



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI UDINE



DOTTORATO di RICERCA in  
TECNOLOGIE CHIMICHE ED  
ENERGETICHE

STUDIO ED ANALISI DELLE  
CRITICITA' RELATIVE AD  
ELETTROCATALIZZATORI E OSSIDI  
DI TERRE RARE IN APPLICAZIONI  
PER CELLE A COMBUSTIBILE DI TIPO  
PEMFC E SOFC

# Tematica

- Studio delle proprietà elettrocatalitiche di elettrocatalizzatori per celle a combustibile.
- Tipologie di celle studiate:
  - PEMFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell
  - SOFC: Solid Oxide Fuel Cell
- Studi condotti nell'ambito di due distinti progetti di ricerca:
  - Progetto Et-Cell, Area Science Park (PEMFC)
  - Progetto FISR "Nuovi sistemi di produzione e gestione dell'energia" (SOFC)
- Le condizioni di reazione richieste dagli studi hanno comportato l'allestimento di uno specifico laboratorio.



# Tematica

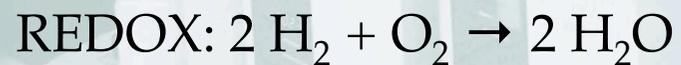
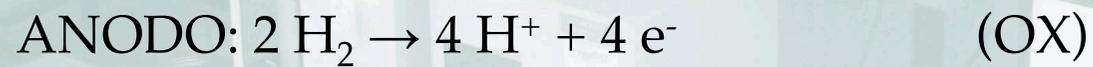
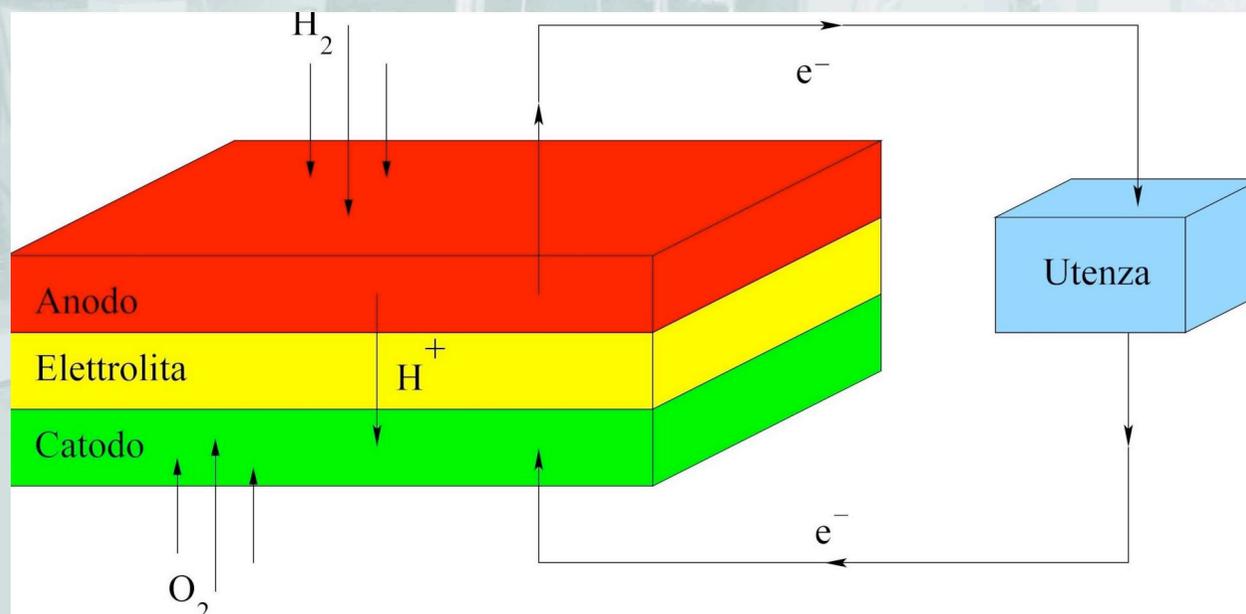
- Laboratorio allestito appositamente per eseguire in condizione di reazione:
  - studi elettrici
  - studi catalitici
- Strumentazione in dotazione al laboratorio:
  - potenziostato
  - analizzatore risposta in frequenza (FRA)
  - reattori specifici
  - pannelli appositi per l'alimentazione dei reagenti
  - sistema di controllo da remoto per alimentazione e misurazioni



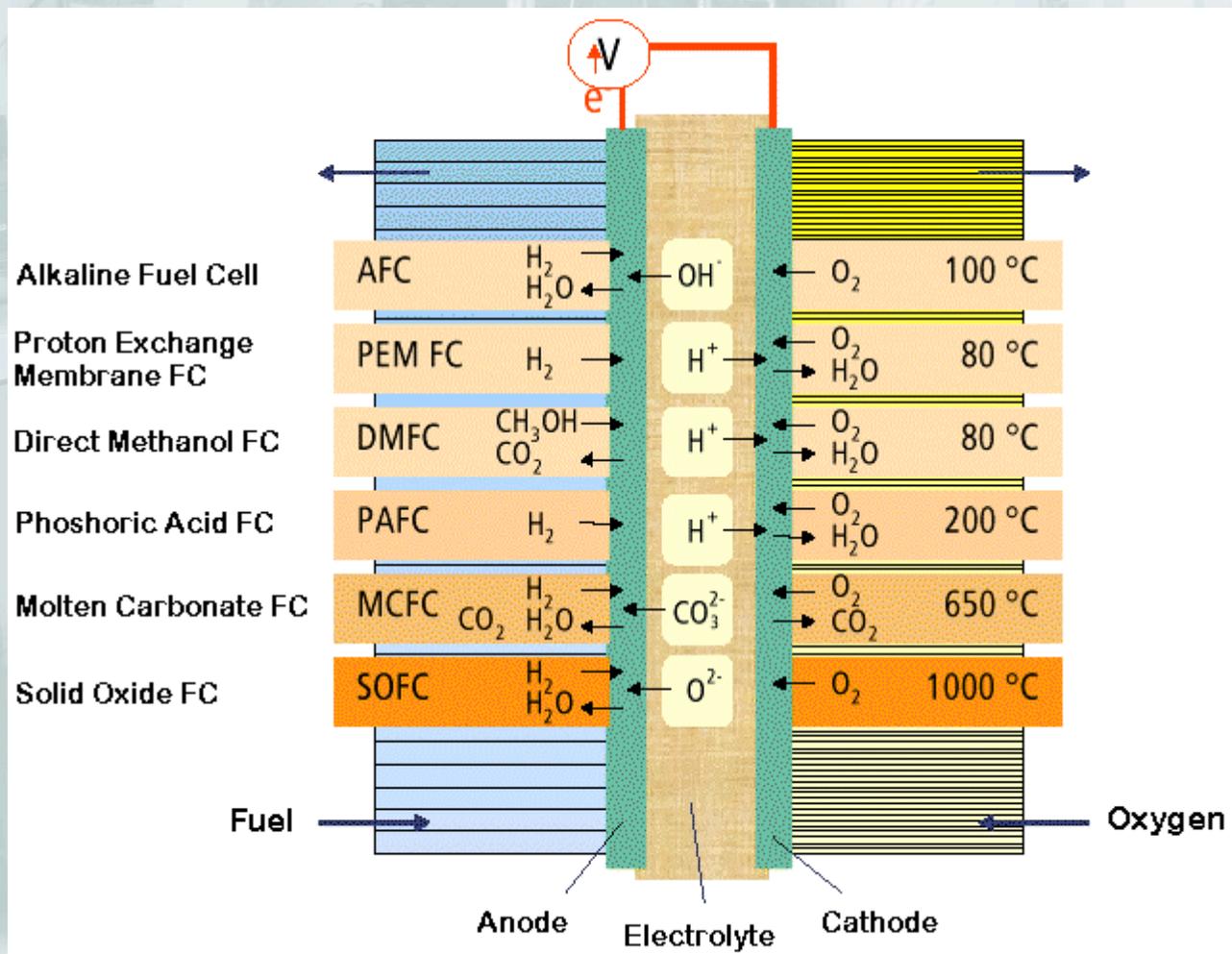
# LE CELLE A COMBUSTIBILE



# Generalità



# Generalità



# Generalità

Fattori di criticità principali comuni alle celle a combustibile:

- Cinetiche chimiche di reazione lente a bassa temperatura.
- Disponibilità e grado di purezza dell'idrogeno.



# PEMFC – Polymer Electrolyte Fuel Cell

- Temperature esercizio prossime a  $T_{amb}$ .
- Catalizzatori a base di metalli pregiati (Pt) per accelerare cinetiche chimiche.
- Utilizzo di  $H_2$  puro (evita avvelenamento catalizzatori da CO).
- Costi importanti.
- Versatilità di applicazioni.



# DAFC – Direct Alcohol Fuel Cell

- Tecnologia analoga alle PEMFC.
- Alimentazione diretta tramite alcoli (metanolo, etanolo).
- Alcoli comportano drastica diminuzione del rendimento rispetto alimentazione con  $H_2$ .
- Applicazioni in dispositivi con potenze limitate.



# SOFC – Solid Oxide Fuel Cell

- Temperature esercizio elevate (da 600°C-800°C fino 1000°C).
- Catalizzatori metallici a base di Ni.
- Alimentazione con H<sub>2</sub> ottenuto da *reforming* o direttamente con idrocarburi.
- Materiali a base di ossidi ceramici (costosi).
- Applicazioni in impianti stazionari.



# PROGETTO ET-CELL DAFC

AREA SCIENCE PARK (TS)



# Introduzione

- Sfruttamento energia da fonti rinnovabili (etanolo): celle alimentate ad alcoli (DAFC).
- Attività di ricerca:
  - sintesi di catalizzatori anodici idonei all'ossidazione degli alcoli
  - caratterizzazione morfologica ed elettrochimica dei catalizzatori
  - realizzazione di monocelle DAFC
  - test dedicati per la valutazione delle prestazioni delle celle
- Realizzazione di un prototipo di monocella alimentata ad alcoli.



