

CNR-ITAE

R. E. 37/10

SHORT TERM MOBILITY 2010

RELAZIONE CLAUDIA D'URSO

Attività relativa al periodo:
8 Novembre – 30 Novembre 2010
presso INIFTA (La Plata-Argentina)



Istituto di Tecnologie
Avanzate per l'Energia
"Nicola Giordano"

Via S. Lucia sopra Contesse n.5
98126 S. Lucia, Messina, Italy
tel: 090 624246, fax: 090 624247
e-mail: itae@itae.me.cnr.it
<http://www.itae.me.cnr.it/>

Premessa

Come previsto da progetto, l'attività svolta presso l'Istituto "INIFTA" della città di La Plata (Argentina) ha riguardato lo studio di alcuni catalizzatori anodici per l'elettrossidazione dell'etanolo in configurazione fuel cell per l'applicazione a bassa temperatura. Nello specifico, sotto il coordinamento della Dott.ssa Castro Luna, sono stati investigati i seguenti catalizzatori: PtSn/V, PtSnRh/V, PtRuNi/V, PtSnNi/V e PtSnIr/V, precedentemente preparati dalla fruitrice il programma STM nei laboratori del CNR-ITAE.

Sui catalizzatori, prima di essere testati elettrochimicamente, sono state effettuate caratterizzazioni chimico-fisiche, in particolare, XRD, XRF e SEM-EDAX.

Una delle problematiche delle celle a combustibile che lavorano con etanolo è il fenomeno del crossover ovvero, la migrazione di quest'ultimo dal compartimento anodico, in cui avviene la reazione di ossidazione del combustibile, a quello catodico. Sulla superficie catodica, come ben noto, avviene la reazione di riduzione dell'ossigeno. In seguito al crossover dell'alcool, si avranno due reazioni competitive: la reazione di elettroriduzione dell'ossigeno e la reazione di ossidazione dell'etanolo. E' dunque importante individuare un catalizzatore che sia quanto più selettivo nei confronti del processo di riduzione dell'ossigeno e quanto più tollerante alla presenza di etanolo.

Si riportano i risultati ottenuti in seguito all'attività svolta.

