16) \quad c_{ad}(0) = \bar{c}_{ad}$$

$$(17) \quad c_{ad}(2x_0) = \bar{c}_{ad}$$

dove $2x_0$ è la separazione tra due gradini adiacenti.

La soluzione a questo problema è stata trovata da Cabrera e Burton [5] per il caso della deposizione da fase vapore, e Lorentz [6] l'ha adattata al caso dell'elettrodeposizione. La soluzione è del tipo

$$(18) \quad \frac{c_{ad}(x)}{\bar{c}_{ad}} = \left(\exp\left(\frac{-zF\eta}{RT}\right) + \left[1 - \exp\left(\frac{-zF\eta}{RT}\right) \right] \exp\left(\frac{-x}{\lambda_0}\right) \frac{1 + \exp\left(-\frac{2(x_0 - x)}{\lambda_0}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{2x_0}{\lambda_0}\right)} \right)$$

dove λ_0 è dato da

$$(19) \quad \lambda_0 = \left(\frac{zFD\bar{c}}{I_0} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{(1-\alpha_c)nF\eta}{2RT}\right)$$

e definita come la profondità di penetrazione della diffusione superficiale. Qui I_0 è la densità di corrente di scambio, α_c è il coefficiente di trasferimento catodico, η è la sovratensione. Se I_0 è piccolo, $\lambda/x_0 \gg 1$ e l'eq.18 si approssima all'espressione trovata per il puro trasferimento elettronico. Se invece I_0 è grande, la situazione corrisponde essenzialmente al puro controllo diffusivo. La Fig.7 illustra il profilo della concentrazione superficiale predetta dall'eq.18 per differenti valori di λ/x_0 e diverse sovratensioni. La densità di corrente locale è stata derivata dall'eq.18 da Damjanovic e Bockris [7]

$$(20) \quad i = i_0 \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha_c)nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c nF\eta}{RT}\right) \right] \frac{\exp\left(\frac{x_0 - x}{\lambda_0}\right) + \exp\left(-\frac{x_0 - x}{\lambda_0}\right)}{\exp\left(\frac{x_0}{\lambda_0}\right) + \exp\left(-\frac{x_0}{\lambda_0}\right)}$$

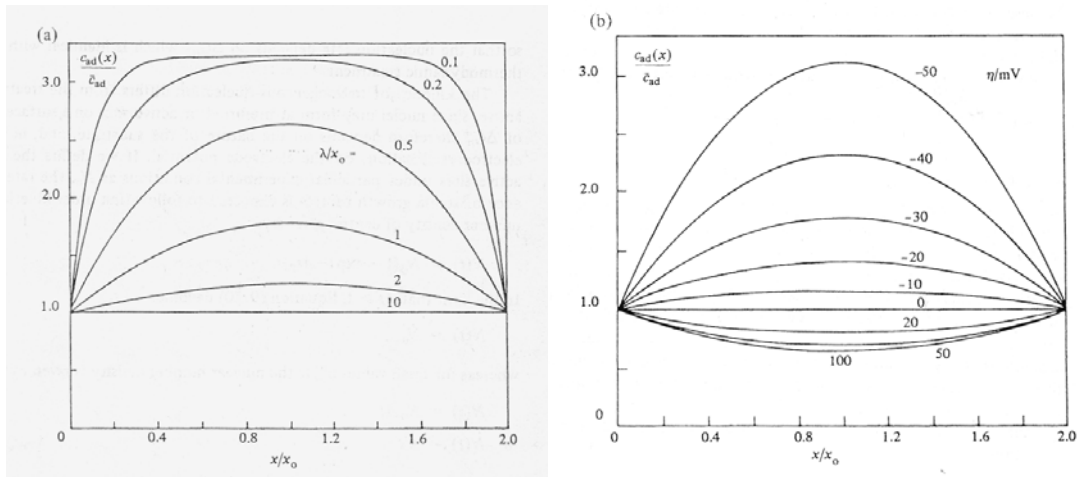


Fig.7. - (a) Distribuzione della concentrazione di ad-atomi tra due gradini paralleli a distanza $2x_0$ tra loro in funzione della penetrazione, λ/x_0 , della diffusione superficiale. (b) distribuzione della concentrazione di ad-atomi tra due step paralleli alla distanza $2x_0$ tra loro per differenti valori di sovratensione ($\lambda/x_0=1$)

La distribuzione della densità di corrente locale è mostrata come funzione del rapporto λ/x_0 in Fig.8.