# Materiali e metodi: catalizzatori

- Catalizzatori:
  - Pt/C (catodo, riduzione O<sub>2</sub>, *ElectroChem*)
  - leghe bi-metalliche Pt(20%)-Ru(10%)/C (anodo, ossidazione alcoli, laboratorio)
- Sintesi catalizzatori Pt-Ru/C: nanoparticelle di catalizzatore ottenute dopo riduzione e protezione del catalizzatore con PVP. Agenti riducenti: etilenglicole (catalizzatore RD-EG) ed isopropanolo (catalizzatore RD-IP).
- Caratterizzazione strutturale ed elettrochimica:
  - dispersione catalizzatore sul supporto (spettri XRD)
  - effettivo ammontare carico metallico (TGA)
  - attività catalitica (CV)

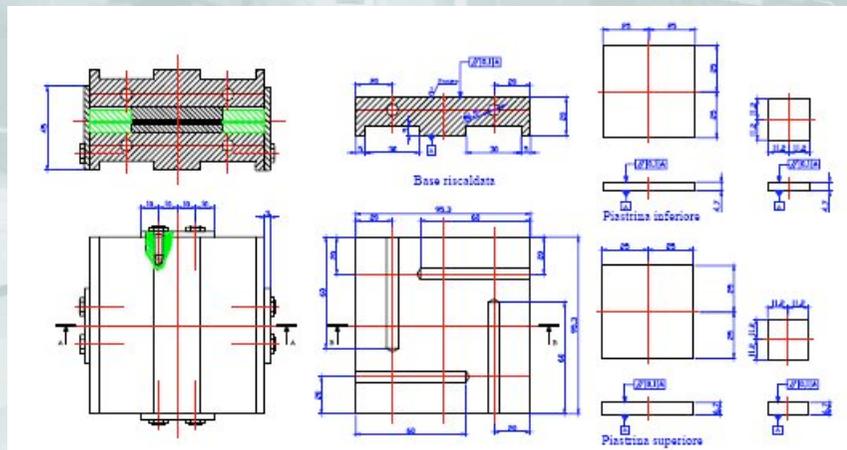


# Materiali e metodi: MEA

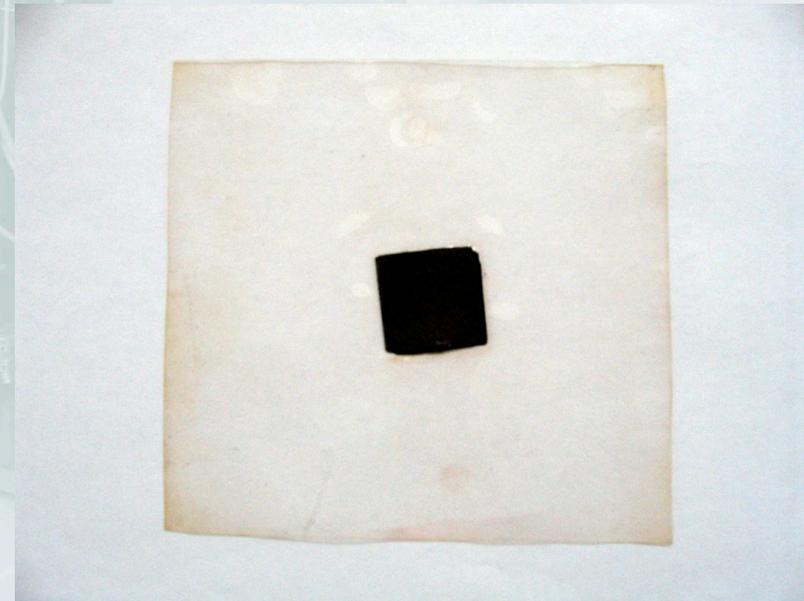
- Deposizione via aerografo o pennello di inchiostri catalitici direttamente sul *gas diffusion layer* in *Toray<sup>TM</sup> Carbon Paper* (aree elettrodi = 5 o 25 cm<sup>2</sup>).
- Carico metallico: 1 mg/cm<sup>2</sup> Pt (catodo), 4 mg/cm<sup>2</sup> Pt-Ru (anodo).
- Membrana: *Nafion<sup>®</sup> 117*.
- MEA realizzate per pressatura uniassiale a caldo tramite appositi stampi riscaldati (carico 100-150 atm a 100°C ca).



# Materiali e metodi: MEA



Progetto per la realizzazione degli stampi riscaldati



Fotografia di una MEA (area elettrodi  $5 \text{ cm}^2$ )



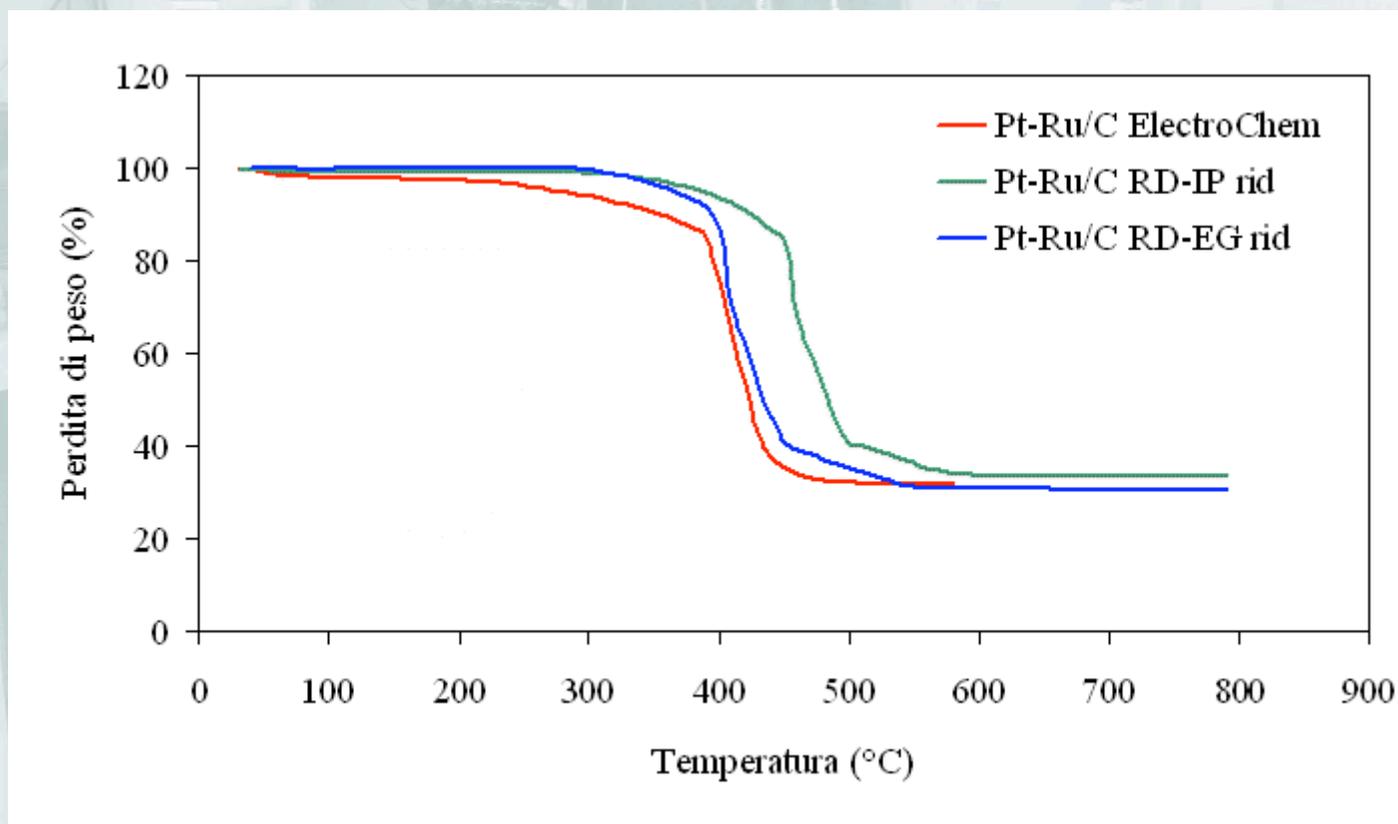
# Risultati e discussione

## TGA

- Secondo [77], durante la TGA il carbone di supporto viene ossidato e bruciato e la perdita di peso del catalizzatore può essere monitorata in continuo così da risalire all'effettiva quantità di metallo dispersa sul supporto.
- I profili delle TGA evidenziano come il comportamento dei catalizzatori sintetizzati in laboratorio sia sostanzialmente analogo a quello di omologhi prodotti commerciali (*ElectroChem*).



# Risultati e discussione: TGA



Confronto tra i profili TGA di catalizzatori Pt-Ru/C di origine commerciale e sintetizzati via RD-IP e RD-EG con riduzione