1.1. Caratterizzazione chimico-fisica catalizzatori anodici

1.1.1. Diffrazione a Raggi X (XRD) e Fluorescenza a Raggi X (XRF)

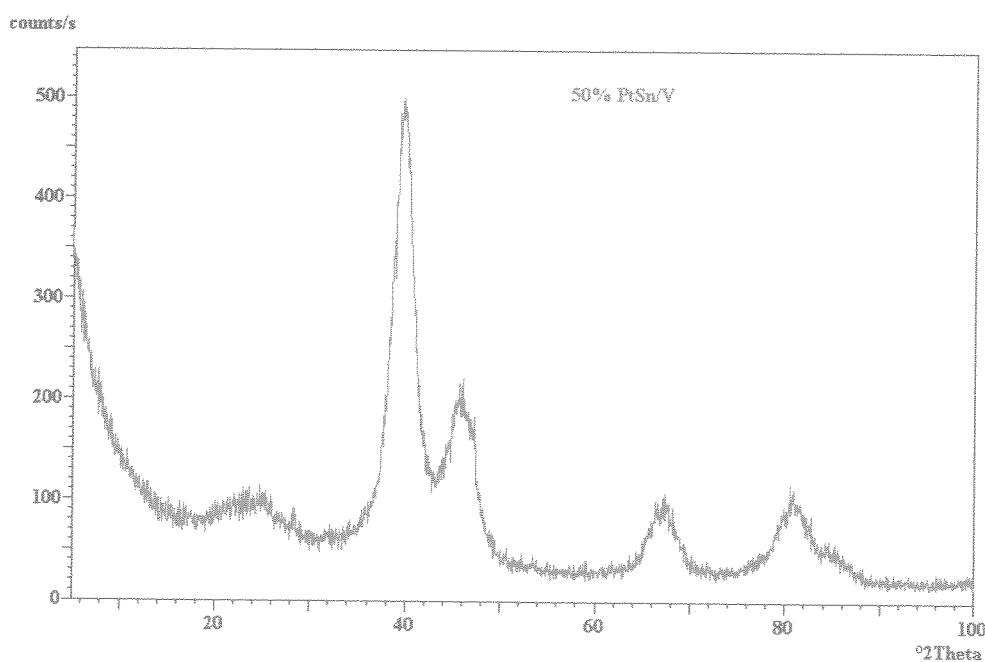


Fig. 1 – XRD 50% PtSn/V

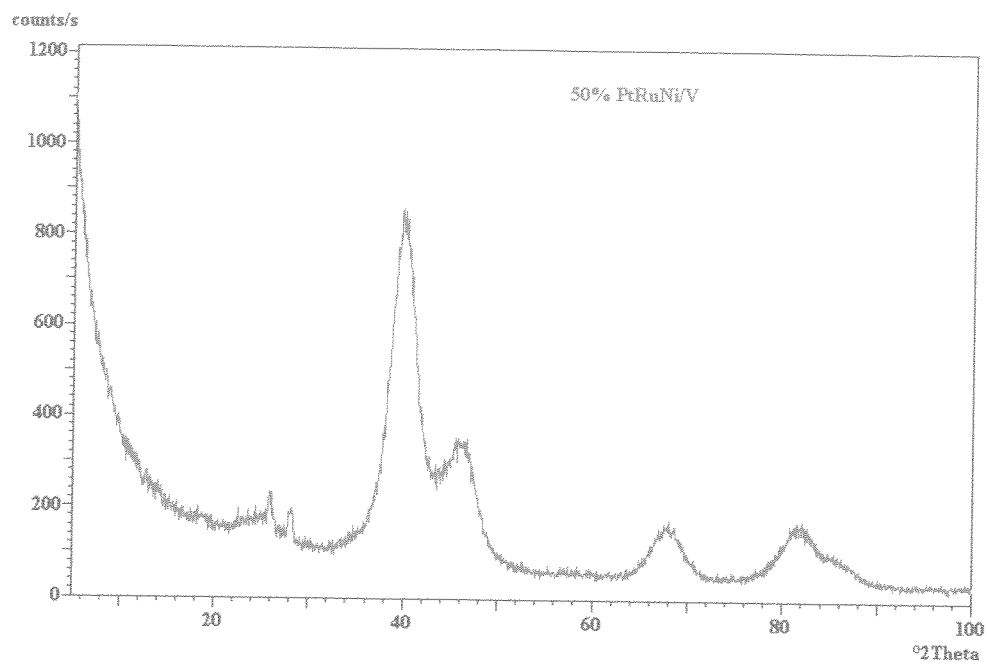


Fig. 2 – XRD 50% PtRuNi/V

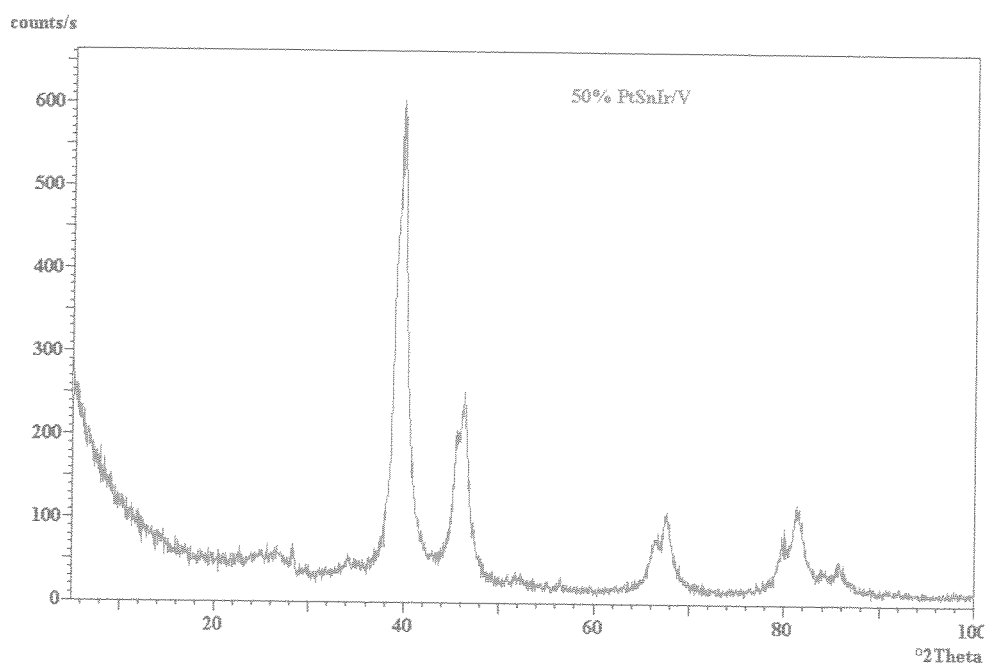


Fig. 3 – XRD 50% PtSnIr/V

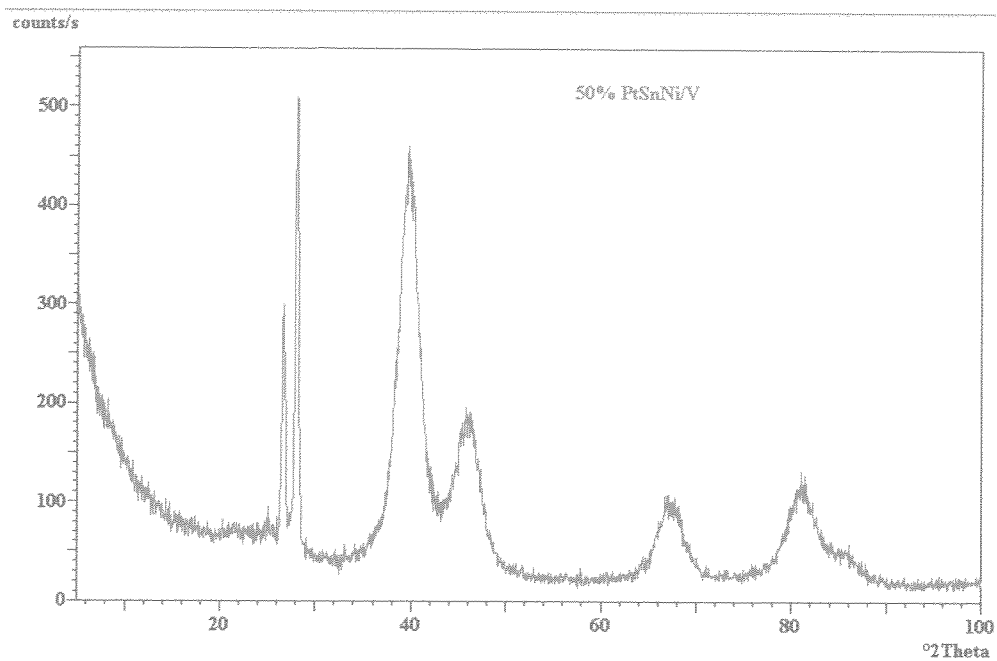


Fig. 4 – XRD 50% PtSnNi/V

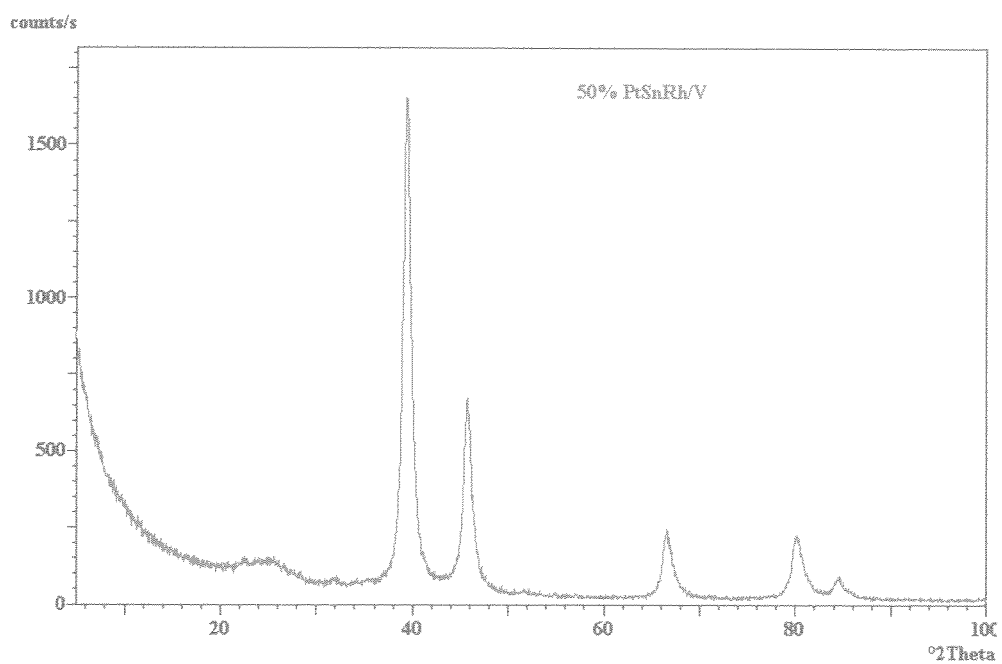