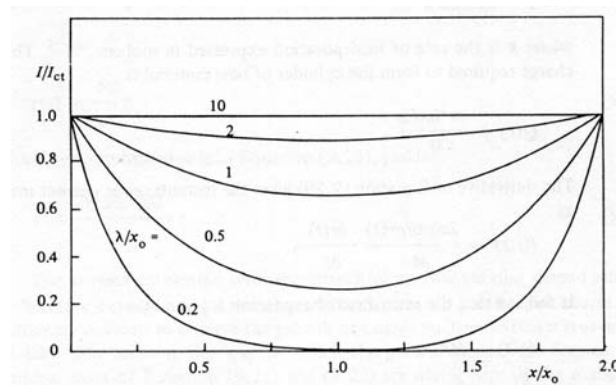


Fig.8. - Distribuzione della densità di corrente locale tra due "step" paralleli alla distanza $2x_0$ tra loro per differenti valori della penetrazione della diffusione

Nucleazione e crescita di monostrati

La crescita di metalli su substrati inerti tipo il carbone o il glassy carbon, comporta come primo passo la formazione di nuclei della nuova fase. La trattazione teorica di questi sistemi è determinata da considerazioni geometriche riguardanti la forma e le dimensioni di questi centri di crescita. La crescita di argento su di un cristallo singolo con una superficie esente da dislocazioni è stata studiata in dettaglio. In Fig.9 è mostrato un transiente di corrente osservato in un esperimento condotto applicando un gradino di potenziale. La crescita del deposito richiede la nucleazione di centri che possono essere immaginati come dischi spessi un atomo.

Questi centri di crescita si espandono e si aggregano per formare un monostrato, e l'ulteriore crescita richiede la formazione di nuovi centri sulla nuova superficie generata. Una crescita di questo tipo è definita elettrocristallizzazione bidimensionale.

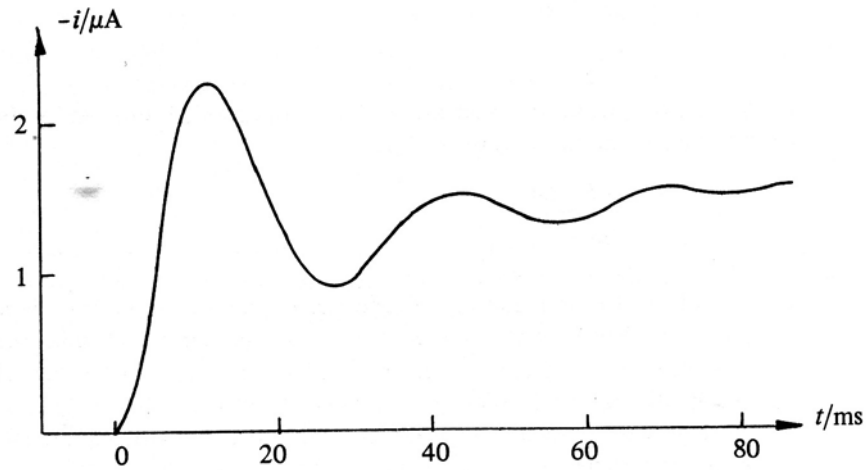


Fig.9. - *Transiente di corrente osservato per la deposizione di Ag su una superficie di un monocristallo di Ag priva di dislocazioni [8]*

Se lo stato cinematicamente determinante dell'elettrocristallizzazione è l'incorporamento di atomi o molecole lungo il bordo dei centri che si stanno espandendo (Fig.10), la corrente che fluisce nel singolo centro di crescita è data da

$$(21) I = nFk2\pi rh$$

dove k è la velocità di incorporamento espressa in $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. La quantità di carica richiesta per formare il cilindro di nuovo materiale è

$$(22) Q(r) = \frac{\pi^2 hnF\rho}{M}$$

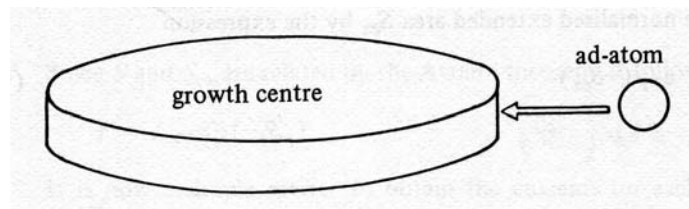


Fig.10. - *Lo stadio lento dell'elettrocristallizzazione e' considerato l'incorporazione di atomi alla periferia di un centro in crescita*

La derivata dell'eq.22 fornisce la corrente istantanea nel centro in crescita come

$$(23) I(r,t) = \frac{2\pi hnF\rho r(t)}{M} \cdot \frac{dr(t)}{dt}$$

Ne segue che la velocità di espansione radiale è data da

$$(24) \frac{dr(t)}{dt} = \frac{Mk}{\rho}$$

In ogni istante il raggio si ricava integrando l'eq.24

$$(25) r(t) = \frac{Mk}{\rho} t$$

che sostituito nell'eq. 21 da

$$(26) I = \frac{2\pi Fk^2 hM}{\rho} t$$

La corrente associata con la crescita di un nucleo con un profilo a disco quindi cresce linearmente con il tempo. In pratica però è estremamente difficile osservare la crescita di un singolo nucleo, ed è quindi necessario prendere in considerazione il caso in cui i centri di crescita sono già formati. I casi limite delle eq.14 e eq.15 sono qui utili. Se la nucleazione dei centri di crescita è essenzialmente istantanea, la densità di corrente netta corrispondente ad una densità di centri isolati N_0 e' data da