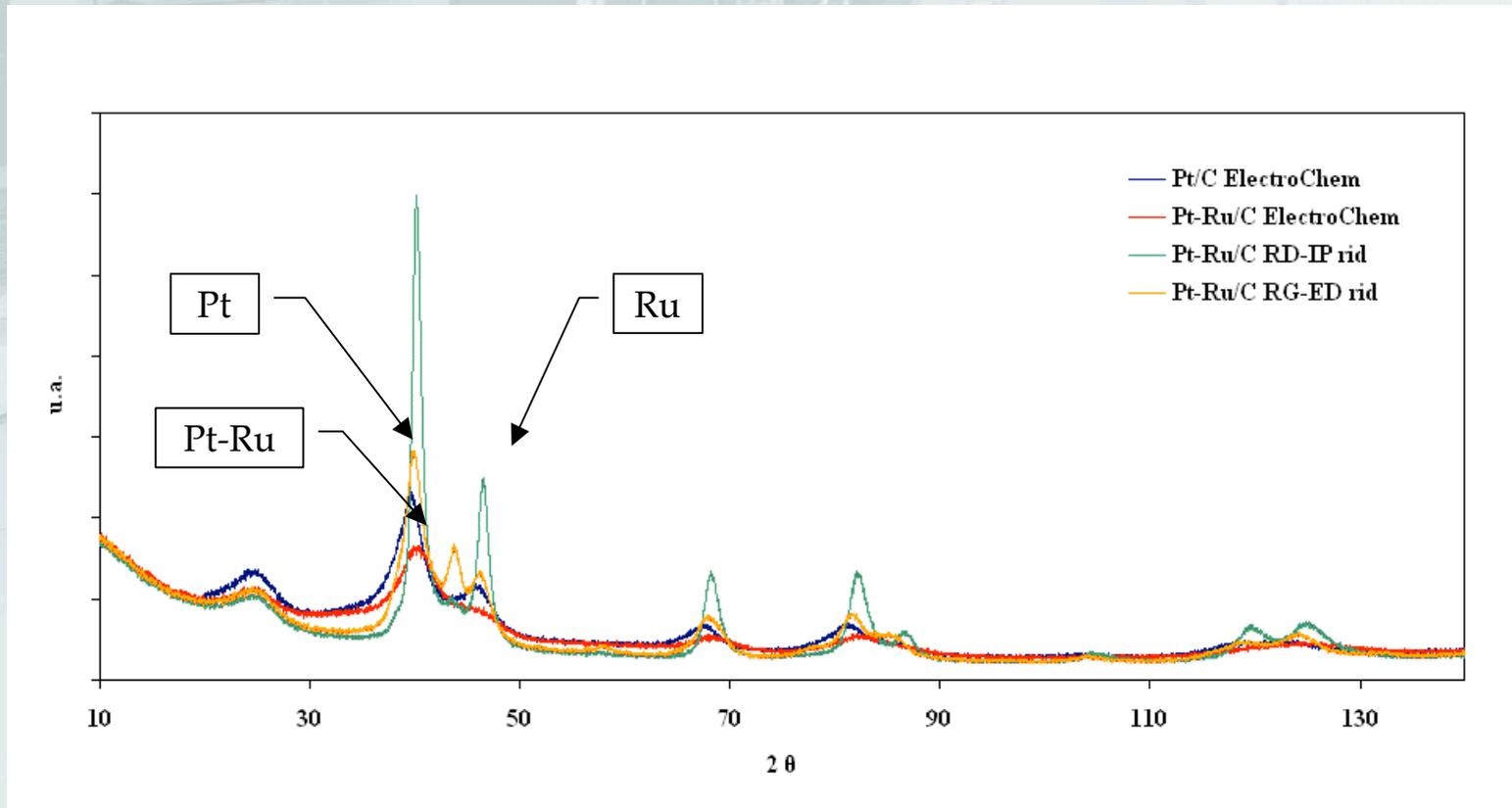


# Risultati e discussione: spettri XRD

- Valutazione della dispersione del catalizzatore sul supporto carbonioso.
- I catalizzatori RD-EG presentano picchi più larghi rispetto a RD-IP suggerendo un maggior effetto disperdente di EG rispetto a IP e la formazione di cristalliti metallici di dimensioni inferiori.
- I catalizzatori *ElectroChem* presentano picchi intermedi tra quelli relativi al Pt e al Ru puri, evidenziando la formazione della lega bimetallica Pt-Ru.
- I catalizzatori sintetizzati via RD-EG presentano invece entrambi i picchi relativi al Pt e al Ru separatamente, suggerendo una scarsa formazione della lega bimetallica.
- I catalizzatori sintetizzati via RD-IP hanno un profilo più simile a quello del catalizzatore *ElectroChem*, ma presentano picchi molto stretti, indice di scarsa dispersione del catalizzatore sul supporto.



# Risultati e discussione: spettri XRD



Confronto tra i diffrattogrammi dei catalizzatori a base di Pt-Ru/C e di Pt/C di origine commerciale e sintetizzati via RD-EG e RD-IP



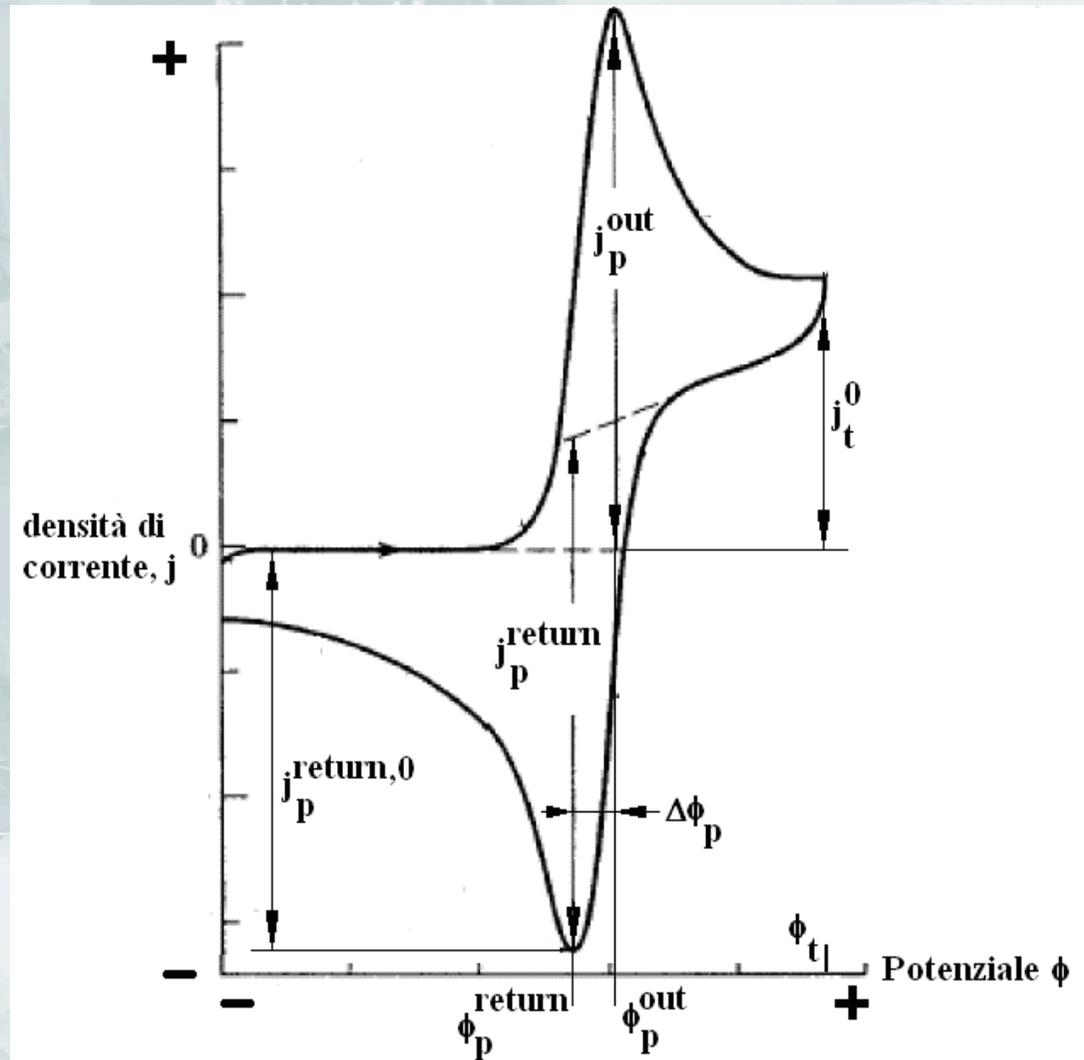
# Risultati e discussione: CV

- Valutazione dell'attività catalitica dei catalizzatori Pt-Ru in soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e MeOH.
- Parametri di valutazione: AEA in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e potenziale d'inizio ossidazione e corrente di picco in MeOH.



# Risultati e discussione: CV

Voltammogramma ciclico di un sistema reversibile veloce



# Risultati e discussione: CV

CATALIZZATORE	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MeOH	
	<i>AEA</i> (cm <sup>2</sup> /mg)	$\Delta V_{\text{inizioOx}}$ (V)	<i>i</i> <sub>picco</sub> (A)
Pt-Ru/C ElectroChem	115	0,04	0,016
Pt-Ru/C RD-IP	139	0,18	0,003
Pt-Ru/C RD-IP rid	143	0,14	0,004
Pt-Ru/C RD-EG	266	-0,003	0,009
Pt-Ru/C RD-EG rid	297	0,14	0,008
Pt/C ElectroChem	213	0,33	0,013

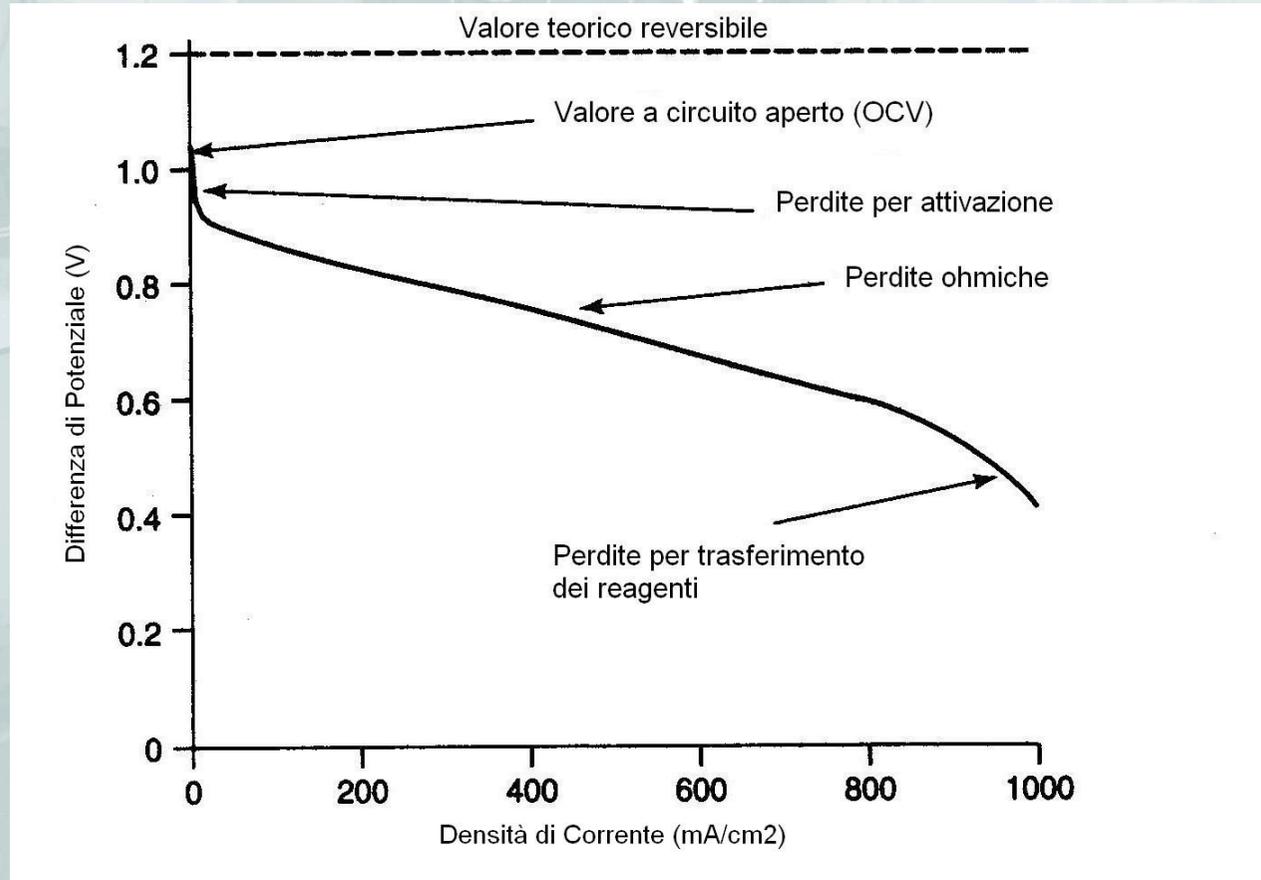


# Risultati e discussione: CV

- Il catalizzatore Pt-Ru/C *ElectroChem* presenta i migliori risultati in MeOH e i peggiori in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- Comportamento opposto per RD-EG e RD-IP.
- Conferma del comportamento dei catalizzatori RD confrontandoli con un catalizzatore di solo Pt/C.
- Il trattamento di riduzione non è stato sufficiente ad ottenere la lega Pt-Ru.