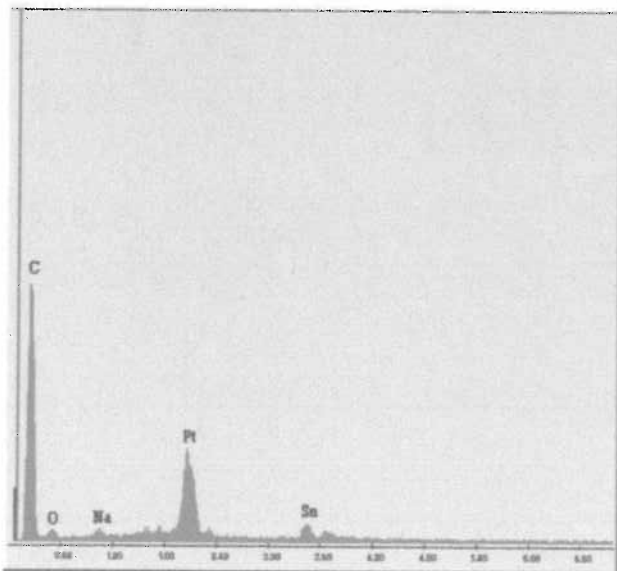
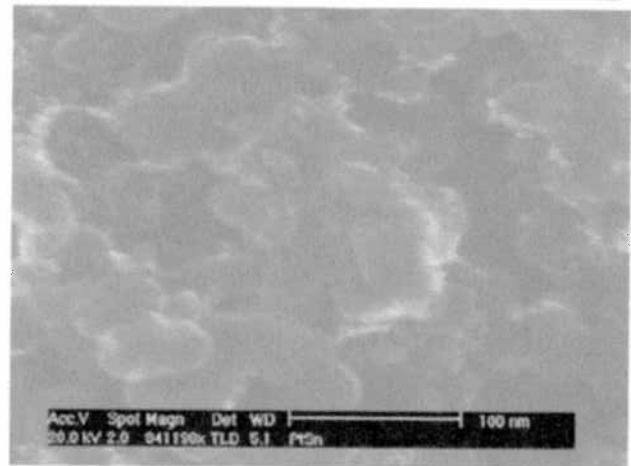
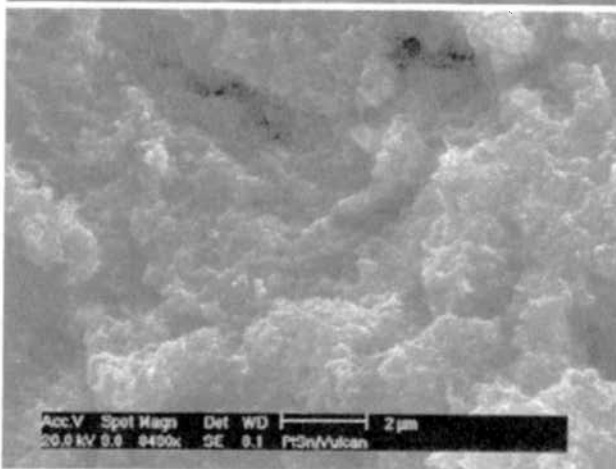
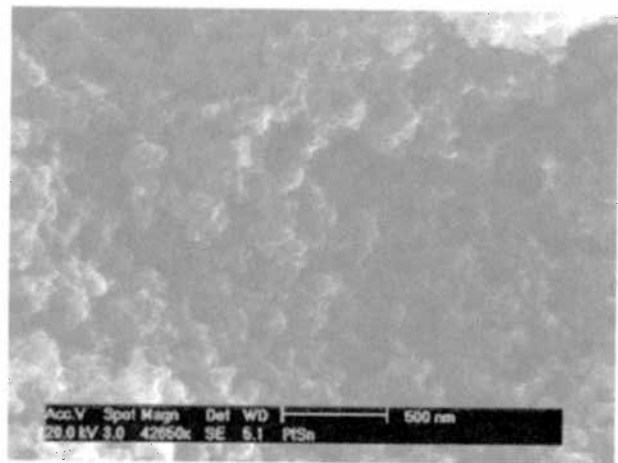
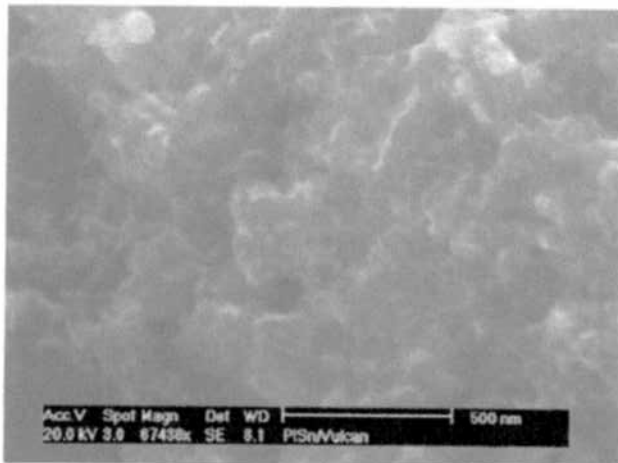


Fig. 5– XRD 50% PtSnRh/V

CATALIZZATORE	Pt	Ru	Sn	Rh	Ni	Ir	S
50% PtSnRh/V	76.77		14.8	7.87			
50% PtRuNi/V	68.14	22.2			8.40		0.688
50% PtSnNi/V	75.52		23		0.179		0.649
50% PtSnIr/V	75.07		19.09			3.34	0.925