$$(27) i = \frac{2N_0\pi Fk^2 hM}{\rho} t$$

Se invece la nucleazione dei centri di crescita è progressiva, eq.16, la densità netta di corrente è

$$(28) i = \frac{2AN_0\pi Fk^2 hM}{\rho} t^2$$

Va tenuto conto che le eq.27 e eq.28 sono scritte considerando che i vari centri crescano indipendentemente l'uno dall'altro. Questo può esser vero per i primi passi della crescita quando i vari centri sono distanti tra di loro, ma quando la crescita radiale aumenta i vari centri arrivano a contatto (fenomeno noto come problema della sovrapposizione); tale situazione e' illustrata in Fig.11.

Si puo' dimostrare che la superficie ricoperta normalizzata, S , e' in relazione con la superficie estesa normalizzata, S_{ext} , secondo l'equazione

$$(29) S = 1 - \exp(-S_{ext})$$

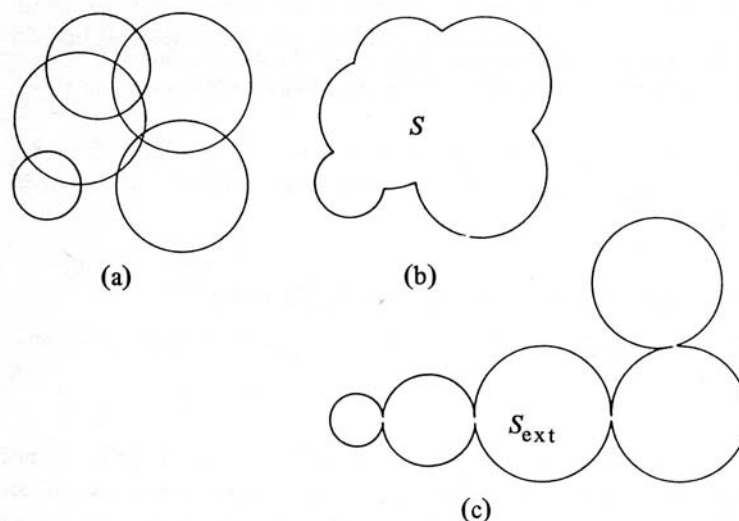


Fig.11. - La figura mostra come la sovrapposizione dei centri di crescita (a) dia origine ad una superficie reale (b) e ad una superficie estesa (c)

Appena S_{ex} diviene grande, S tende ad 1, cioè la superficie è completamente ricoperta. L'eq.29 è nota come teorema di Avrami [8]. La densità di carica associata superficie estesa è data da

$$(30) Q_{ex} = \int_0^t i_{ex} dt$$

dove i_{ex} è dato dall'eq. 27 o eq.28, a seconda della tipologia di nucleazione. Q_{ex} può anche essere legato alla densità di carica totale, Q_{mon} , richiesta per formare un monostrato di deposito.

Poiché

$$(31) Q_{ex} = S_{ex} Q_{mon}$$

ne segue che la densità di corrente 'estesa', i_{ex} è

$$(32) i_{ex} = Q_{mon} \frac{dS_{ex}}{dt}$$

e inoltre

$$(33) i = Q_{mon} \frac{dS}{dt}$$

Dato che S e S_{ex} sono legate dal teorema di Avrami, ne segue che

$$(34) i = i_{ex} \exp(-S_{ex})$$

È ora semplice ottenere la corrente per ogni caso limite della legge della nucleazione. Per la nucleazione istantanea Q_{ex} si ottiene dall'integrazione dell'eq.32

$$(35) Q_{ex}(ist) = \frac{\pi F M h N_0 k^2 t^2}{\rho}$$

e dato che $Q_{mon} = h \rho n F / M$, ne segue che in questo caso l'area estesa è

$$(36) S_{ex}(ist) = \frac{\pi N_0 k^2 t^2 M^2}{\rho^2}$$

e quindi la corrente si può ottenere sostituendo l'eq.32 e l'eq.36 nella eq.34

$$(37) i(ist) = \frac{2\pi F M h N_0 k^2 t}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi N_0 M^2 k^2 t^2}{\rho^2}\right)$$

In maniera del tutto analoga per la nucleazione progressiva si ha

$$(38) i(prog) = \frac{\pi F M h A N_0 k^2 t^2}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi M^2 A N_0 k^2 t^3}{3\rho^2}\right)$$

L'effetto del termine esponenziale introdotto dal teorema di Avrami è quello di introdurre un massimo nel transiente di corrente, e per lunghi tempi la corrente tende a zero.

Queste due equazioni possono essere ridotte in una forma più conveniente usando le coordinate dei rispettivi massimi (i_m , t_m) ottenendo le espressioni in termini delle variabili ridotte

$$(39) \frac{i}{i_m} = \frac{t}{t_m} \exp\left(-\frac{(t^2 - t_m^2)}{2t_m^2}\right)$$

nel caso della nucleazione istantanea, e

$$(40) \frac{i}{i_m} = \frac{t^2}{t_m^2} \exp\left(-\frac{(t^3 - t_m^3)}{3t_m^3}\right)$$

per quella progressiva. Il profilo dei transienti di corrente 'ridotti' sono mostrati in Fig.12.