# Risultati e discussione: curve di potenziale



Curva di potenziale per una PEMFC

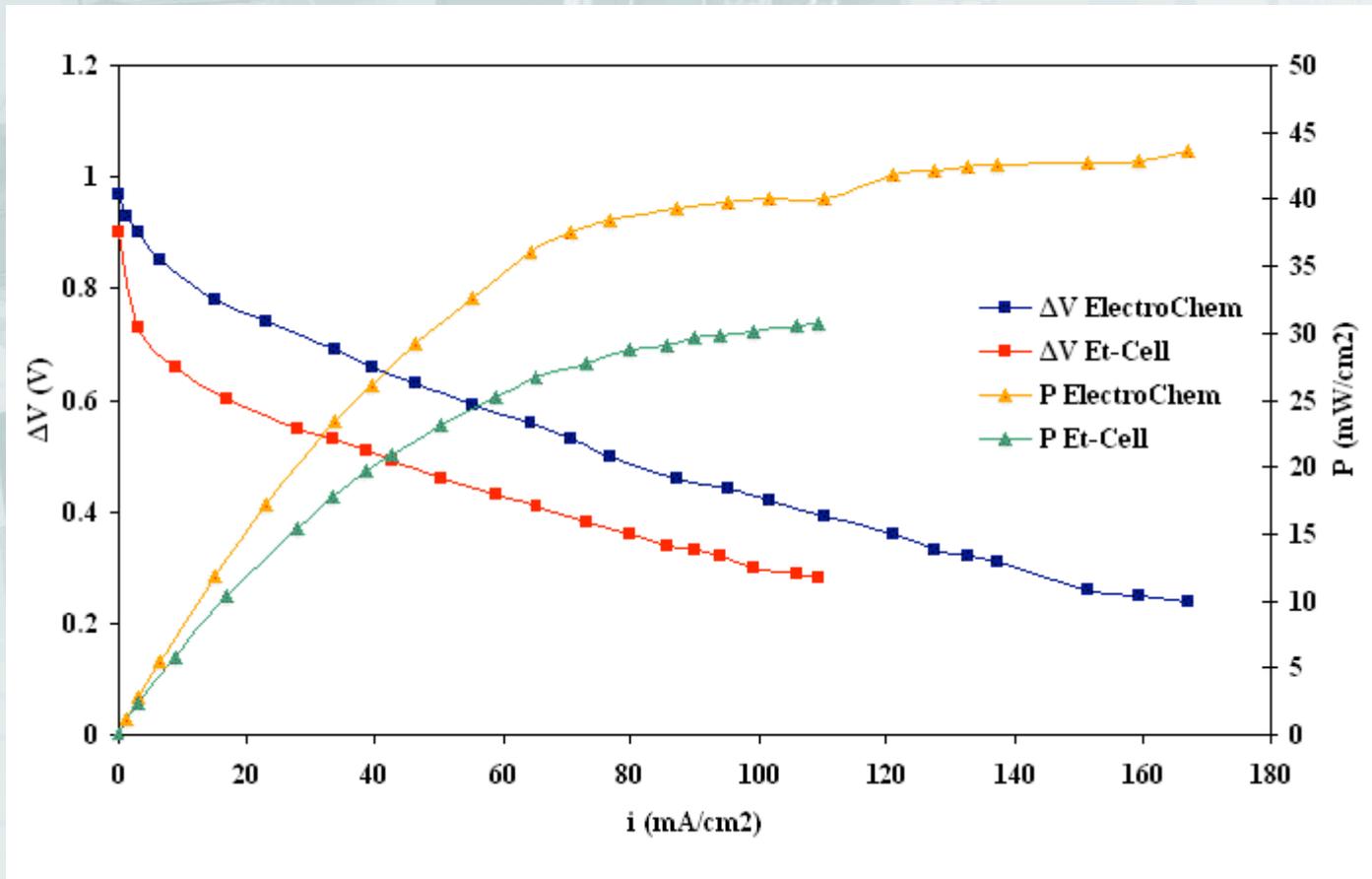


# Risultati e discussione: curve di potenziale

- Confronto tra una monocella *ElectroChem* e una monocella realizzata in laboratorio, entrambe con catalizzatori Pt/C anodo ( $1 \text{ mg/cm}^2$ ) e Pt-Ru/C catodo ( $4 \text{ mg/cm}^2$ ).
- Curve di potenziale effettuate alimentando  $\text{H}_2$  e EtOH.
- Le prestazioni in  $\text{H}_2$  sono simili, mentre in EtOH la monocella realizzata in laboratorio presenta risultati decisamente inferiori.
- La causa principale è la mancata formazione della lega bimetallica del catalizzatore anodico Pt-Ru.



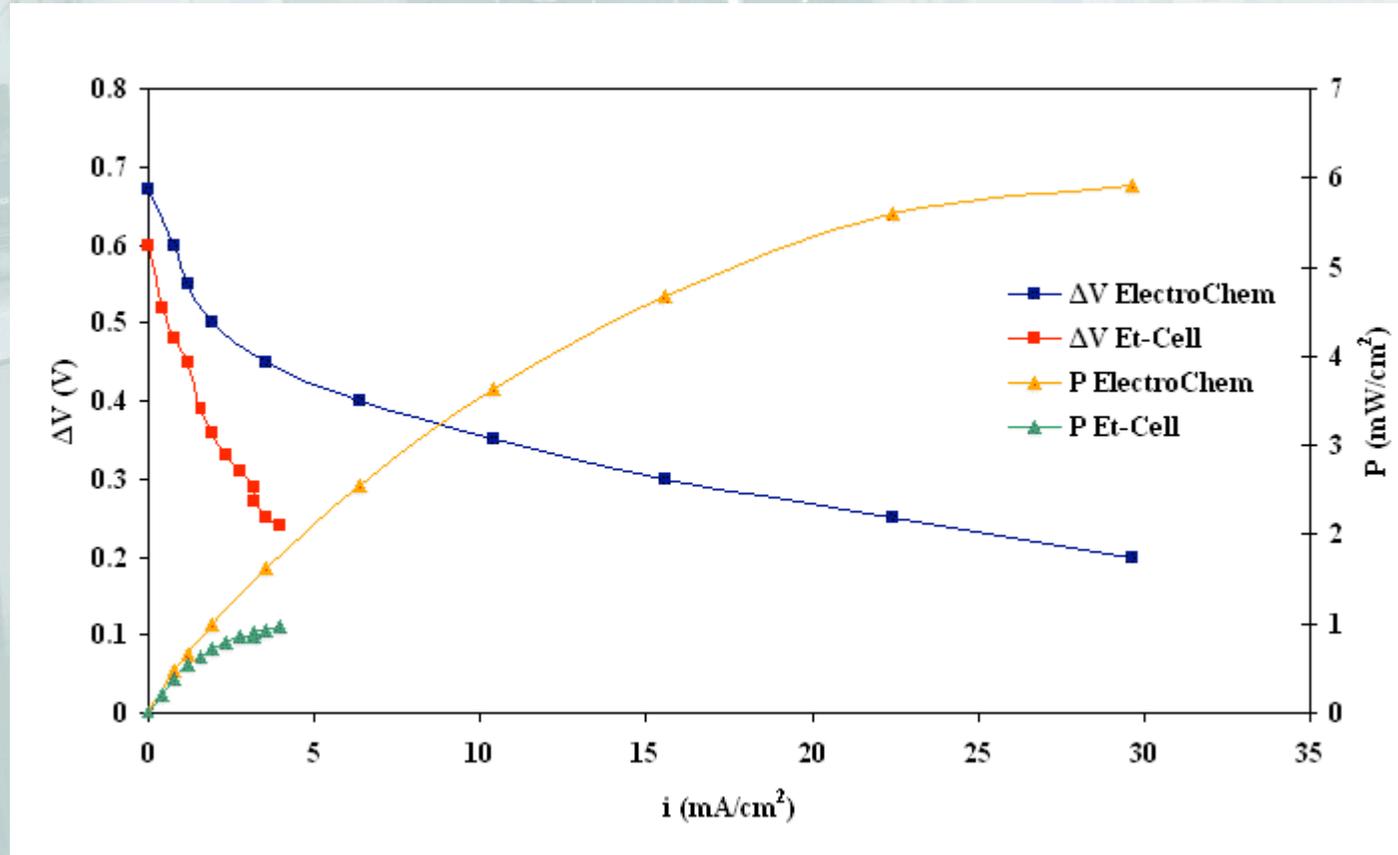
# Risultati e discussione: curve di potenziale



Confronto tra le curve caratteristiche di monocelle alimentate in H<sub>2</sub>  
(T=20°C, Q<sub>aria</sub>=2,5 slpm, p<sub>aria</sub>=p<sub>H2</sub>=1,8 bar)



# Risultati e discussione curve di potenziale



Confronto tra le curve caratteristiche di monocelle alimentate in EtOH ( $T=50^\circ\text{C}$ ,  $Q_{\text{aria}}=2,5$  slpm,  $Q_{\text{EtOH}}=2,5$  ml/min,  $p_{\text{aria}}=1,8$  bar)



# Conclusioni

- Le prestazioni del prototipo realizzato non sono in linea con i risultati di letteratura in quanto le cinetiche chimiche legate all'ossidazione dell'etanolo hanno limitato il funzionamento della cella.
- Il principale ostacolo al miglioramento delle prestazioni di cella è stata la mancata formazione della lega bimetallica Pt-Ru per il catalizzatore anodico deputato all'ossidazione dell'etanolo.



# PROGETTO FISR SOFC

“Nuovi sistemi di produzione e  
gestione dell’energia”



# Introduzione

- Finalità: valutazione simultanea e influenza reciproca delle proprietà catalitiche ed elettriche di catalizzatori anodici.
- Correlazione tra reazione di interfaccia (elettro) e analisi dei prodotti (catalisi) → legge di Faraday.
- Allestimento di un laboratorio dedicato sia alla valutazione della conducibilità elettrica sia dell'attività catalitica.



