

FRANCESCO VIZZA*, MANUELA BEVILACQUA*, CLAUDIO BIANCHINI*,
JONATHAN FILIPPI*, ALESSANDRO LAVACCHI*, ANDREA MARCHIONNI*,
SIMONETTA MONETTI*, WERNER OBERHAUSER*

Le celle a combustibile: la conversione dell'energia chimica dell'idrogeno in energia elettrica

INTRODUZIONE

La possibilità di utilizzare sorgenti energetiche naturali e rinnovabili impone limiti legati alle condizioni geografiche, alla densità di popolazione e, in ultima analisi, al costo delle tecnologie necessarie per produrre "energia pulita". L'energia di origine solare, termica, fotovoltaica o eolica, è soggetta a interruzioni e/o fluttuazioni più o meno prevedibili ma comunque certe. La necessità di immagazzinare quindi l'energia di origine solare prodotta, per esempio, di giorno e/o d'estate, per poterla poi utilizzare nei momenti di necessità, per esempio di notte e/o d'inverno, solleva problemi tecnologici non indifferenti. Ma la possibilità di immagazzinare energia sotto forma di idrogeno appare oggi una delle più promettenti e credibili alternative ai combustibili di origine fossile, sia da un punto di vista della produzione-consumo di energia pulita che di efficienza del circuito energetico globale coinvolto nel processo.

Un'economia basata sull'idrogeno dipende tuttavia in misura preminente dall'eco-compatibilità ed economicità della scelta adottata per l'approvvigionamento dell'idrogeno stesso (cioè produzione, distribuzione, accumulo/rilascio). Le attuali tecnologie termochimiche basate sul reforming di idrocarburi producono idrogeno a un prezzo tra 4 e 5 € al Kg a causa delle alte temperature e pressioni richieste e dei costi di separazione e purificazione, inoltre vengono rilasciati sottoprodotti ad alto impatto ambientale: NO_x e CO_x. Il DOE (Department of Energy) degli Stati Uniti d'America, come altri organismi Europei, fissano a ca. 2 \$ il costo per la produzione di 1 kg di H₂.

L'idrogeno non è una fonte di energia già pronta all'uso come i combusti-

* *Istituto di Chimica dei Composti Organometallici - CNR*

bili fossili. La sua presenza in forma libera sul nostro pianeta è molto ridotta, nonostante esso sia l'elemento più abbondante dell'universo. Se si esclude una presenza marginale di idrogeno in sede di eventi vulcanici, questo elemento si trova unicamente combinato con altri elementi per formare composti di varia natura, i più abbondanti dei quali sono sicuramente l'acqua e gli idrocarburi. Per produrre idrogeno occorre quindi estrarlo da tali composti mediante processi chimici e fisici, che in ogni caso richiedono energia. Un metodo di produzione che possa definirsi economicamente vantaggioso è quindi solo quello in cui la quantità di energia consumata per produrre idrogeno è ovviamente inferiore a quella che si produrrebbe per combustione del carburante medesimo.

Affinché si possa realizzare la *Hydrogen Economy*, sono indispensabili dei dispositivi ad alta efficienza, trascurabile impatto ambientale ed elevato rendimento, che consentono la produzione di energia da idrogeno molecolare o composti che lo contengono in forma atomica. Tali dispositivi sono le celle a combustibile.

CELLE A COMBUSTIBILE

Una cella a combustibile è un dispositivo capace di trasformare direttamente l'energia chimica contenuta in un combustibile e in comburente (ossigeno) in energia elettrica.

Il processo di produzione di energia elettrica in una cella a combustibile è silenzioso, senza parti mobili, avviene con evoluzione di calore e di acqua e, in alcuni casi, di CO_2 , a seconda che il tipo di combustibile impiegato sia idrogeno gassoso (H_2) o altri combustibili. Qualunque sia il combustibile, tutte le celle impiegano come co-reagente (comburente) l'ossigeno atmosferico che viene generalmente trasformato in acqua. In teoria, la produzione di energia elettrica da una cella a combustibile non ha interruzioni finché l'anodo e il catodo vengono riforniti rispettivamente di combustibile e ossigeno.

La temperatura di funzionamento, la natura dell'elettrolita e del combustibile impiegato, differenziano le diverse tipologie di celle a combustibile.

Cella a combustibile a elettrolita polimerico funzionante con idrogeno

Una moderna cella a combustibile a elettrolita polimerico funzionante a idrogeno è schematizzata in figura 1.