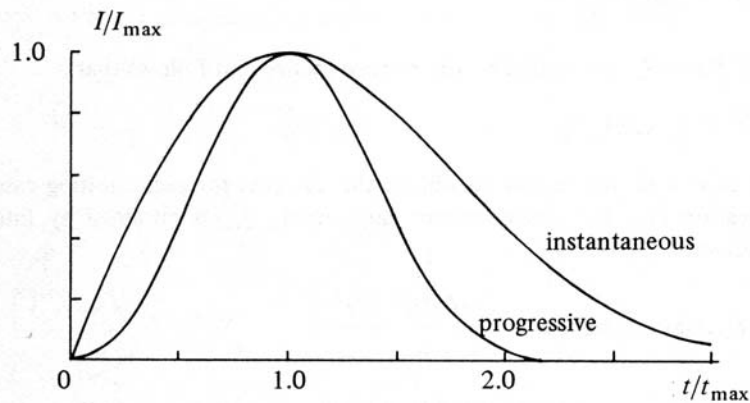


Fig.12 . -*Transienti adimensionali per la nucleazione progressiva e istantanea [1]*

Nucleazione e crescita di centri tridimensionali

Stadio cineticamente determinante: incorporamento nel reticolo

L'elettrocristallizzazione di una nuova fase su di un substrato di natura differente può richiedere nei primi stadi la formazione di centri di crescita tridimensionali che successivamente si sovrappongono dando un deposito continuo. La geometria del centro di crescita risente delle interazioni tra il deposito e il materiale del substrato; ciò è particolarmente evidente nel caso di un metallo liquido depositato tipo il mercurio dove l'angolo di contatto col substrato determina se i nuclei formati siano emisferici o semisferici. Se il substrato è completamente bagnato dal mercurio, è prevedibile la formazione di un film di deposito. Il profilo dei centri di crescita del solido è più complesso, ma è istruttivo considerare geometrie semplici che portano ad espressioni analitiche per i transienti di corrente in condizioni potenziostatiche. Si supponga, ad esempio, che i centri di crescita siano rappresentabili come coni circolari (Fig.13). La crescita parallela alla superficie avviene con costante di velocità k_3 e quella perpendicolare con costante k'_3 (unità dimensionali $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$).

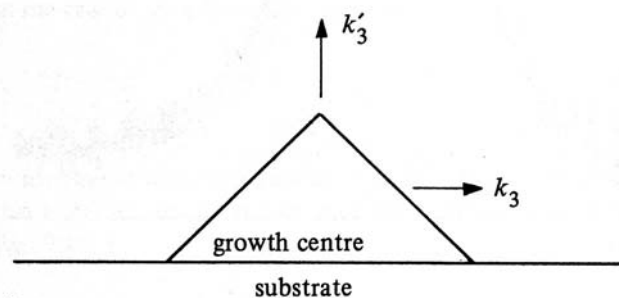


Fig.13. - *Crescita di centri tridimensionali*

La corrente totale nel cono può essere ottenuta dall'integrazione del contributo di dischi sovrapposti. La soluzione del problema riguardante la crescita di un numero di centri discreti deve tener conto della sovrapposizione, e le espressioni per la nucleazione istantanea ($N = N_0$) e progressiva ($N = A_3 t$) hanno queste espressioni

$$(41a) \quad i_{\text{ist}} = nFk'_3 \left(1 - \exp\left(-\frac{\pi M^2 k_3^2 N_0 t^2}{\rho^2}\right) \right)$$

$$(41b) \quad i_{\text{prog}} = nFk'_3 \left(1 - \exp\left(-\frac{\pi M^2 k_3^2 A_3 t^3}{3\rho^2}\right) \right)$$

Il comportamento generale di queste espressioni per la densità di corrente si può vedere esaminando i casi limite. A tempi brevi l'argomento dell'esponenziale è sufficientemente piccolo da poter scrivere

$$(42a) \quad i_{\text{ist}} \cong \frac{nFk'_3 \pi M^2 k_3^2 N_0}{\rho^2} t^2$$

$$(42b) \quad i_{\text{prog}} \cong \frac{nFk'_3 \pi M^2 k_3^2 N A_3}{3\rho^2} t^3$$

In entrambi i casi la densità di corrente per tempi lunghi tende a nFk'_3 , poiché la crescita rimanente è diretta unicamente nella direzione perpendicolare.

Altre geometrie possono essere considerate usando approcci simili, e vari casi sono stati trattati da Bosco e Rangarajan [9]. La soluzione del caso di centri di crescita emisferici è interessante poiché mostra massimi e minimi nell'avvicinamento alla densità di corrente finale. I transienti calcolati per la nucleazione istantanea e progressiva sono illustrati in Fig.14.