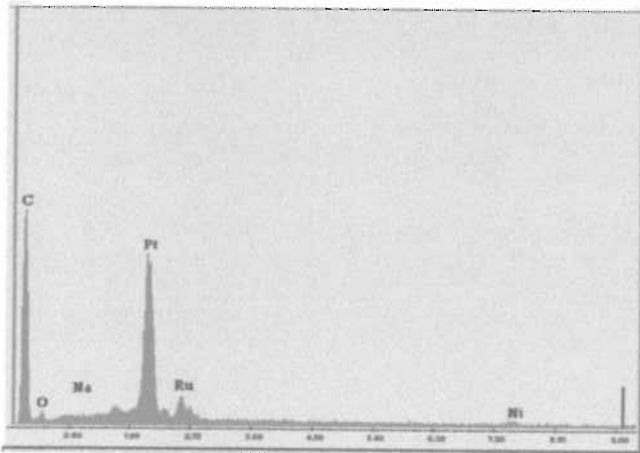
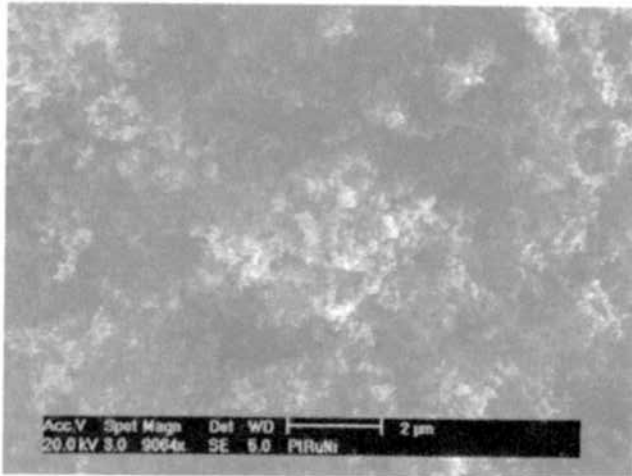
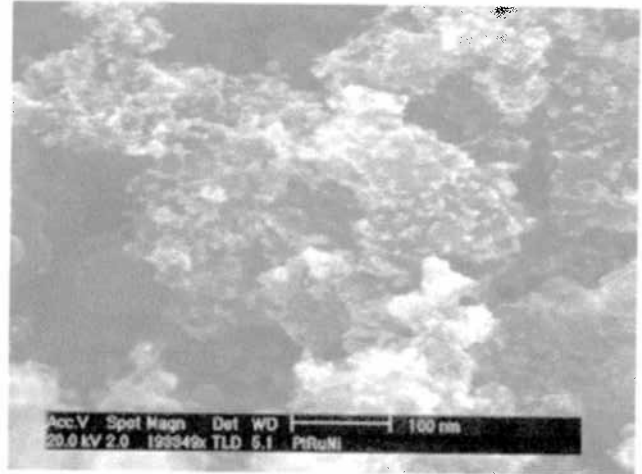
Tab.1 – XRF Catalizzatori

1.1.2. Microscopia a Scansione Elettronica (SEM)



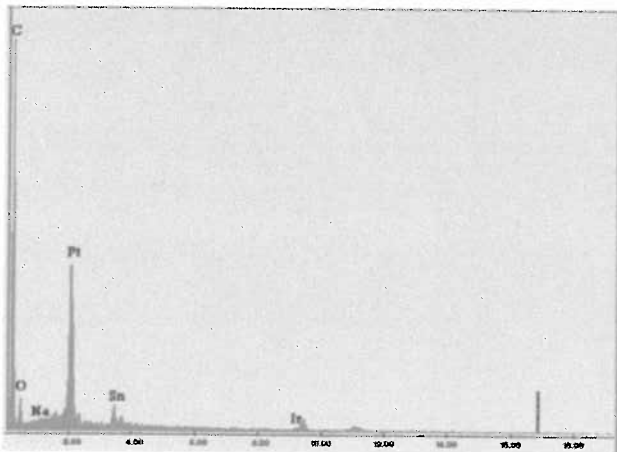
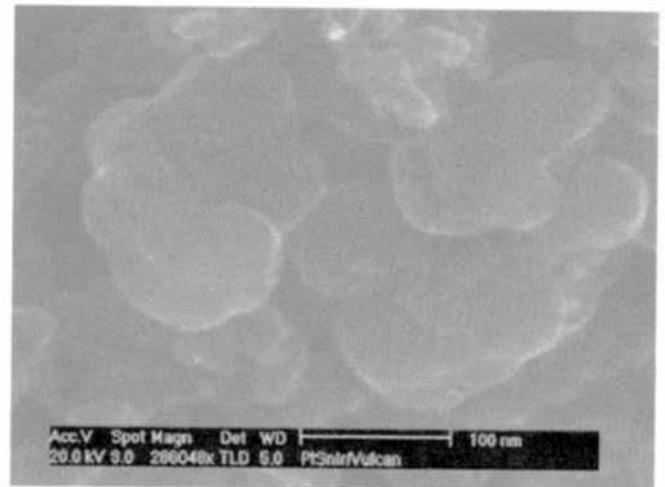
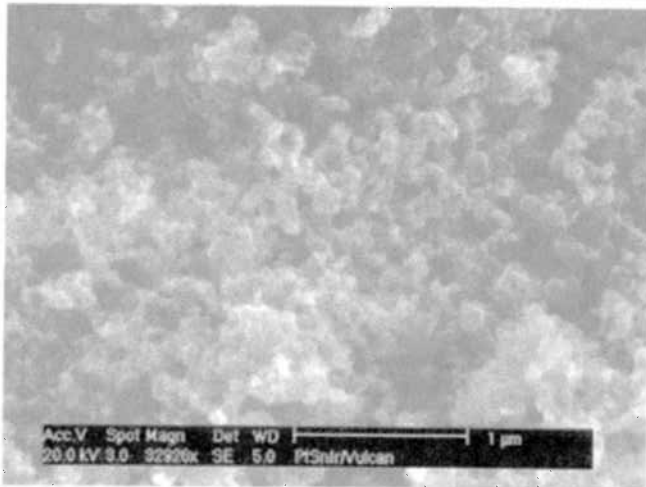
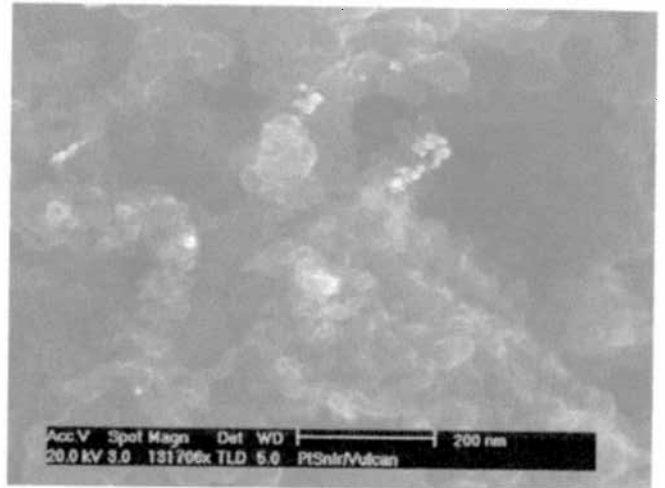
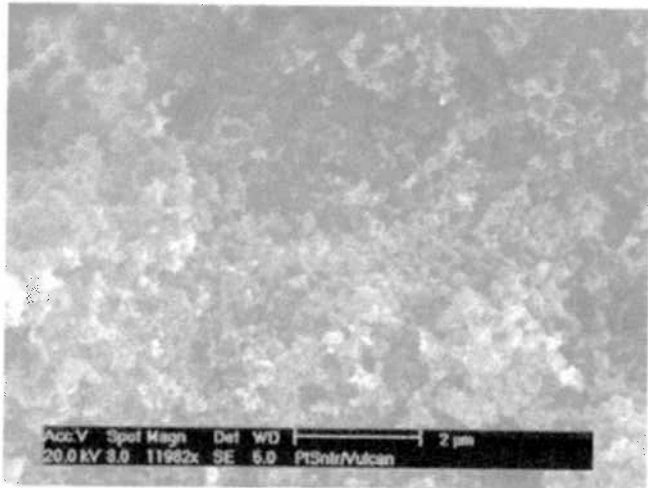
Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	73.00	93.90	0.3596	1.0504	0.4691	1.0000
O K	3.72	3.59	0.0057	1.0327	0.1472	1.0000
Na K	0.77	0.51	0.0033	0.9665	0.4423	1.0001
Pt M	18.43	1.46	0.1714	0.7100	1.3102	1.0000
Sn L	4.09	0.53	0.0322	0.7687	1.0239	1.0000
Total	100.00	100.00				