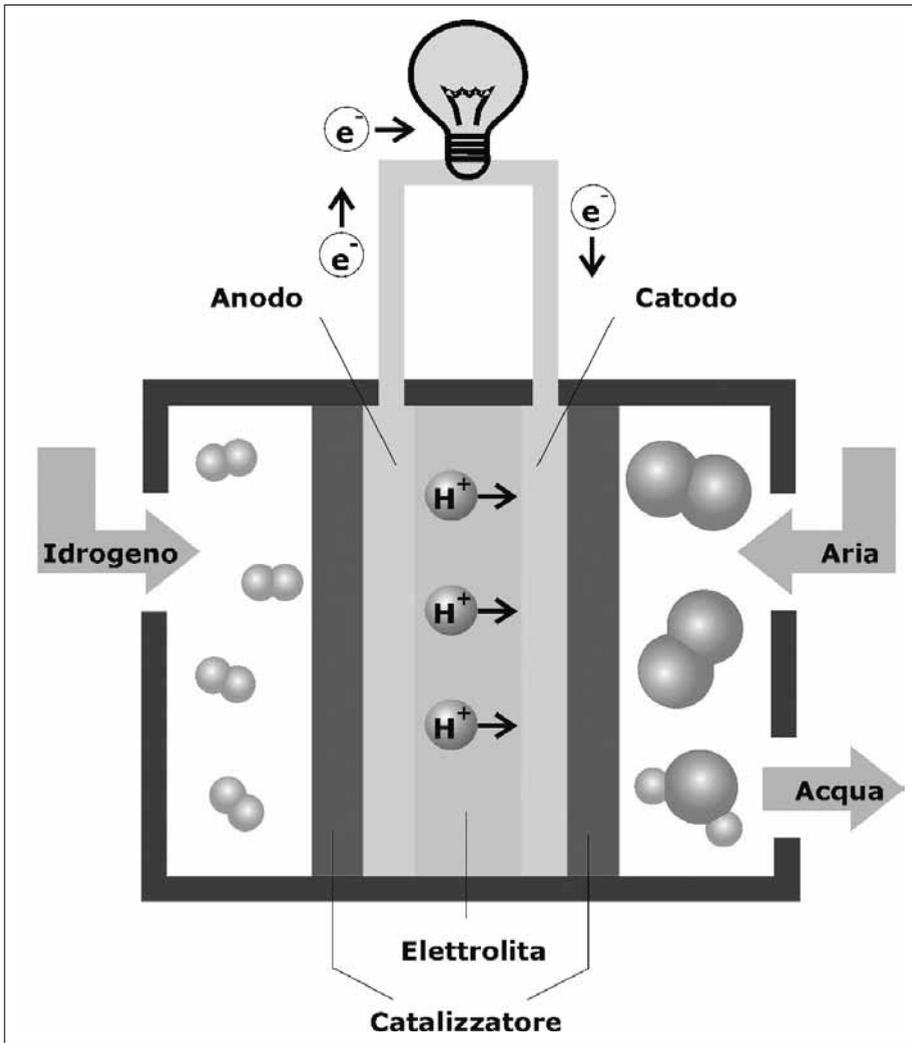
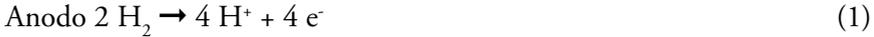


Fig. 1 Schema di funzionamento di una cella a combustibile di tipo PEMFC alimentata con idrogeno

L'apparato è costituito da due elettrodi di materiale poroso e conduttivo separati da una membrana di materiale polimerico permeabile agli ioni chiamato elettrolita. Gli ioni sono particelle costituite da atomi o gruppi di atomi con carica positiva (cationi) o negativa (anioni). Le celle a idrogeno contenenti membrana polimerica sono note con l'acronimo PEMFC da Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. Nel caso di membrane permeabili solo ai cationi come quella mostrata in figura 1, l'idrogeno viene ossidato all'anodo

(elettrodo negativo) secondo la reazione (1) generando protoni (H^+) ed elettroni (e^-).

I protoni migrano attraverso la membrana verso il catodo (elettrodo positivo) dove vengono utilizzati, insieme agli elettroni provenienti dall'anodo, nella reazione di riduzione dell'ossigeno atmosferico ad acqua (reazione 2):



Il processo mediante il quale idrogeno e ossigeno si combinano per dare acqua ed energia può essere descritto dalla reazione complessiva 3 che è la somma delle reazioni 1 e 2 ed è accompagnato dalla produzione di elettricità e calore:



Sia la reazione anodica che quella catodica avvengono su catalizzatori (denominati elettrocatalizzatori), costituiti da lamine metalliche o da particelle metalliche di dimensioni nanometriche (10^{-9} m), disperse su un materiale conduttivo e poroso (es. carbone). I catalizzatori per celle a idrogeno di tipo PEMFC sono quasi esclusivamente costituiti da platino o leghe platino-rutenio e hanno lo scopo di accelerare la velocità delle reazioni anodiche e catodiche. Il ruolo dei catalizzatori, insieme a quello dell'elettrolita, è quindi di fondamentale importanza per il funzionamento delle celle a combustibile.