# Introduzione

- Impianto costituito da:
  - sistema di controllo da remoto per attività sperimentale e alimentazione reagenti
  - reattori specifici: celle di misura inserite in appositi forni
- Misure elettriche: valutazione della conducibilità mista dei materiali
  - potenziostato
  - FRA (analizzatore risposta in frequenza)
- Misure catalitiche: analisi qualitative e quantitativa dei fumi in uscita dalla cella
  - micro-gascromatografo
  - spettrometro di massa



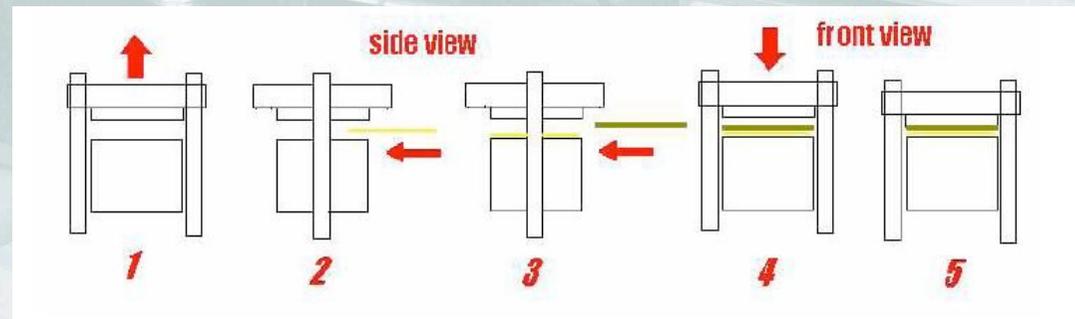
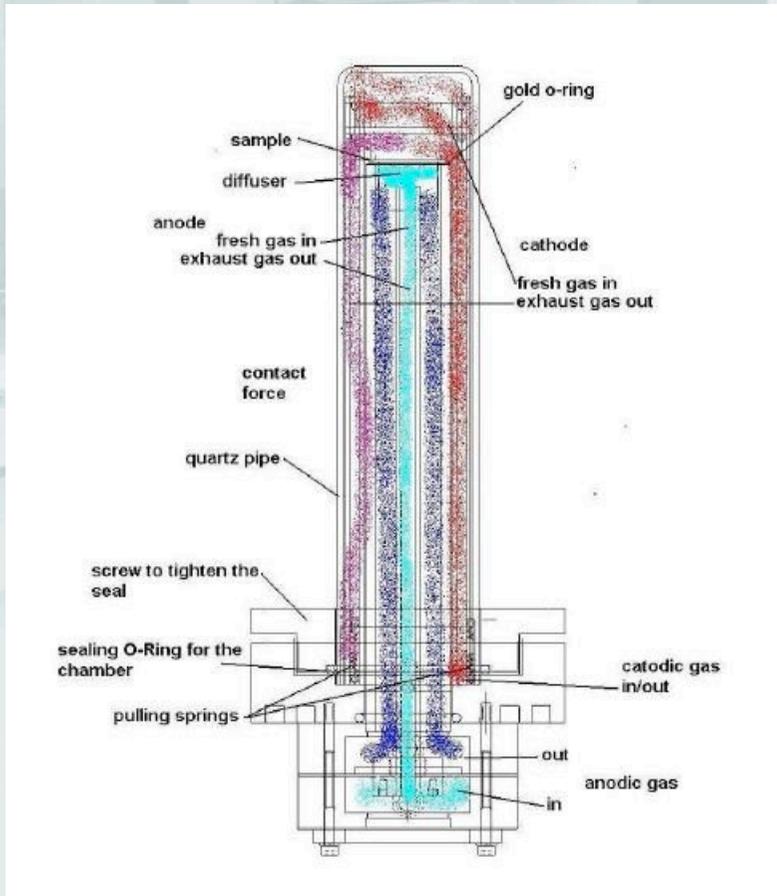
# Criticità nelle SOFC

- Separazione tra i flussi di gas anodici e catodici.
- Le sigillature (*sealing*) si dividono in:
  - flessibili (rammolimento e adesione di metalli preziosi a 850°C-900°C)
  - rigide (paste ceramiche indurenti)
- Gli studi realizzati in laboratorio hanno suggerito l'allestimento di 2 diversi reattori:
  - uno con *sealing* flessibile per un rapido *screening* e recupero delle celle
  - uno con *sealing* rigido indispensabile per le misure elettrocatalitiche → flussi in uscita separati e temperature di esercizio di 600°C-700°C



# Reattore con sigillo flessibile

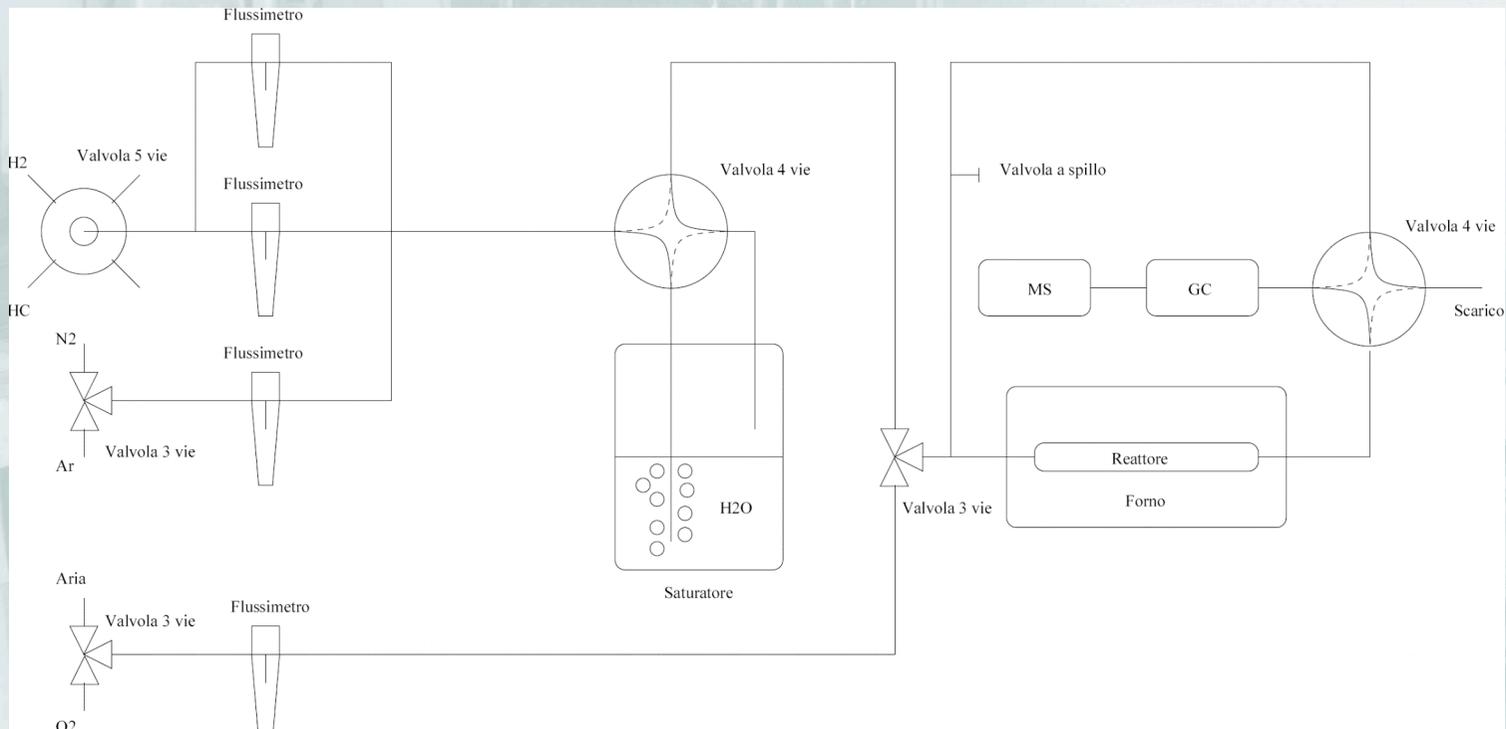
Reattore realizzato dalla MaterialsMates® con camere separate da sigillo anulare flessibile in oro ed alimentate entrambe in flusso di gas controllato.



Schema funzionale: caricamento della cella con relativo sigillo e recupero a fine misura.



# Reattore con sigillo rigido

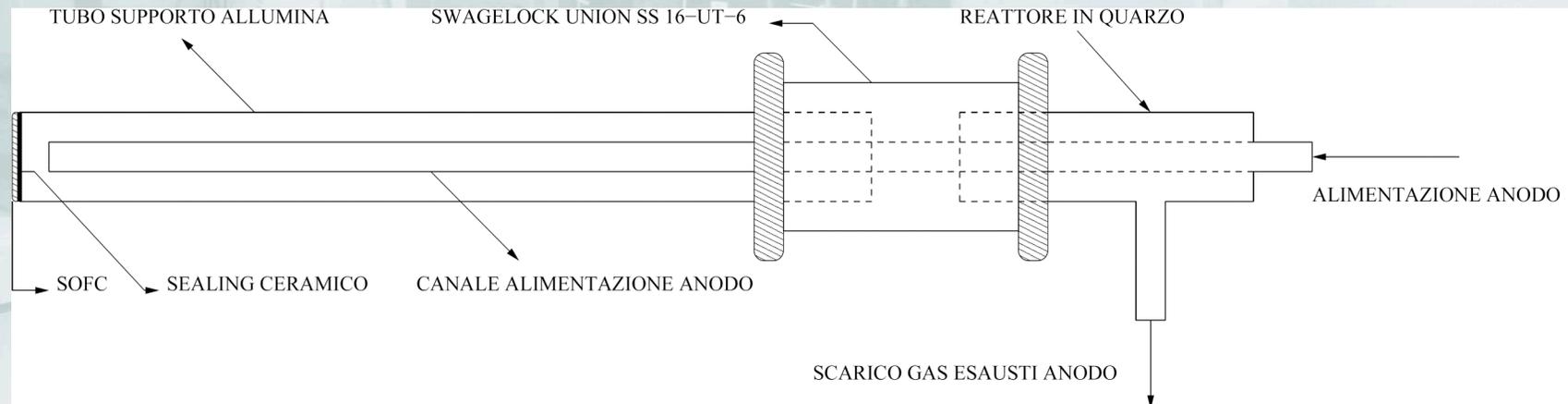


Schema realizzativo sistema di alimentazione e di analisi dei gas in uscita dalla cella.

Alimentazione in H<sub>2</sub> e idrocarburi leggeri con umidificazione per l'analisi del comportamento anodico nella reazione di *reforming* interno.



# Reattore con sigillo rigido



Schema costruttivo reattore a *sealing* rigido con camere separate.  
Camera anodica alimentata in flusso di  $H_2$  o idrocarburi leggeri,  
camera catodica in aria statica.



# Attività sperimentale

- Studio dell'effetto dell' $\text{H}_2\text{O}_2$  sulle proprietà redox ed elettriche del  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,91}$ .
- Duplice obiettivo:
  - sintetizzare un materiale elettrolitico sostitutivo di YSZ
  - realizzare un supporto anodico adatto all'alimentazione diretta o dopo *reforming* di idrocarburi leggeri per applicazioni in IT-SOFC
- La scelta dell'ossido misto di cerio samario deriva da studi pregressi all'interno del laboratorio.
- La percentuale di drogaggio dipende dal miglior compromesso tra proprietà meccaniche ed elettriche.