Fig. 6 – SEM-EDAX 50% PtSn/V



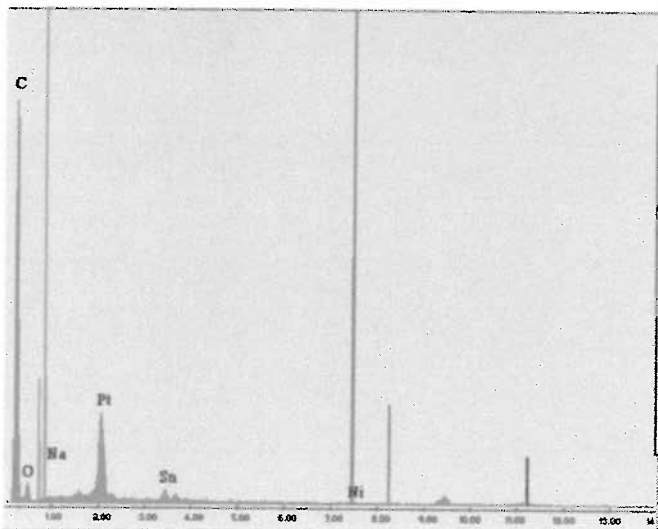
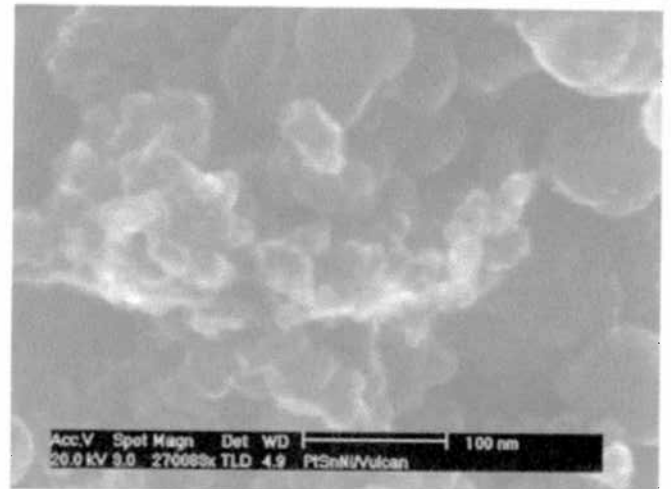
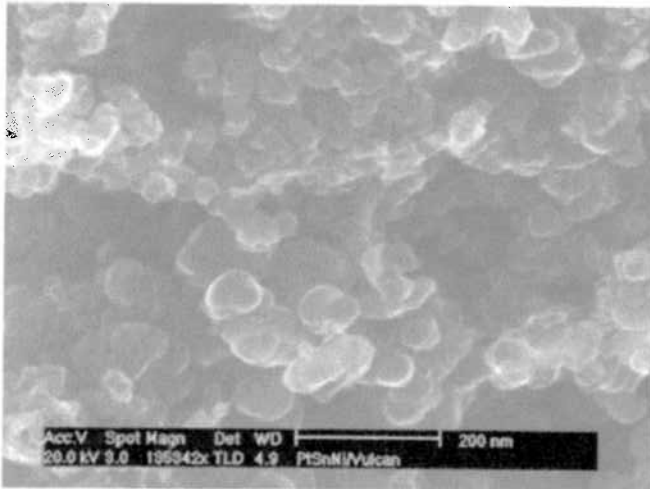
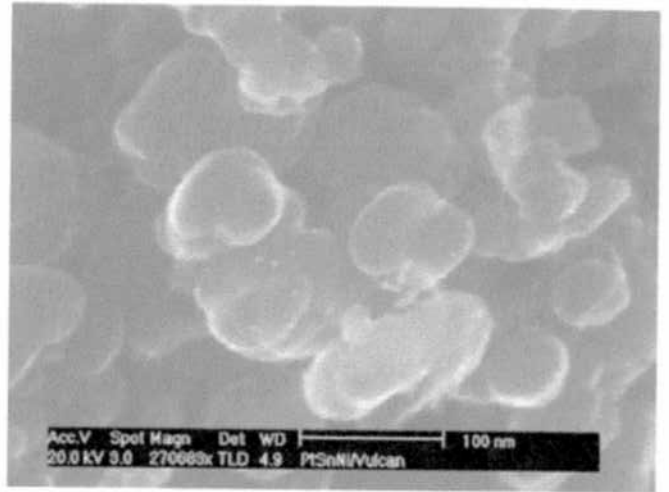
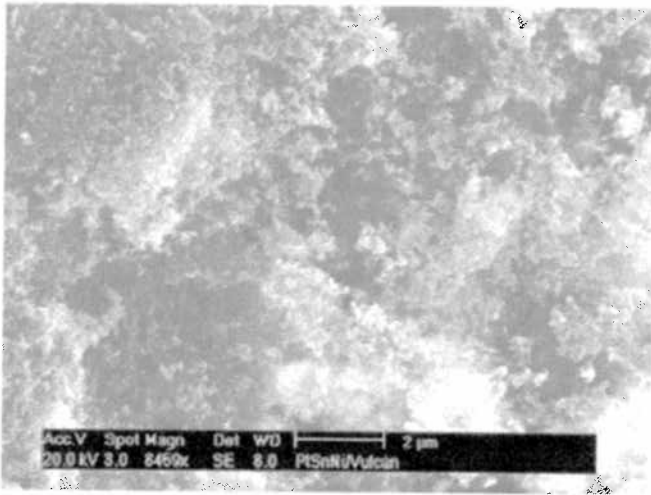
Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	61.14	93.03	0.2432	1.0842	0.3669	1.0000
O K	2.39	2.73	0.0038	1.0659	0.1496	1.0000
Na K	0.21	0.17	0.0009	0.9972	0.4125	1.0001
Pt M	30.43	2.85	0.2833	0.7368	1.2636	1.0000
Ru L	4.59	0.83	0.0330	0.8164	0.8814	1.0000
Ni K	1.24	0.39	0.0120	0.9316	0.9890	1.0472
Total	100.00	100.00				