Nelle PEMFC l'elettrolita polimerico è generalmente costituito da Nafion[®], una membrana polimerica fluorurata dello spessore di circa 50-200 micrometri, contenente al suo interno ioni negativi (di solito solfonati o carbossilati), capace per questo di permettere il passaggio dei protoni verso il catodo ma non quello degli elettroni. Questi ultimi sono costretti a percorrere il circuito esterno generando una differenza di potenziale e quindi una corrente che può essere utilizzata per produrre un lavoro di tipo elettrico prima del suo ritorno al catodo. La membrana Nafion[®], come altre membrane polimeriche a scambio protonico, lavora efficacemente tra 70 e 100 °C, limitando in tal modo il funzionamento delle PEMFC a temperature superiori a 100 °C.

Il voltaggio ideale ottenibile con una singola PEMFC è di circa 1.23 V a 25 °C, tuttavia per varie ragioni (legate all'insorgere di sovratensioni generati da fenomeni di trasporto di massa, di resistenza ohmica, di diversa velocità delle reazioni agli elettrodi) si ottengono voltaggi nell'ordine di 0.7 V e correnti comprese tra 300 e 800 mW/cm². Potenze e voltaggi maggiori sono

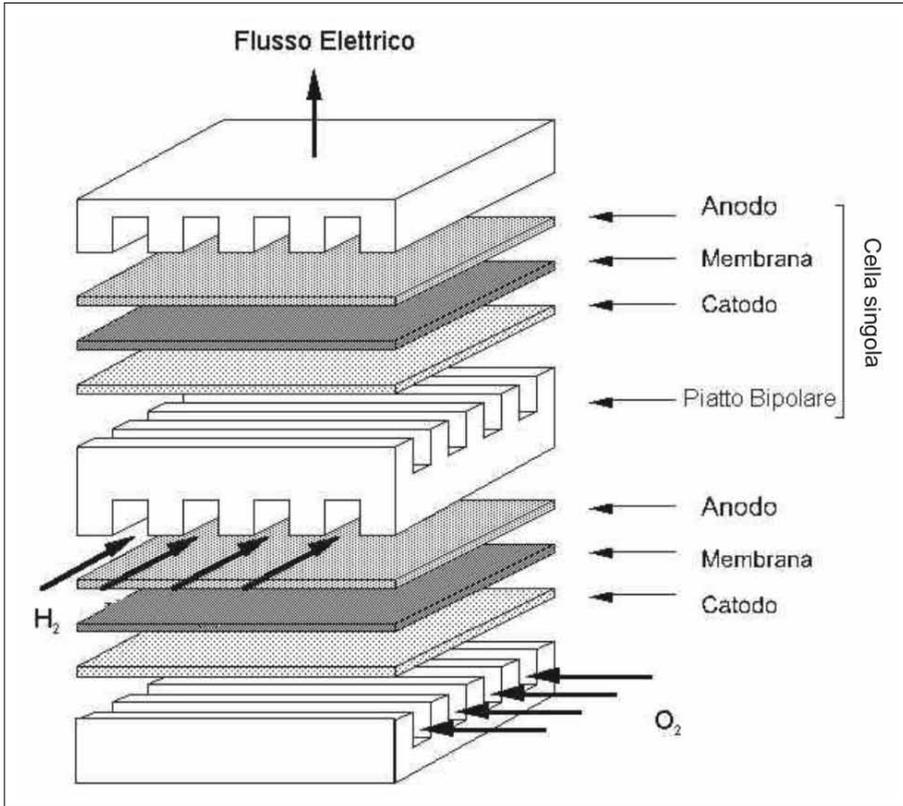


Fig. 2 Schema di uno stack con più celle planari

ottenibili ponendo in serie, per mezzo di piatti bipolari, più celle singole a formare un cosiddetto stack (fig. 2). Gli stack possono essere a loro volta assemblati in moduli per ottenere generatori di potenza più elevata, fino a 350 kW, aventi molteplici impieghi, come la cogenerazione di energia elettrica e calore per usi civili, industriali e per l'autotrazione.

Le principali caratteristiche delle celle di tipo PEMFC possono essere così riassunte:

- Temperatura di esercizio: 70-100 °C
- Elettrocatalizzatori anodici e catodici: platino
- Combustibile: H₂ (puro o *reformato*)
- Ossidante: ossigeno, aria
- Efficienza elettrica: 40-60 %
- Densità di potenza: 300-900 mW/cm²
- Tecnologia disponibile: 1-350 Kw

*Sviluppo di elettrocatalizzatori per celle PEMFC
a basso contenuto di metalli nobili*

Le celle PEMFC presentano una serie di problematiche la cui risoluzione può portare a una loro più vasta diffusione e applicazione. Attualmente, l'attenzione è focalizzata a risolvere i problemi che presentano sia le membrana a elettrolita polimerico che gli elettrocatalizzatori.