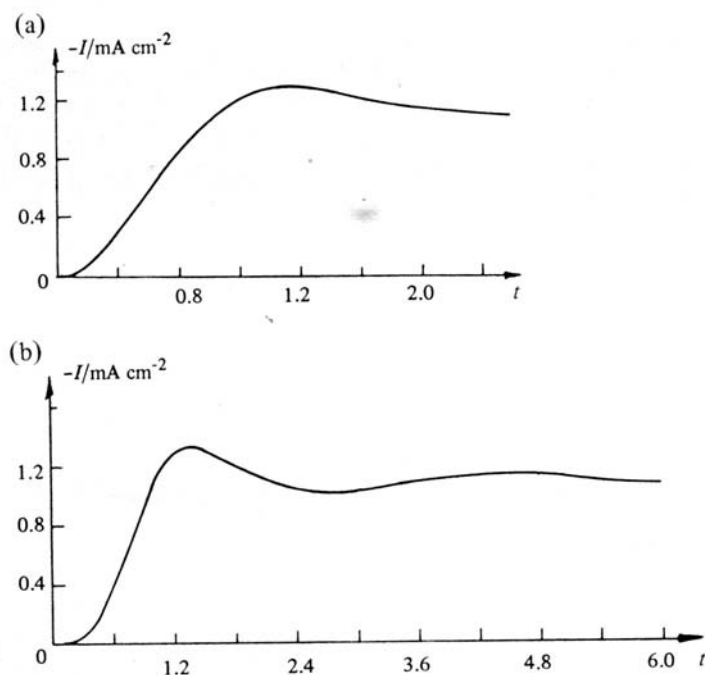


Fig.14. - *Transienti di corrente calcolati per la crescita di centri emisferici con nucleazione istantanea (a) e progressiva (b)*
Stadio cineticamente determinante: diffusione

In questo caso si considera come stadio cineticamente determinante quello diffusivo.

Per alte sovratensioni la densità di corrente per un elettrodo sferico di raggio costante r_0 è dato dalla somma di due termini

$$(43) \quad i(t) = nFc^\infty \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} + \frac{nFDc^\infty}{r_0}$$

Se r_0 è sufficientemente piccolo, il primo termine dell'eq.43 può essere trascurato, e la densità di corrente per un centro di crescita microscopico di forma sferica può essere scritta come

$$(44) \quad i(t) \cong \frac{nFDc^\infty}{r(t)}$$

Sono state ricavate le espressioni per i transienti di corrente nei due casi limite della nucleazione istantanea e progressiva con il seguente ragionamento. La corrente istantanea è legata alla velocità di variazione del volume del centro, quindi

$$(45) \quad I(t) = \frac{nF\rho}{M} \frac{dV(t)}{dt}$$

e ne segue che la corrente in un centro emisferico isolato è data da

$$(46) \quad i(t) = \frac{nF\pi(2Dc^\infty)^{3/2} M^{1/2}}{\rho^{1/2}} t^{1/2}$$

A sovratensioni più basse la concentrazione superficiale del reagente è significativamente maggiore di zero, e la eq.44 diviene

$$(47) \quad I(t) = \frac{nFD(c^\infty - c^0)}{r_0}$$

e dato che il rapporto (c^0 / c^∞) si assume essere dato dall'equazione di Nernst, ne segue che la corrente sull'emisfera che sta crescendo è

$$(48) \quad I(t) = \frac{nF\pi(2Dc^\infty)^{3/2} M^{1/2}}{\rho^{1/2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{nF}{RT} \eta\right) \right]^{3/2} t^{1/2}$$

In Fig.15 è rappresentata l'eq.48 per differenti valori di sovratensione, e inoltre è mostrato un transiente sperimentale ottenuto dalla deposizione di un singolo centro di mercurio su un microelettrodo di carbone.

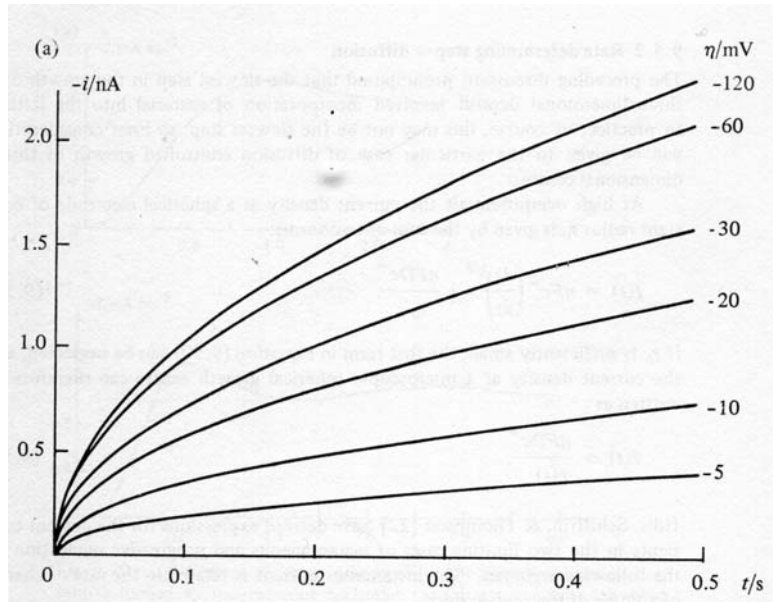


Fig.15. - *Transienti di corrente calcolati per la crescita di centri singoli sotto controllo diffusivo*