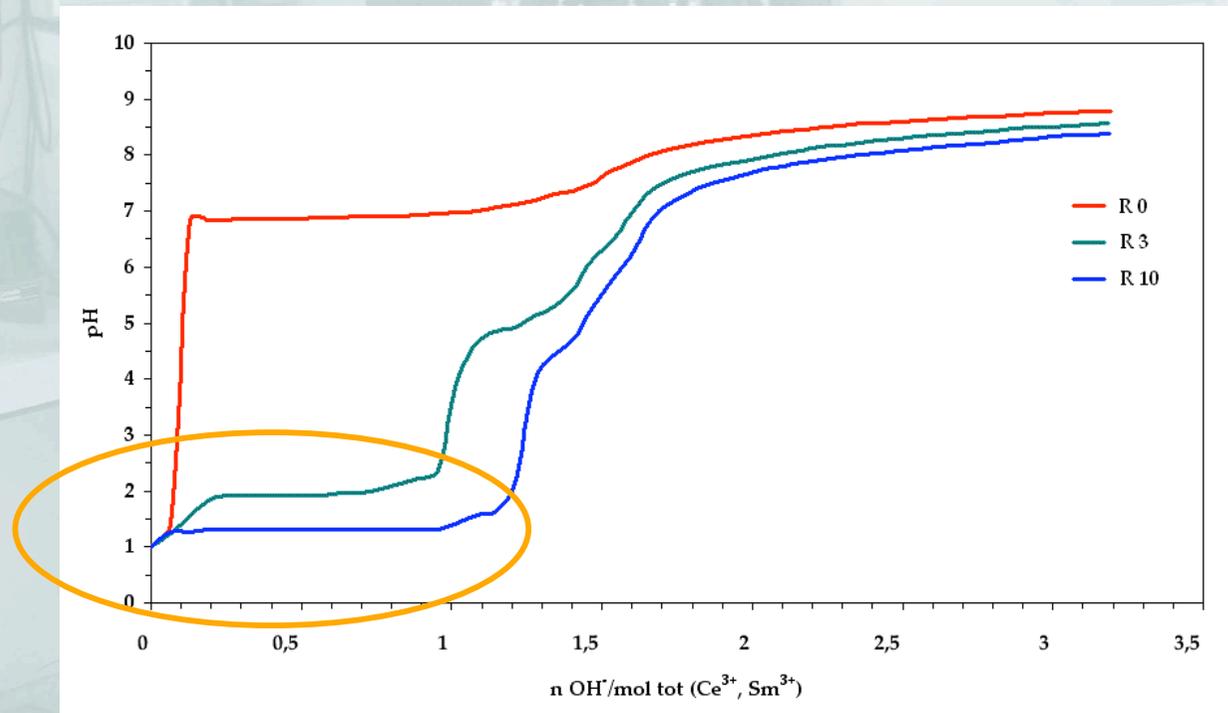


# Sintesi e caratterizzazione

- Processo di sintesi: coprecipitazione modificata dall'aggiunta dell' $\text{H}_2\text{O}_2$  alla soluzione acquosa dei corrispondenti nitrati.
- Effetto sulle proprietà di sinterizzazione e di conducibilità mista di:
  - concentrazione di  $\text{H}_2\text{O}_2$
  - pH della precipitazione
  - temperatura e tempo di invecchiamento
- Caratterizzazione polveri:
  - analisi BET
  - diffrazione ai raggi X
  - analisi TGA
  - riduzione in temperatura programmata TPR
  - microscopia SEM
- Misure di conducibilità:
  - spettri EIS
  - microscopia SEM



# Risultati e discussione: titolazione

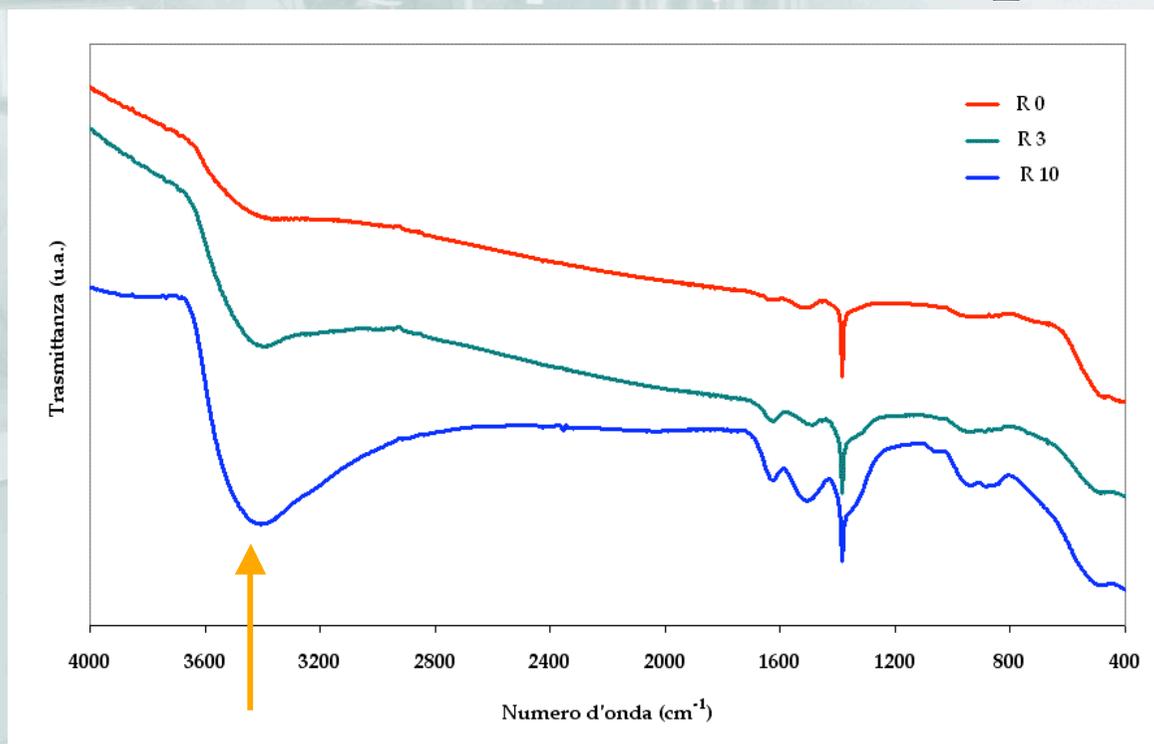


Curve di titolazione per i campioni sintetizzati a riflusso con tenori variabili di  $\text{H}_2\text{O}_2$  dal 3% al 10%.

L'aggiunta  $\text{H}_2\text{O}_2$  favorisce la coprecipitazione totale degli idrossidi a pH inferiori.



# Risultati e discussione: spettri IR



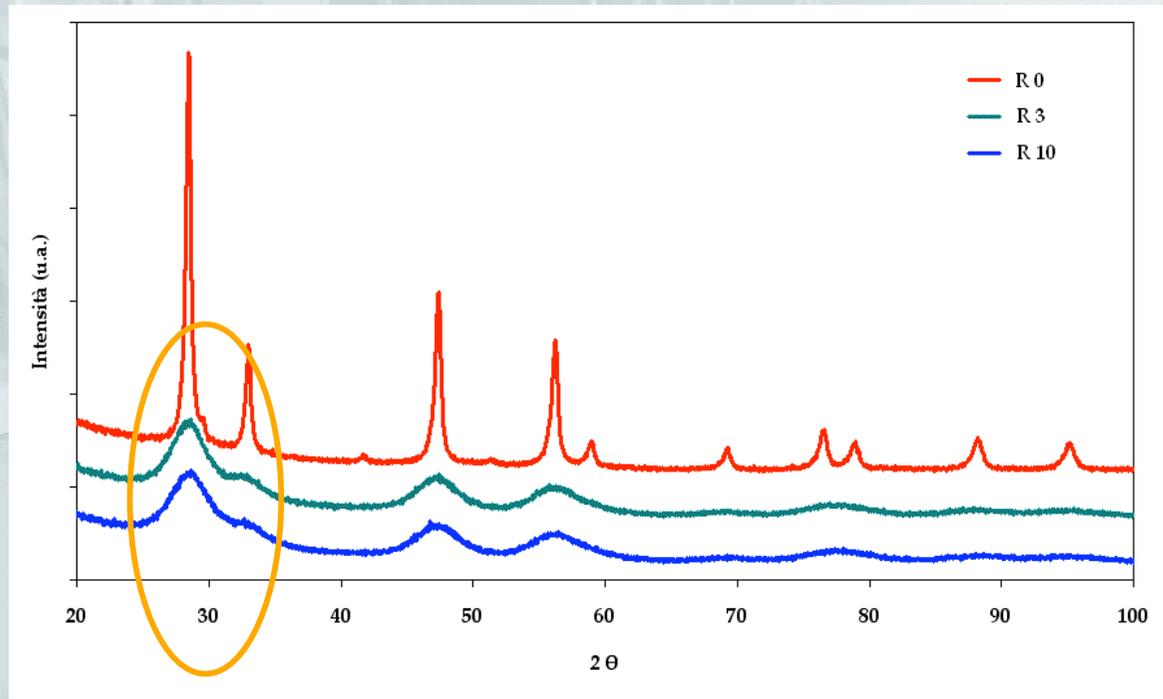
Spettri IR dei campioni sintetizzati a refluxo con tenori variabili di  $\text{H}_2\text{O}_2$  dal 3% al 10%.

Spettri qualitativamente uguali: no legami perossidici.

Aumento intensità banda a  $3400\text{ cm}^{-1}$ :  $\text{H}_2\text{O}_2$  rende il precipitato più idrolizzato.