Alla membrana sono in particolare richieste: i) elevata conducibilità protonica o anionica; ii) buona capacità filtrante: la membrana deve permettere il passaggio di protoni o anioni, ma deve essere impermeabile al gas anodico (H_2) e al gas catodico (O_2); iii) facile processabilità; iv) elevata stabilità termica e chimica; v) basso costo.

L'altro importante aspetto riguarda l'efficienza del catalizzatore e il suo costo. I catalizzatori attualmente impiegati sono costituiti da nanoparticelle metalliche di Pt supportati su carboni conduttivi. La quantità di platino necessaria per una PEMFC, affinché possa generare densità di corrente intorno ai 400-800 mW/cm², è generalmente molto elevata (0,8 mg/cm²). La quantità di platino aumenta proporzionalmente all'aumentare della potenza richiesta, fino a circa 150 g di platino per veicolo nelle celle per autotrazione. Utilizzando queste quantità di metallo nobile, l'intera produzione mondiale di platino basterebbe a produrre solo 1 milione di veicoli di medie dimensioni all'anno. È quindi non realistico pensare all'utilizzo di platino per la produzione su vasta scala di celle a combustibile per autotrazione.

Un obiettivo di primaria importanza delle ricerche nel campo delle celle a combustibile è pertanto lo sviluppo di nuovi ed efficienti elettrocatalizzatori, sia a basso contenuto di platino (0,08-0,1 mg/cm²) o altri metalli nobili, sia a base di metalli non-nobili, maggiormente disponibili, quindi a basso costo, e a trascurabile impatto ambientale.

A tale scopo sono stati sintetizzati elettrocatalizzatori anodici a base di metalli di transizione contenenti piccole quantità di platino o di palladio, mediante un protocollo sintetico che prevede la deposizione spontanea di un metallo nobile sui metalli non nobili.

La deposizione "spontanea", cioè senza l'ausilio di agenti riducenti, è eseguita su catalizzatori nanostrutturati preparati a partire da sali di metalli di transizione Fe, Co e Ni (in miscele ternarie, binarie o singoli sali) e polimeri templanti ottenuti per condensazione di un 1,3-diolo, contenente azoto coordinante, con fenolo o un fenolo 3,5-disostituito e formaldeide, in presenza di un catalizzatore acido o basico in miscele acqua/alcol e a temperatura com-

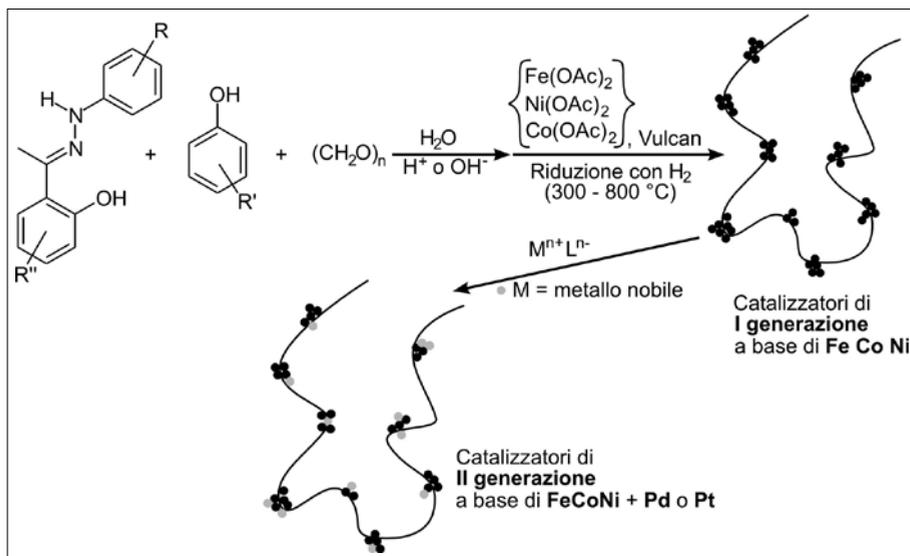


Fig. 3 Sintesi di elettrocatalizzatori mediante deposizione spontanea di metalli nobili su catalizzatori preformati a base di metalli non nobili

presa fra 20-150 °C e aventi un peso molecolare compreso fra 1000 e 50000 (Barbaro et al., 2006a; Barbaro et al., 2006b; Bert et al., 2005).

Eseguita la complessazione dei sali metallici da parte delle resine templanti sopra descritte, le resine metallizzate vengono fatte adsorbire su supporti carbonacei conduttivi. I materiali ottenuti vengono ridotti con tecniche dello stato dell'arte, come trattamento con idrogeno gassoso ad alta temperatura o la riduzione mediante altri agenti riducenti chimici come sodio boro idruro o idrazina.

Il trattamento con idrogeno ad alta temperatura è eseguito nell'intervallo tra 300 e 800 °C. Il solido ottenuto viene sospeso in acqua e un sale di un metallo nobile come potassio tetracloropalladato K_2PdCl_4 o potassio esacloplatino (K_2PtCl_6) viene lentamente aggiunto alla sospensione. Non viene eseguita un'ulteriore riduzione dei metalli nobili con altri agenti riducenti. Il prodotto risultante è filtrato, lavato con acqua e seccato.