Fig. 7 – SEM-EDAX 50% PtRuNi/V



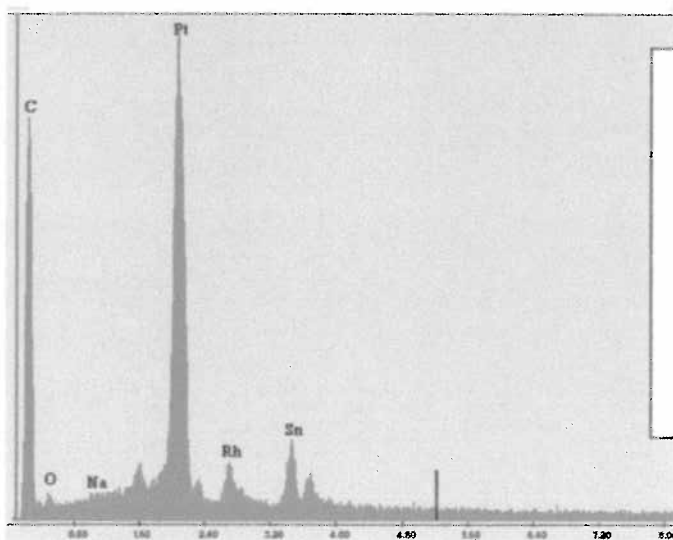
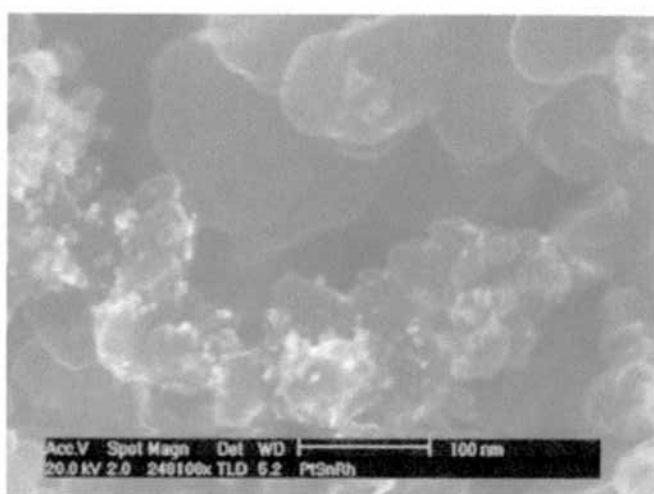
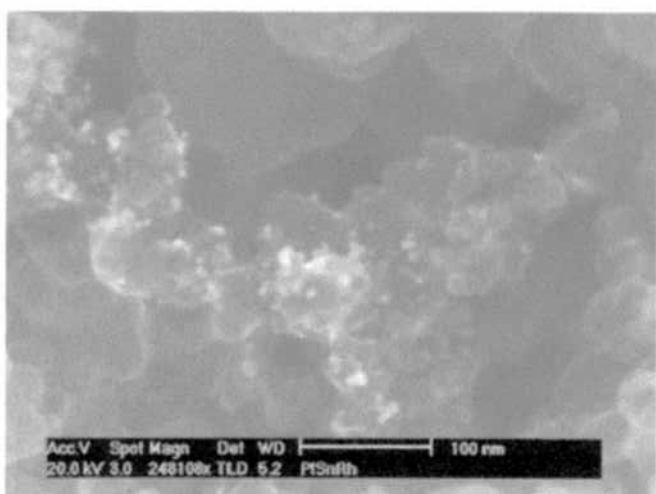
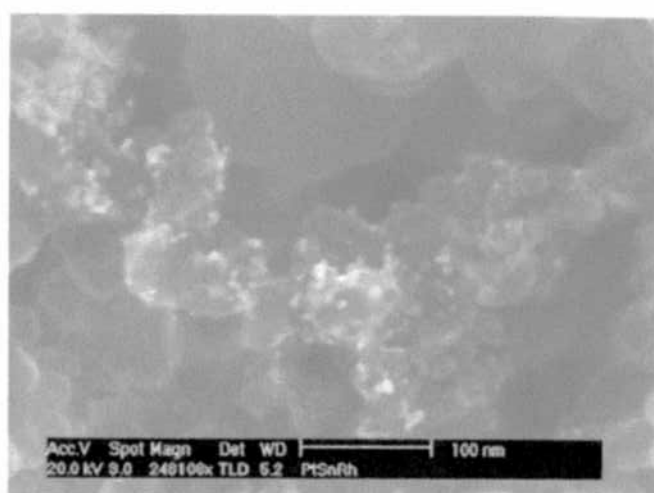
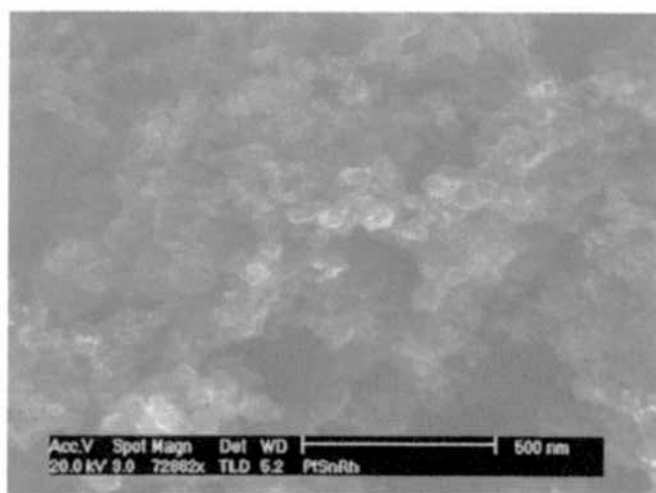
Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	67.16	91.20	0.3010	1.0605	0.4226	1.0000
O K	6.19	6.31	0.0098	1.0426	0.1521	1.0000
NaK	0.11	0.08	0.0004	0.9757	0.4261	1.0000
PtM	20.17	1.69	0.1863	0.7181	1.2862	1.0000
SnL	3.47	0.48	0.0267	0.7768	0.9918	1.0000
IrL	2.90	0.25	0.0202	0.6720	1.0364	1.0000