In generale, si formano un gran numero di centri di crescita sul substrato, e l'interazione del loro campo diffusivo porta ad un problema intrattabile, affrontabile solo con metodi approssimati. A tempi molto brevi le interazioni dei campi diffusivi possono essere trascurate, e i due casi limite di nucleazione istantanea e progressiva derivano direttamente dall'eq.48 moltiplicando per la densità dei nuclei (N_0 nel caso istantaneo o $A't$ per il progressivo). Il fattore diagnostico è quindi la dipendenza temporale della densità di corrente per tempi brevi. La corrente è proporzionale a $t^{1/2}$ se la nucleazione è istantanea, e a $t^{3/2}$ se progressiva. In pratica però i transienti ricavati sperimentalmente sono spesso distorti a tempi brevi a causa del caricamento del doppio strato e della formazione di ad-atomi, e una chiara analisi del meccanismo di nucleazione è spesso impossibile.

L'effetto della sovrapposizione tra campi diffusivi di centri di crescita casuali è stato considerato, con trattazioni approssimate, da Scharifker [10] e Bosco & Rangarajan [11].

L'espressione trovata da Scharifker è

$$(49a) \quad i(t) = \frac{nFD^{1/2}c^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N_0\pi kDt)]$$

per la nucleazione istantanea, dove $k = (8\pi c^\infty M / \rho)^{1/2}$, e

$$(49b) \quad i(t) = \frac{nFD^{1/2}c^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{A'\pi kDt^2}{2}\right) \right]$$

per la nucleazione progressiva, dove $k = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi c^\infty M}{\rho} \right)^{1/2}$

I transienti predetti dalle eq.49 a e b sono illustrati in Fig.16.

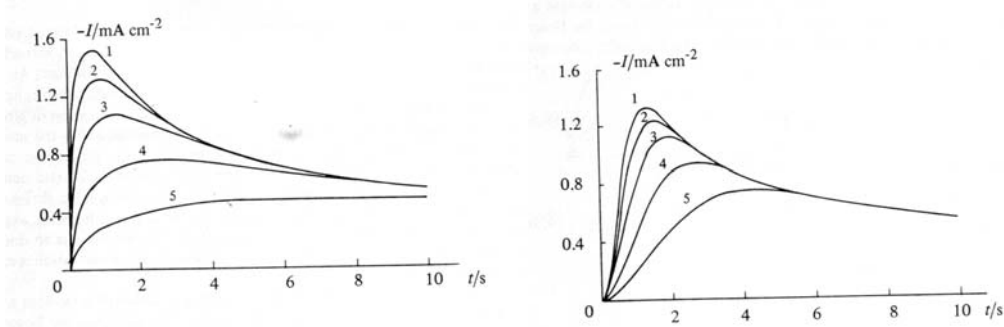


Fig.16. - Transienti di corrente calcolati per la crescita sotto controllo diffusivo di centri formati per nucleazione istantanea (a) e progressiva (b), a differenti valori di N_0 ($1=10^6$, $2=7.5 \cdot 10^5$, $3=5 \cdot 10^5$, $4=2.5 \cdot 10^5$, $5=10^5$)

A tempi brevi il transiente si avvicina molto a quello predetto per la crescita dei nuclei non interagenti, mentre a tempi lunghi tende alla forma limite

$$(50) \quad i(t) = \frac{nFD^{1/2}c^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

che corrisponde alla diffusione semi-infinita su di una superficie piana. Il tempo e la corrente corrispondenti al massimo in ogni transiente sono dati da

$$(51a) \quad t_m = 1.26 / N\pi kD \quad (\text{istantanea})$$

$$(51b) \quad t_m = (4.67 / AN_0\pi kD)^{1/2} \quad (\text{progressiva})$$

e

$$(52a) \quad i_m = 0.638nFDc^\infty k^{1/2}N_0^{1/2} \quad (\text{istantanea})$$

$$(52b) \quad i_m = 0.462nFD^{3/4}c^\infty k^{1/4}(AN_0)^{1/4} \quad (\text{progressiva})$$

Il prodotto $i_m^2 t_m$ non contiene le quantità k , A o N e può forse essere un utile parametro per diagnosticare la tipologia di nucleazione. Per la nucleazione istantanea

$$(53a) \quad i_m^2 t_m = 0.163(nFc^\infty)^2 D$$

per la progressiva

$$(53b) \quad i_m^2 t_m = 0.260(nFc^\infty)^2 D$$

Uno dei sistemi più studiati è la deposizione del mercurio su carbone vetroso (glassy carbon). In Fig.17 si vede come i transienti di corrente ricavati sperimentalmente possono essere simulati con il profilo previsto teoricamente da Sharifker.