L'applicazione di questo metodo sintetico applicato alla preparazione di catalizzatori a base di leghe ternarie Fe-Co-Ni ha permesso la preparazione di catalizzatori anodici per PEMFC dotati di grande stabilità e attività. Il procedimento generale di sintesi dei nuovi catalizzatori tetrametallici Fe-Co-Ni-Pt e Fe-Co-Ni-Pd a partire dalle reazioni di complesso-formazione dei sali di Fe(II), Co(II) e Ni(II) con resine sintetiche precedentemente descritto, è mostrato nella figura 3.

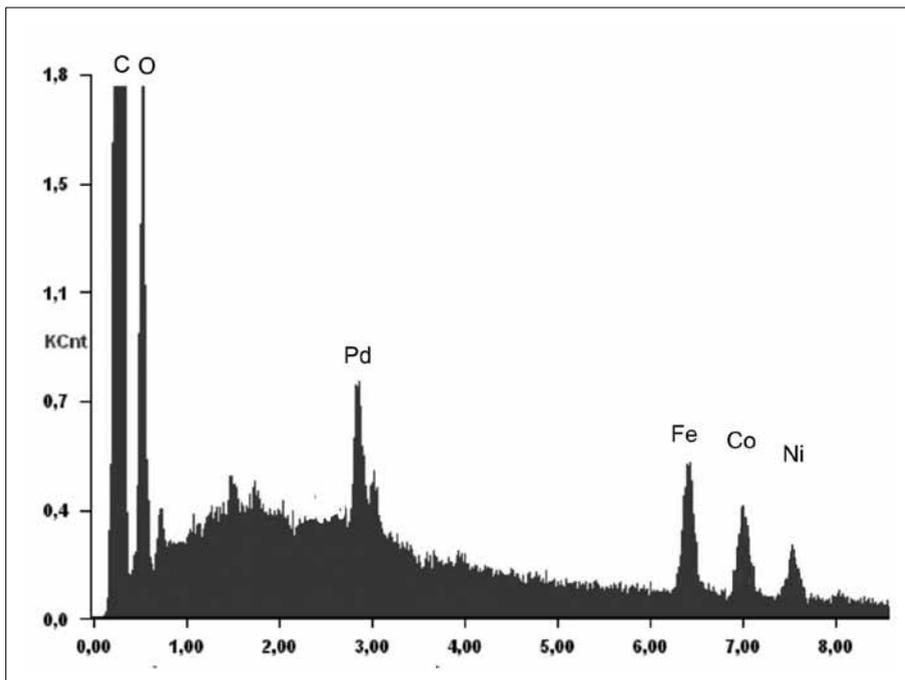


Fig. 4 Spettro EDS di un catalizzatore supportato su Vulcan XC-72R (0.8 tor, 16 KeV, 3000 ingrandimenti).

$Fe = 1.2 \text{ wt.} \%$, $Co = 0.9 \text{ wt.} \%$, $Ni = 0.8 \text{ wt.} \%$, $Pd = 1,1 \text{ wt.} \%$

Lo studio delle caratteristiche chimico-fisiche e morfologico strutturale dei diversi catalizzatori sintetizzati è stata eseguita mediante analisi di microscopia elettronica in trasmissione (TEM) e in scansione (SEM, ESEM, STEM), analisi termogravimetriche (TGA), riduzioni a temperatura programmata (TPR), analisi EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy) e misure ICP e EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry). La figura 4 riporta uno spettro di un catalizzatore FeCoNi-Pd/C supportato su Vulcan XC-72.

Con questi catalizzatori sono stati realizzati gli anodi delle celle PEMFC monoplanari usate per i test elettrochimici.

È stato osservato che la temperatura di idrogenazione delle resine metallizzate disperse su materiali carbonacei ha un effetto diretto sulle prestazioni delle celle. Infatti, con catalizzatori trattati a 460 °C le celle rilasciano densità di potenza più basse e resistenza di cella più alte rispetto alla celle realizzate con catalizzatori trattati a una temperatura superiore a 500 °C. Questo effetto può essere spiegato dalla minore quantità di residuo organico del polimero