Fig. 8 – SEM-EDAX 50% PtSnIr/V



Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	77.93	93.93	0.4291	1.0363	0.5313	1.000
O K	5.05	4.57	0.0076	1.0190	0.1468	1.0000
NaK	0.10	0.06	0.0004	0.9537	0.4553	1.0000
PtM	14.07	1.04	0.1321	0.6990	1.3429	1.0000
SnL	2.51	0.31	0.0202	0.7574	1.0599	1.0001
NiK	0.33	0.08	0.0030	0.8782	1.0051	1.0394
Total	100.00	100.00				

Fig. 9 – SEM-EDAX 50% PtSnNi/V



Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	51.70	90.20	0.1894	1.1129	0.3293	1.0000
O K	2.73	3.57	0.0045	1.0939	0.1502	1.0000
Na K	0.76	0.69	0.0030	1.0231	0.3813	1.0001
Pt M	35.52	3.82	0.3263	0.7590	1.2102	1.0001
Rh L	2.95	0.60	0.0200	0.8468	0.8016	1.0022
Sn L	6.34	1.12	0.0461	0.8185	0.8886	1.0000
Total	100.00	100.00				

Fig. 10 – SEM-EDAX 50% PtSnRh/V

1.2. Caratterizzazione elettrochimica

1.2.1. Elettrossidazione dell'etanolo

Allo stato attuale, l'individuazione di un catalizzatore attivo e selettivo verso il processo di ossidazione completa dell'etanolo a CO_2 rappresenta un aspetto fondamentale per l'inserimento, lo sviluppo e l'integrazione totale delle celle ad etanolo diretto nel mercato. Al fine di ossidare in modo efficiente quest'alcool è necessario sviluppare catalizzatori in grado di rompere il forte legame carbonio-carbonio, responsabile della cinetica di reazione, e rimuovere gli intermedi adsorbiti costituiti da specie CO.

Con questo intento, caratterizzazioni elettrochimiche in semicella sono state eseguite su sui catalizzatori anodici preparati; questi sono stati depositati con tecnica thin-film su glassy carbon (carico di platino pari a $28 \mu\text{gcm}^{-2}$).

Misure di voltammetria ciclica sono state condotte su tutti i catalizzatori in una soluzione 1M di etanolo + 0.5M di H_2SO_4 a diverse temperature; lo scopo è stato quello di investigarne e valutarne l'attività nei confronti del processo di elettrossidazione dell'etanolo. Sono state, inoltre, eseguite misure di CO stripping, a temperatura ambiente, per determinare l'area superficiale attiva reale degli elettrodi al fine normalizzare i dati della corrente prodotta.

In Fig. 11 e 12 si riporta il confronto tra i risultati delle voltammetrie cicliche eseguite sui cinque catalizzatori rispettivamente a temperatura ambiente ed a 60°C .

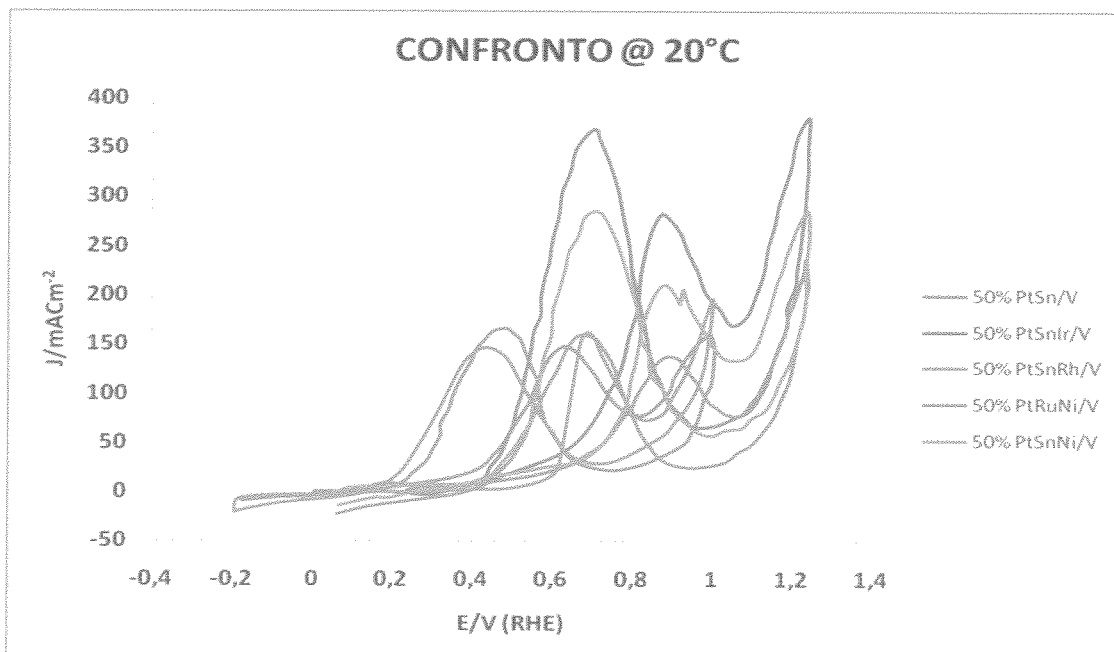


Fig.11 Misure di voltammetria ciclica eseguite sui catalizzatori a temperatura ambiente