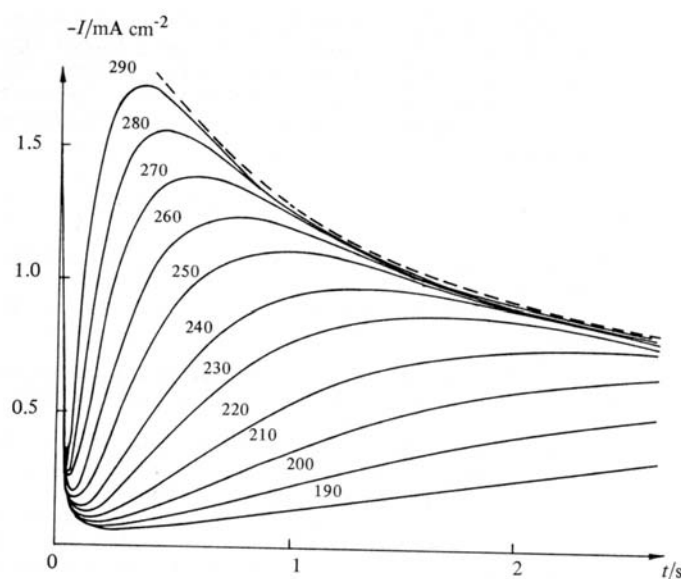


Fig.17. - *Transienti di corrente sperimentali per la deposizione del mercurio su carbone vetroso a differenti sovratensioni*

Nucleazione e crescita in condizioni galvanostatiche

La nucleazione e crescita di un deposito in condizioni galvanostatiche e' poco studiata, probabilmente a causa delle difficoltà nello sviluppare un modello teorico, come nel caso delle condizioni potenziostatiche. In letteratura sono ben pochi gli articoli che trattano l'elettrodeposizione sotto controllo di corrente per applicazioni alla formazione di nanoparticelle [12-16]. Solo Milchev [17,18] ha cercato di teorizzare questo tipo di elettrocristallizzazione. Quindi di seguito vengono riassunti i risultati dei suoi studi.

In base alla teoria di Milchev, la crescita di un singolo *cluster* metallico durante una deposizione galvanostatica è funzione del tempo secondo l'equazione

$$(54a) \quad r^3 = r_0^3 + \frac{3Iv}{4\pi\phi(\gamma)zF} \cdot (t - t_0)$$

$$\phi(\gamma) = 1/2 - 3/4(\cos \gamma + 1/4 \cos^3 \gamma)$$

in cui r è il raggio del *cluster*, I la corrente per un singolo *cluster* (costante), v il volume molare del metallo depositato, t_0 e r_0 sono relativi alle condizioni iniziali in cui il processo ha inizio da un *cluster* preesistente con raggio r_0 , γ è l'angolo di bagnabilità di un singolo *cluster* in crescita su un substrato estraneo in condizioni galvanostatiche, z è la valenza della specie depositata, F la costante di Faraday.

Assumendo che i *cluster* siano emisferici, l'angolo di bagnabilità sarà 90° , $\cos \gamma = 0$ e quindi $\phi(\gamma) = 0.5$, e l'eq.54a assume la forma

$$(54b) \quad r^3 = \frac{3Iv}{2\pi zF} \cdot t$$

L'area superficiale di un cristallo emisferico è data da

$$(55) \quad s_{\text{singolo}} = 2\pi r^2$$

Sostituendo l'eq.55 nell'eq.54b, si ottiene

$$(56) s(t) = 2\pi \left(\frac{3Iv}{2\pi zF} t \right)^{2/3}$$

La formazione di un deposito può essere descritta con i seguenti stadi consecutivi: formazione del nucleo, crescita del nucleo fino alla dimensione finale, formazione di nuovi nuclei sulla superficie del nucleo. Il tempo trascorso dalla formazione del *cluster* al raggiungimento della dimensione finale r_{\max} e la sovrapposizione di un nuovo *cluster*, viene chiamato il tempo di crescita del *cluster* t_c . È impossibile misurare, mediante una osservazione microscopica diretta, la superficie reale di cristalli che crescono contemporaneamente in un deposito policristallino. Pertanto, bisogna utilizzare un metodo indiretto per una stima dell'area della superficie in crescita.

La quantità di sostanza che ha reagito può essere una misura ragionevole della superficie generata. Il numero di moli reagite al tempo t_c per formare un *cluster* è dato da:

$$(57) M = R \int_0^{t_c} s(t) dt$$

in cui R è velocità media della reazione chimica ($\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$).