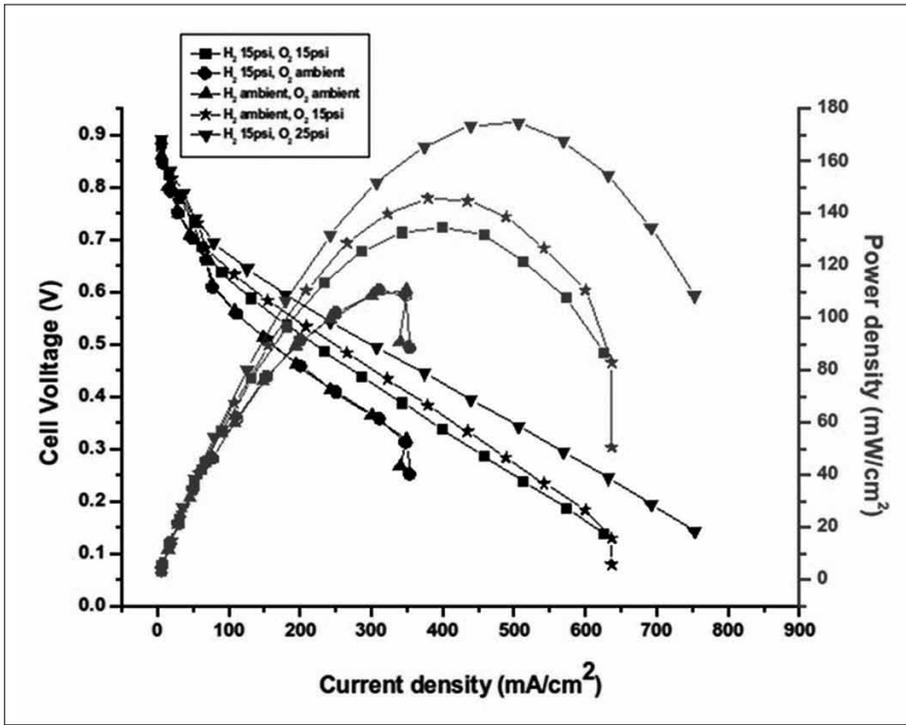


Fig. 5 Curve di polarizzazione e di densità di potenza di una cella attiva con anodo Fe-Co-Ni-Pt alimentata con idrogeno e ossigeno alle temperature di 90/ 80/ 80 °C

templante ancora presente nei catalizzatori preparati a più alta temperatura. La presenza di eccessivo residuo organico, se da un lato evita la sinterizzazione delle particelle metalliche, dall'altro sfavorisce un'efficiente decorazione con platino o palladio del catalizzatore trimetallico Fe-Co-Ni. Inoltre, il residuo organico abbassa la conducibilità elettronica del catalizzatore.

È stato inoltre osservato che le PEMFC con anodi contenenti catalizzatori a base di lega trimetallica Fe-Co-Ni decorata con palladio sono sempre meno performanti con il tempo. L'ipotesi più plausibile, che rende spiegazione di questo fenomeno, è che le particelle di palladio preferiscono assorbire idrogeno molecolare piuttosto che scinderlo in atomi e quindi in protoni ed elettroni. Nella figura 5 sono riportate le curve di potenza e di polarizzazione di una MEA così costituita:

- Anodo realizzato su Carbon cloth con il catalizzatore Fe-Co-Ni-Pt (carico catalizzatore totale 12,6 mg/cm², di cui 1.1 mg/cm² di Pt.
- membrana Nafion® 212 NRE (membrana commerciale)

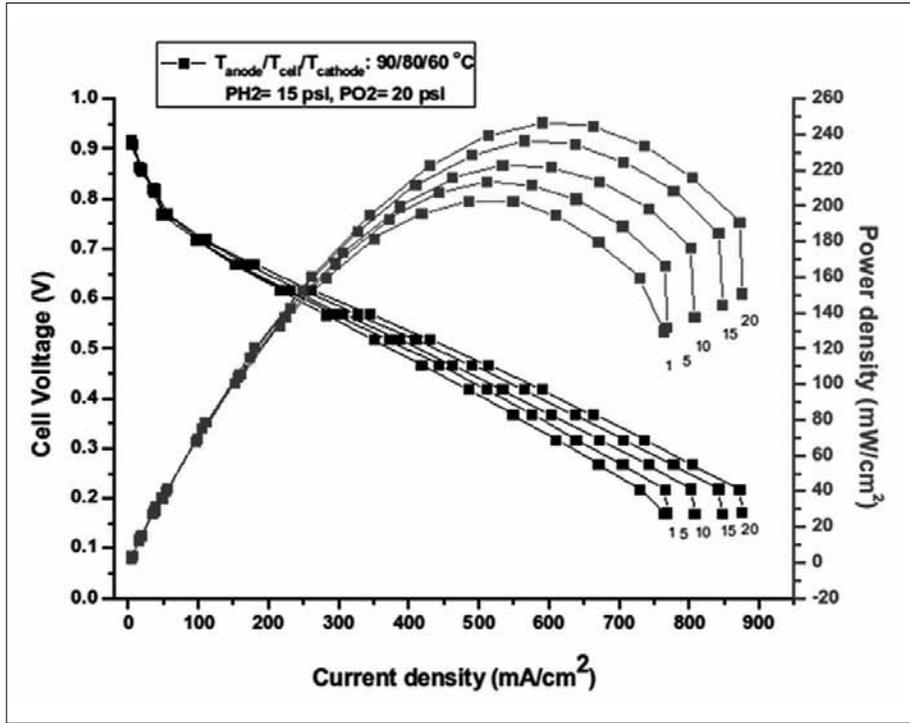


Fig. 6 Test di stabilità di cella

- Catodo realizzato su Carbon cloth con Pt/C 20% + 25% di Nafion®, carico metallico 3,5 mg/cm².
- Temperatura dei vari elementi: T_{anode}/T_{cell}/T_{cathode} = 90/ 80/ 80 °C.