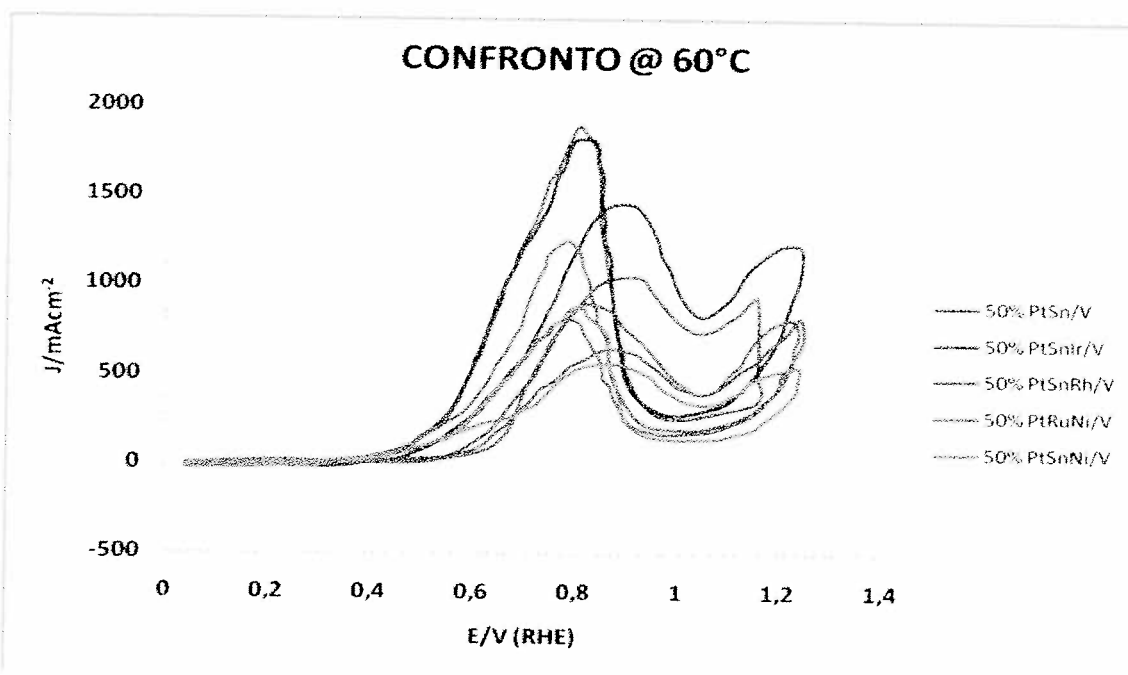


Fig.12 Misure di voltammetria ciclica eseguite sui catalizzatori a 60°C

Misure cronoamperometriche sono state eseguite a 0.25 V vs. RHE a 60°C. In Fig. 13 si riporta il confronto tra i dati ottenuti.

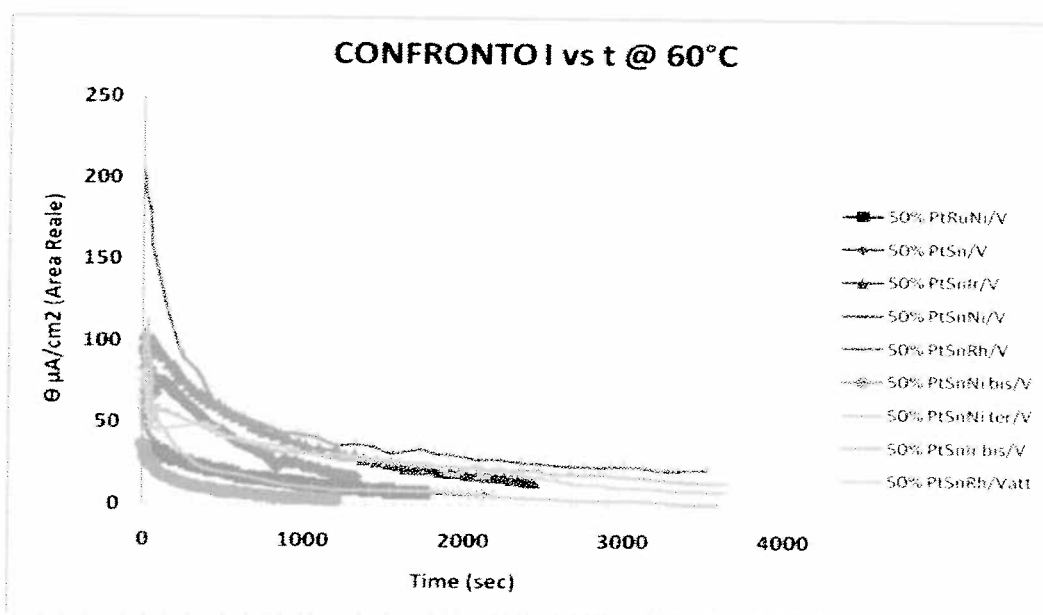


Fig. 13 Misure cronoamperometriche eseguite sui catalizzatori a 0.25 V vs. RHE

E' ben evidente come la corrente aumenti in funzione della temperatura ma, allo stesso modo, è possibile osservare un progressivo decadimento di questa nel tempo per effetto della formazione di veleni superficiali.

Il miglior catalizzatore per il processo di elettrossidazione dell'etanolo è il PtSnIr/V per il quale si registra la più alta attività catalitica nel range di potenziale di interesse, tra 0.25 V a 0.6 .

CONCLUSIONI

Indagini di caratterizzazione elettrochimica sono condotte su catalizzatori anodici per il processo di elettrossidazione di etanolo. Di seguito si riportano le considerazioni finali:

- Il catalizzatore anodico più performante è il PtSnIr/V il quale ha dimostrato una più elevata attività catalitica nei confronti dell'ossidazione dell'etanolo.

Infine, è importante sottolineare che i dati ottenuti rappresentano un risultato preliminare, frutto di uno studio bibliografico e sperimentale nel settore. Il processo richiede una indagine più approfondita in quanto le problematiche sono di complessa risoluzione.

Messina, 07/12/2010

Fruitore

Luca Scudato

Proponente

Antonio