Integrando la precedente equazione si ottiene il numero di moli in funzione del tempo di crescita

$$(58) M = R \frac{6}{5} \pi^{1/3} \left(\frac{3Iv}{zF} \right)^{2/3} t_c^{5/3}$$

Il tempo t_c può essere espresso utilizzando il raggio finale del *cluster* dall'eq.54b e si ottiene il numero di moli reagite in funzione del raggio finale:

$$(59) M = R 0.8 \pi^2 \frac{zF}{Iv} r_{\max}^5$$

Il numero totale di moli reagite (M_{tot}) può essere calcolato assumendo che i *cluster* abbiano una dimensione finale vicina a r_{\max} :

$$(60) M_{\text{tot}} = MN$$

in cui N è il numero totale di grani nel deposito che sono cresciuti durante l'applicazione della corrente costante. È possibile calcolare N dai dati sperimentali:

$$(61) N = \frac{V_{\text{tot}}}{V_{\text{sing}}}$$

in cui V_{tot} è il volume cumulativo di tutti i grani formati e $V_{\text{sing}} = \frac{2}{3} \pi r_{\max}^3$ è il volume di un grano emisferico. Il volume di tutti i grani che si sono formati durante il processo di deposizione dipende dalla densità di corrente i e dal tempo di elettrolisi t_{tot} :

$$(62) V_{\text{tot}} = \frac{it_{\text{tot}}V}{zF}$$

Perciò, il numero totale di grani nel deposito alla fine dell'elettrolisi è:

$$(63) N = \frac{3vit_{\text{tot}}}{2zF\pi_{\text{max}}^3}$$

Il processo di formazione di nuovi *cluster* è continuo. I grani precedentemente formati non continuano a crescere a causa della copertura da parte di nuovo deposito. Quindi si può assumere che il numero (n) di grani in crescita simultanea è costante per una data densità di corrente. La corrente che passa attraverso un elettrodo da 1 cm^2 può essere definita come la corrente portata da un grano moltiplicata per il numero totale di grani in crescita n ($i=In$). Sostituendo l'eq.59 e l'eq.60 nell'eq.63 si ottiene

$$(64) M_{\text{tot}} = R1.2\pi_{\text{max}}^2 t_{\text{tot}}$$

Baraboshkin [1] ha sviluppato le equazioni per calcolare il numero di grani per cm^2 (N_G) formati su un catodo durante la deposizione elettrochimica a corrente costante. Per una deposizione controllata dalla diffusione, è stata ottenuta la seguente equazione:

$$(65) N_G = \frac{0.27K^{1/2}i^{3/2}}{zFv^{1/2}C^{1/2}D^{3/2}(c_o - c_s)^{3/2}\eta_{\text{max}}^{3/2}}$$

in cui $K=W\eta^2/kT$, W è il lavoro necessario per la formazione di un nucleo eterogeneo, η il sovrapotenziale, C la capacità totale dell'elettrodo, c_o e c_s sono le concentrazioni degli ioni nel bulk della soluzione e alla superficie del *cluster* in crescita (c_o-c_s è considerata costante durante la crescita del nucleo), η_{max} è il sovrapotenziale necessario per la formazione di nuovi grani.

BIBLIOGRAFIA appendice

1. R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Limited, Chichester, UK, 1985
2. J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Vol. 2, Plenum Press New York, 1977
3. B. E. Conway, J. O'M. Bockris, *Electrochim. Acta*, 3 (1961) 340
4. K. J. Vetter, *Electrochemical Kinetics*, Accademic Press, New York, 1967
5. W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, *Trans. Roy. Soc.*, A 243 (1951) 299
6. W. Lorentz, *Naturf.*, 9a (1954) 716
7. A. Damjanovic, J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, 110 (1963) 1035
8. J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Vol. 2, Plenum Press New York 1977
9. E. Bosco, S. K. Rangarajan, *J. Electroanal. Chem.*, 134 (1981) 213
10. B. R. Scharifker, G. J. Hills, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 879
11. E. Bosco, S. K. Rangarajan, *J. Electroanal. Chem.*, 134 (1981) 213
12. M. Peykova, E. Michailova, D. Stoychev, A. Milchev, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 2601
13. O. Antoine, R. Durand, *Electrochem. Solid State Lett.*, 4 (2001) A55
14. M.S. Lofler, B. Gross, H. Natter, R. Hempelmann, Th. Krajewski, J. Divisek, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 333
15. E. Zinigrad, D. Aurbach, P. Dan, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 1863
16. A. Milchev, E. Michailova, R. Lacmann, B. Muller-Zulow, *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 535.
17. A. Milchev, R. Lacmann, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 1475
18. E. Michailova, A. Milchev, R. Lacmann, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 329.

Il lavoro sperimentale della tesi è stato svolto presso il laboratorio di materiali ed elettrochimica delle Unità MAT-TEC del Centro Ricerche Casaccia dell'ENEA, grazie alla disponibilità e cortesia del personale di tale Ente.

Un ringraziamento particolare a: Dr. Leonardo Giorgi, Dr.ssa A. Cemmi (IDROCOMB), Dott. L. Piloni (MAT-TEC), Dott. E. Serra (MAT-TEC), Dr. Mauro Falconieri.