Come si può osservare dalle curve riportate in figura 5, i risultati sono molto interessanti se si considera la bassa quantità di platino impiegato (circa 1% in peso della massa totale del catalizzatore anodico).

Inoltre, test di stabilità realizzati mediante cicli successivi hanno evidenziato un significativo miglioramento delle prestazioni del catalizzatore e di conseguenza dell'attività di cella (fig. 6) fino ad arrivare al notevole risultato di 240 mW cm⁻² dopo 20 cicli.

La realizzazione di catalizzatori nano-strutturati a base di metalli della prima serie di transizione e piccole quantità di metalli nobili come palladio o platino, porta alla considerazione che la peculiare microstruttura dei nanosistemi è alla base di caratteristiche strettamente dipendenti dalle dimensioni degli aggregati e dalle loro interazioni mutue, che, a loro volta, determinano l'insorgenza di proprietà funzionali inaspettate. A tale proposito, la possibilità

di controllare le caratteristiche chimiche e fisiche dei nanosistemi mediante adeguate tecnologie di sintesi e di processing risulta quindi un potente strumento per risolvere problemi tecnologici anche complessi, raggiungendo potenzialità imprevedibili sino a pochi anni addietro.

CELLE A COMBUSTIBILE AD ALCOL DIRETTO

Con il termine DAFC (direct Alcohol Fuel Cell) si indicano tutte le celle alimentate con alcoli. La più diffusa cella DAFC utilizza il metanolo (CH_3OH) ed è conosciuta come cella a metanolo diretto (DMFC, da Direct Methanol Fuel Cell). L'intervallo ottimale di temperatura di esercizio è tra 70 e 100 °C. Nelle DMFC, il metanolo viene ossidato all'anodo per dare protoni, elettroni e CO_2 , mentre il processo catodico è del tutto analogo a quello delle PEMFC (Antolini, 2007).

Le celle DAFC, alimentate con alcoli aventi un peso molecolare più alto del metanolo, stanno suscitando un grande interesse, poiché questi combustibili presentano una bassa tossicità, un alto punto di ebollizione, un'alta energia specifica e alcuni di essi sono risorse rinnovabili. L'etanolo, il glicerolo e il glicole etilenico, appartengono a questa categoria e possono essere prodotti da biomasse di seconda generazione derivati da scarti agricoli o residui urbani (etanolo) e come sottoprodotto della produzione di biodiesel (glicerolo). Il platino è anche in questo caso il metallo utilizzato per la realizzazione di elettrodi per DAFC. Solo le celle di tipo DMFC (*direct methanol fuel cell*) sono in grado di produrre densità di corrente di qualche decina di mW cm^{-2} ed esistono dispositivi commerciali capaci di fornire potenze fino a 100 W. Alcoli superiori come l'etanolo e il glicerolo, sono più difficili da ossidare quando nelle celle a combustibile gli elettrodi anodici sono a base di platino (anche con un alto carico), da solo o in lega con altri metalli come Sn o Ru (Vigier et al., 2006). Le migliori performance ottenute con questi catalizzatori sono dell'ordine di 90 mW cm^{-2} a 90 °C con alcol etilico come combustibile, ma i catalizzatori subiscono una drastica passivazione da CO che è un intermedio di ossidazione dell'etanolo (Lamy et al., 2002).

Molti sforzi sono quindi diretti alla progettazione di strutture catalitiche anodiche e catodiche per DAFC che non contengano platino e che siano capaci di ossidare alcoli primari e secondari con veloci cinetiche e tollerabile disattivazione (Cui et al., 2009). In questo contesto, le DAFC che operano in ambiente alcalino, con elettroliti solidi costituiti da membrane a scambio

anionico (AEM) presentano una serie di vantaggi che possono essere così riassunti:

- Uso di metalli nobili e non nobili per realizzare gli elettrocatalizzatori.
- Migliorata cinetica di reazione sia agli anodi che ai catodi, in particolare basso over-voltaggio nella ossidazione degli alcoli.
- Ridotto alcol cross-over dal compartimento catodico al compartimento anodico.
- Facile management dell'acqua che si forma all'anodo dove esiste già una soluzione acquosa.
- Ridotto rischio di corrosione dei materiali, incluso i catalizzatori e materiali di supporto.
- Ridotto adsorbimento di specie intermedie che possono limitare l'elettrocatalisi.
- Immunità verso attacchi di radicali perossidi.