# Risultati e discussione: spettri XRD



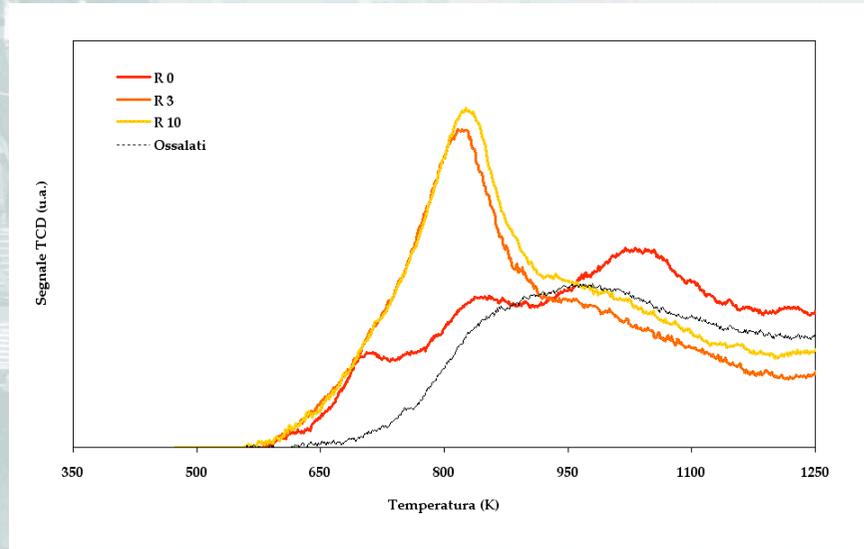
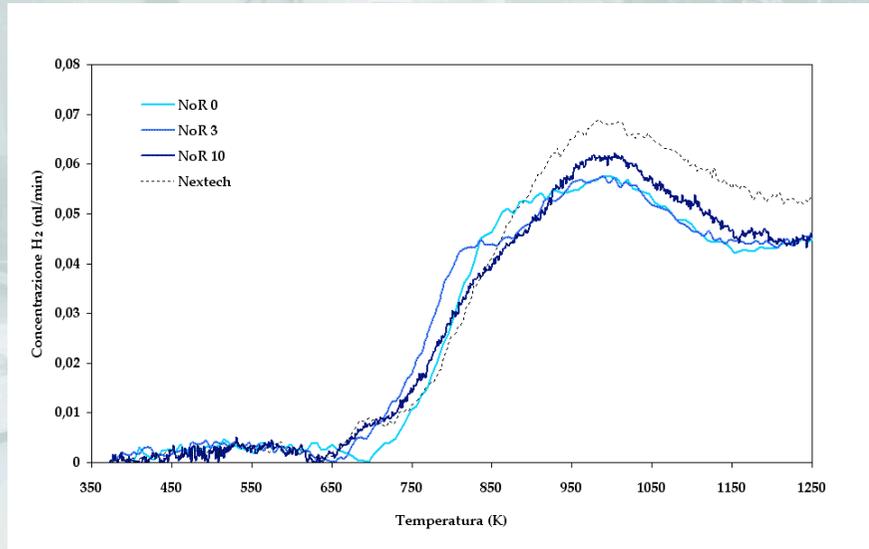
Spettri XRD dei campioni sintetizzati a refluxo con tenori variabili di  $\text{H}_2\text{O}_2$  dal 3% al 10%.

No  $\text{H}_2\text{O}_2$ : fase non omogenea.

Aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}_2$ : allargamento picchi, formazione cristalliti dimensioni inferiori.



# Risultati e discussione: profili TPR

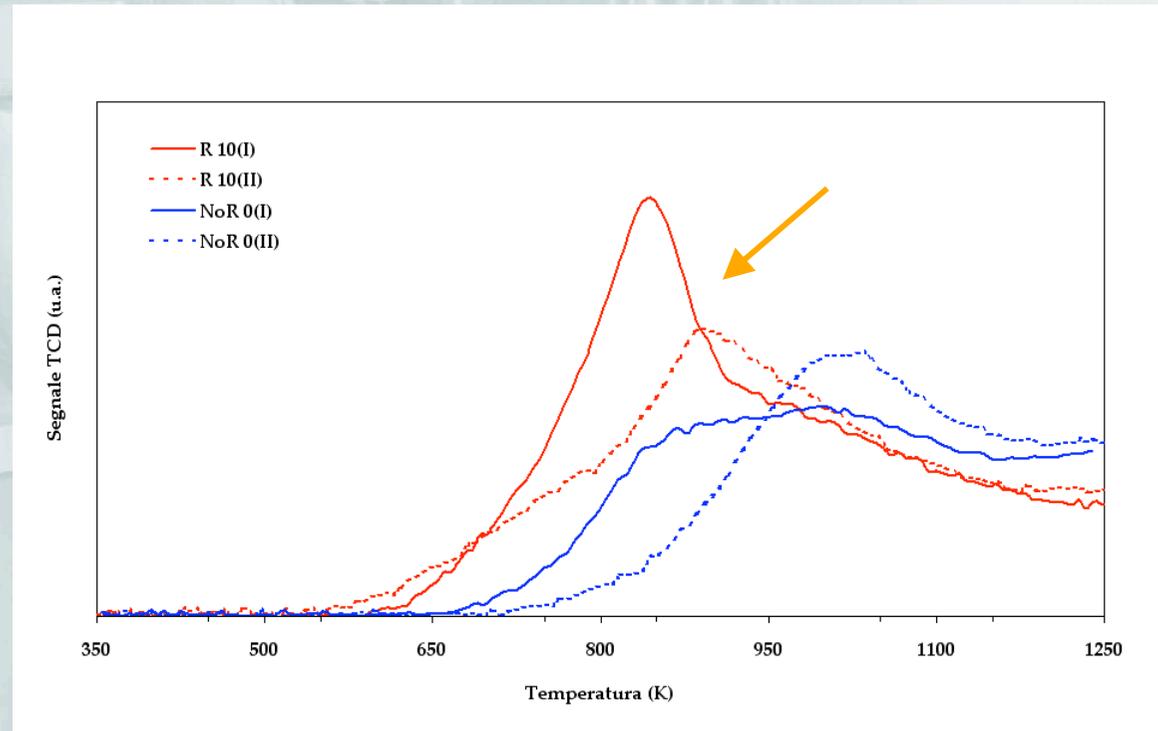


Confronto tra i profili TPR dei materiali con e senza trattamento a riflusso con diverso tenore di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3% e 10%).

Aggiunta H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: riducibilità a temperature inferiori, miglioramento proprietà morfologiche e incremento area superficiale.



# Risultati e discussione: profili TPR



Confronto tra i profili TPR di materiali con e senza trattamento a reflusso e  $H_2O_2$  (10%) sottoposti a rampe successive con permanenza in ossidazione (aria) a 773K (1h).

Valutazione resistenza termica dei materiali: aggiunta  $H_2O_2$  + reflusso minor disattivazione, maggior resistenza rispetto materiale tradizionale.



# Risultati e discussione

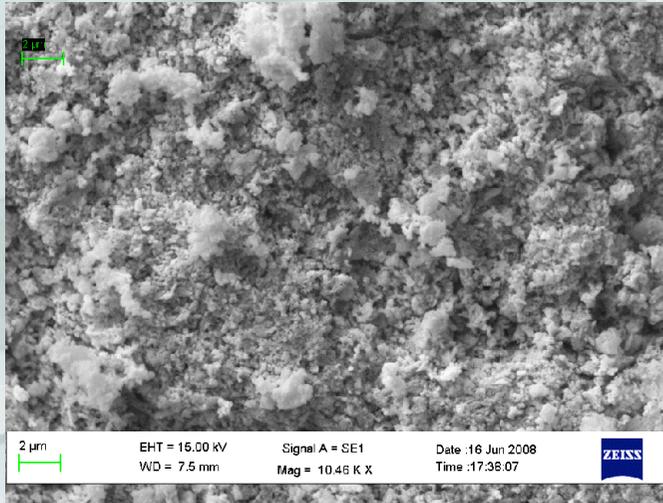
Caratteristiche morfologiche e superficiali delle polveri sintetizzate

Campione	SA BET ( $m^2/g$ )	Porosità ( $\text{\AA}$ )	OSC ( $\mu\text{molO}_2/g$ )	TPR (%red)	Cristalliti ( $\text{\AA}$ )
R 0	21	101	153	48	178
R 3	61	96	347	49	59
R 10	61	99	357	50	60
R 3 ppt	57	78	254	44	75
NoR 0	7	72	144	35	228
NoR 3	10	77	159	37	212
NoR 10	20	88	162	38	200
NoR 3 pH 6,5	12	105	127	24	216
NoR 10 pH 5,5	15	97	136	35	221
Ossalati	5	74	60	33	256
NexTech	8	104	11	34	410

Nota: 0, 3, 10 indicano il rapporto molare  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}]$



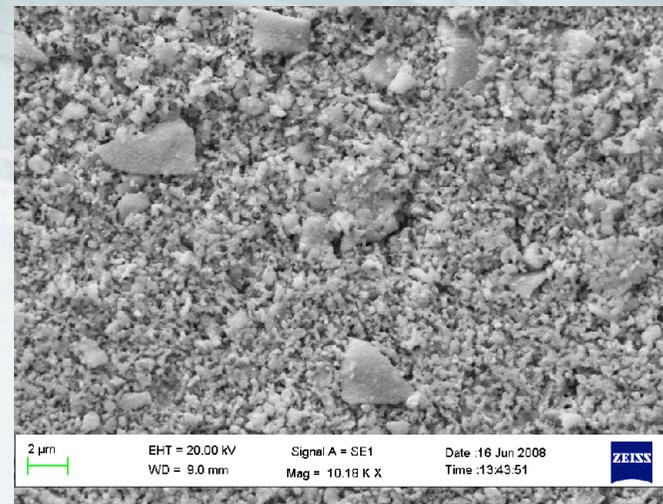
# Risultati e discussione: anodi



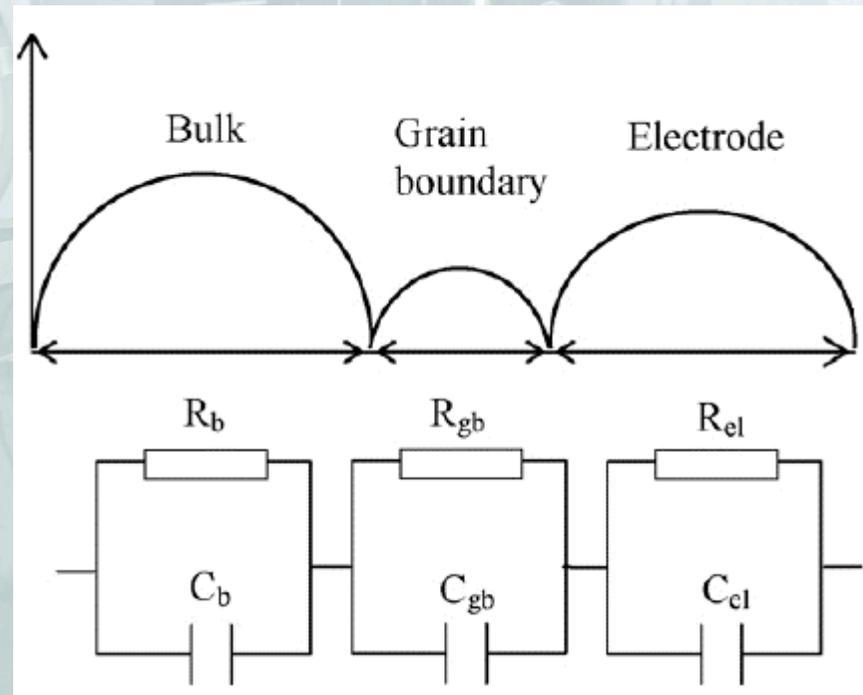
Microstruttura anodica di un materiale sintetizzato per coprecipitazione modificata (a sinistra).

Struttura morfologica più omogenea rispetto ad una sintesi tradizionale (sotto).

Anodi ottenuti per deposizione via *screen printing* di *ink* catalitici a base di Ni (50%).



# Risultati e discussione: conducibilità



Tipico spettro EIS con relativo circuito equivalente:  $R_b$  (resistenza di bulk, *intra-grano*),  $R_{gb}$  (resistenza di bordo grano, *inter-grano*),  $R_{el}$  (resistenza elettrodo).



# Risultati e discussione: conducibilità

Proprietà di sinterizzazione e di conducibilità

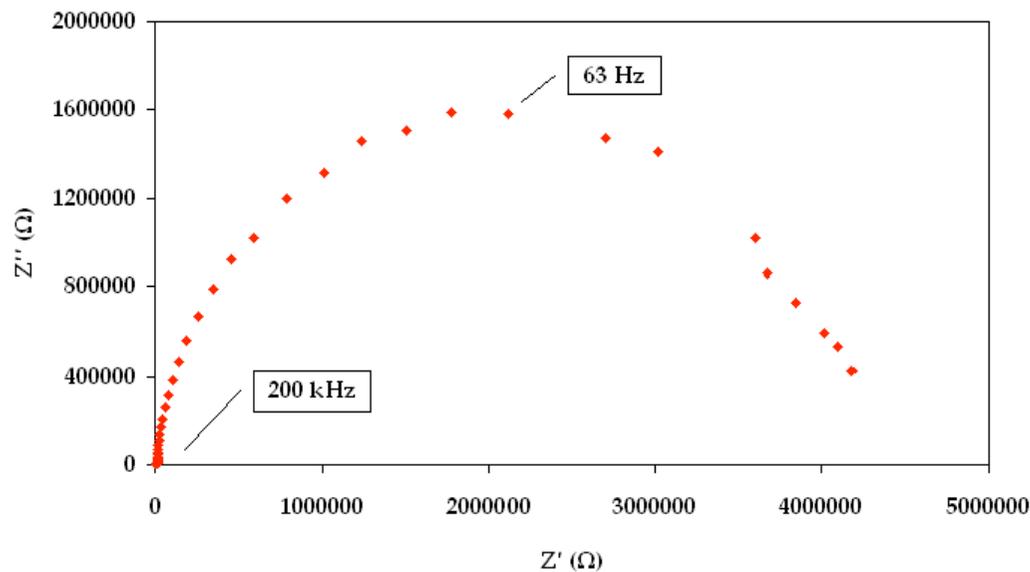
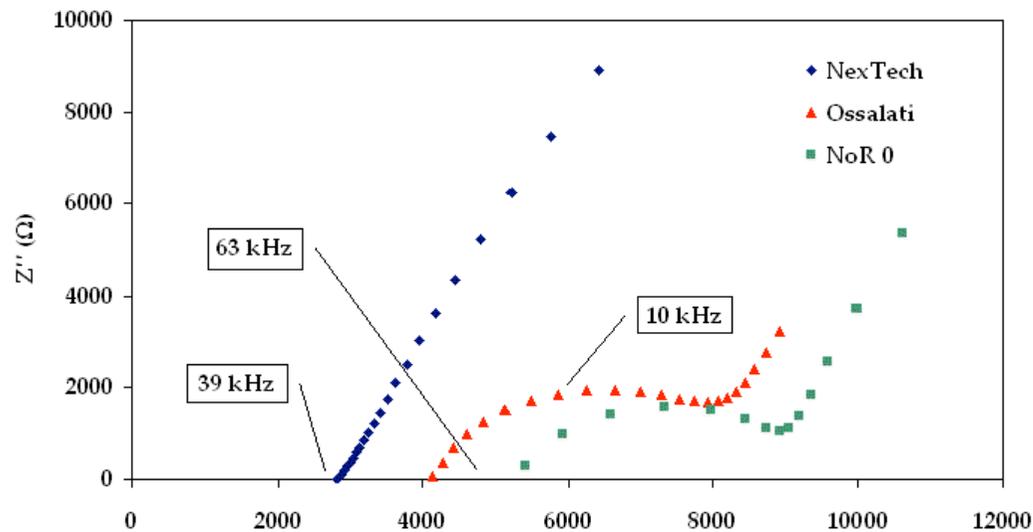
Campione	Densità (%)	$\sigma_{600^\circ C}^*$ (S/cm)	$\sigma_{700^\circ C}^*$ (S/cm)	$\sigma_{800^\circ C}^*$ (S/cm)	$E_{att}$ (eV)
R 0	68	$1,95 \cdot 10^{-3}$	$7,64 \cdot 10^{-3}$	$2,14 \cdot 10^{-2}$	0,66
R 3	91	$4,04 \cdot 10^{-4}$	$5,41 \cdot 10^{-4}$	$1,79 \cdot 10^{-3}$	0,91
R 10	97	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$7,03 \cdot 10^{-3}$	$5,91 \cdot 10^{-2}$	1,56
R 3 ppt	95	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$5,60 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-2}$	1,08
NoR 0	89	$9,66 \cdot 10^{-3}$	$2,88 \cdot 10^{-2}$	$1,79 \cdot 10^{-1}$	1,32
NoR 3	94	$5,91 \cdot 10^{-3}$	$1,79 \cdot 10^{-2}$	$1,07 \cdot 10^{-1}$	1,14
NoR 10	89	$2,24 \cdot 10^{-3}$	$7,38 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$	0,91
NoR 3 pH 6,5	92	$9,61 \cdot 10^{-3}$	$2,67 \cdot 10^{-2}$	$1,38 \cdot 10^{-1}$	1,06
NoR 10 pH 5,5	92	$7,23 \cdot 10^{-3}$	$1,94 \cdot 10^{-2}$	$1,17 \cdot 10^{-1}$	1,08
Ossalati	88	$7,06 \cdot 10^{-3}$	$2,12 \cdot 10^{-2}$	$4,69 \cdot 10^{-2}$	0,85
NexTech	99	$9,72 \cdot 10^{-3}$	$2,91 \cdot 10^{-2}$	$1,53 \cdot 10^{-1}$	1,18

$\sigma^*$  = conducibilità mista corretta secondo porosità [116]

$E_{att}$  = energia di attivazione calcolata secondo Arrhenius



# Risultati e discussione: conducibilità



Spettri EIS collezionati a  
300°C in condizioni di OCV.

Resistenza a bordo grano:  
 $\text{H}_2\text{O}_2$  + riflusso (a sinistra)  $\gg$   
sintesi tradizionali (sopra).

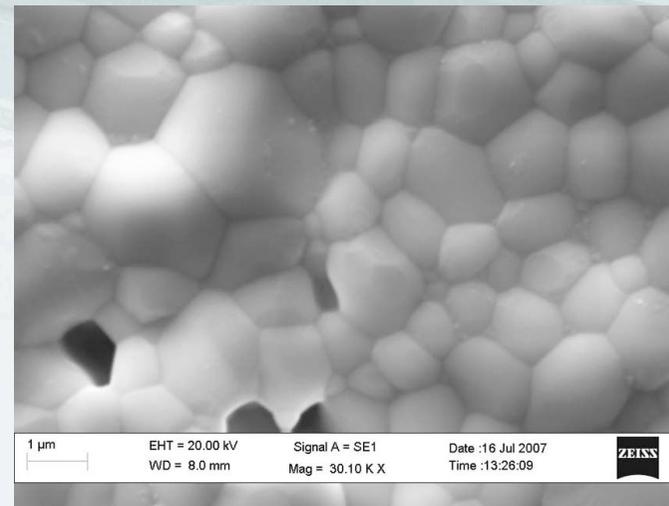
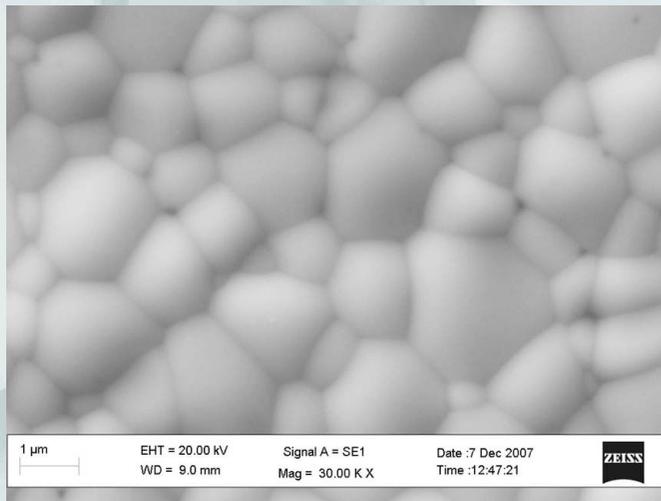
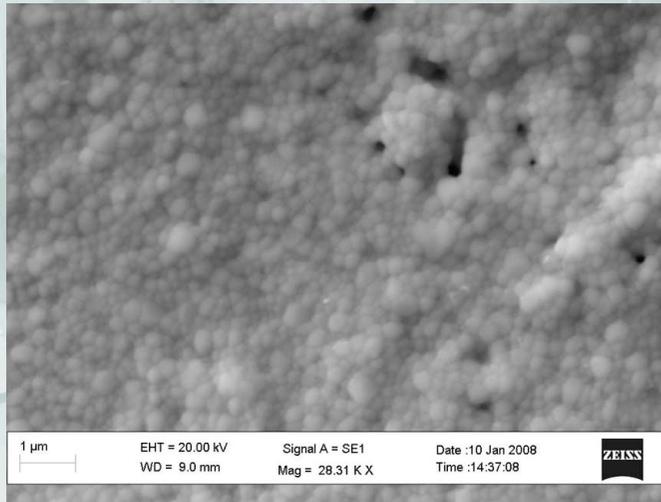


# Risultati e discussione: conducibilità

Confronto tra micrografie SEM

Materiali sintetizzati a refluxo con  $\text{H}_2\text{O}_2$ : grani piccoli e compatti (a sinistra).

Sintesi tradizionale (in basso a sinistra) e di origine commerciale (in basso a destra): grani più grossi.



# Risultati e discussione: conducibilità

- Configurazione elettrolitica: aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}_2$  con trattamento a reflusso non migliora la conducibilità.
- Resistenza a bordo grano componente preponderante (spettri EIS a  $300^\circ\text{C}$ ).
- Analisi comparata microstruttura tramite SEM: il reflusso dà origine a materiali che sinterizzano in una struttura cristallina con grani piccoli e compatti → aumento contributo resistenza a bordo grano.



# Conclusioni

- La coprecipitazione modificata dall'aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}_2$  favorisce:
  - la formazione di soluzioni solide di  $\text{Ce}_{0,80}\text{Sm}_{0,20}\text{O}_{1,91}$  a bassa temperatura
  - la sintesi di materiali nanocristallini con migliori proprietà redox
- L'aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}_2$  permette di ottenere materiali differenti in funzione dei parametri di sintesi considerati.
- L'effetto sinergico dell'aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}_2$  con il trattamento a riflusso offre vantaggi nella preparazione di supporti anodici per IT-SOFC, mentre la sintesi tradizionale è più adatta a realizzare materiali elettrolitici.