Celle DAFC progettate e realizzate all'ICCOM-CNR

La peculiarità delle DAFC, a differenza delle altre tipologie di celle a combustibile, è quella di convertire l'energia libera di un alcol in energia elettrica e nello stesso tempo formare dei prodotti di ossidazione e non CO_2 (Bianchini e Shen, 2009). Un ruolo fondamentale che permette questo risultato è svolto dall'elettrocatalizzatore anodico in grado di promuovere l'ossidazione parziale dell'alcol a un composto carbonilico, a volte in maniera selettiva, e con una veloce cinetica di reazione (Otsuka et al., 2003; Otsuka e Yamanaka, 1988; Bissot, 1987). Questo approccio, fondamentale per la realizzazione di una chimica sostenibile, ha portato a limitati risultati scientifici e a nessuna applicazione industriale, fino a quando un gruppo di ricercatori dell'ICCOM-CNR ha sviluppato delle MEA (Assemblati Membrane Elettrodi) che permettono la selettiva conversione di alcoli in carbossilati e, al contempo, rilasciano elevate densità di potenze (Bianchini et al., 2009).

Le potenze ottenute possono essere sufficienti per alimentare la batteria di dispositivi di elettronica portatile per migliaia di ore (Barbaro et al., 2006; Bert et al., 2005).

La caratteristica peculiare delle MEA sviluppate all'ICCOM consiste nella realizzazione di nuovi elettrocatalizzatori nanostrutturati a base di Pd (Bambagioni et al., 2009).

Il protocollo sintetico di questi catalizzatori prevede la reazione in acqua tra un sale di Pd(IV) e una lega Ni-Zn or Ni-Zn-P supportata su un mate-

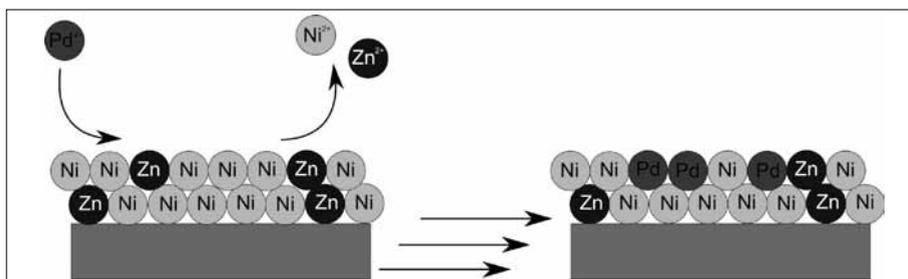


Fig. 7 Deposizione spontanea di Pd su una lega Ni-Zn

riale conduttivo e poroso come Vulcan XC-72. La reazione che avviene è una transmetallazione redox che permette di ottenere dei materiali strutturalmente e morfologicamente unici, denominati Pd-(Ni-Zn)/C e Pd(Ni-Zn-P)/C (C = Vulcan). La caratterizzazione di questi materiali, condotta mediante misure di microscopia elettronica HRTEM, EXAFS, XPRD e XANES, mostra che la loro superficie contiene particelle estremamente piccole (0.5-1 nm) altamente disperse e aggregati cristallini in forma di cluster di Pd e Ni, come pure di siti di palladio single-site. Misure di voltammetrie cicliche e potenziometriche hanno mostrato che questi catalizzatori superano di gran lunga le performance dei catalizzatori anodici noti nello stato dell'arte, specialmente in ambiente basico, sia in termini di onset di potenziale (-0.45 V vs RHE) che di densità di corrente specifica che arriva a $3600 \text{ A g}_{(\text{Pd})}^{-1}$.

Uno schema semplificato delle DAFC descritte in questo articolo è mostrato in figura 8.

La MEA è formata da anodi Pd-(Ni-Zn)/C or Pd(Ni-Zn-P)/C su nichel mesh, il catodo da catalizzatori Fe-Co su carbon paper (Bambagioni et al., 2011) e una membrana a scambio anionico commerciale (Tokuyama A-006).

Al catodo ogni molecola di ossigeno insieme all'acqua è ridotta, dagli elettroni provenienti dall'anodo (eq. 4), a 4 OH^- . I gruppi idrossilici che si formano, attraversano la membrana a scambio anionico e arrivano all'anodo dove partecipano alla reazione di ossidazione dell'alcol. In virtù della natura degli elettrocatalizzatori di Pd realizzati all'ICCOM, l'ossidazione termina con la formazione di un acido carbossilico. Infatti, l'etanolo è convertito in acido acetico che a sua volta, a opera dei gruppi OH^- , è trasformato ad acetato (eq. 5). Le concentrazioni ottimali di etanolo e idrossidi di metalli alcalini (KOH, NaOH) per ottenere una selettività del 100% in acetato sono rispettivamente il 10 wt% e 2 M, come evidenziato da misure *in-situ* FTIR (Wang et al., 2011).

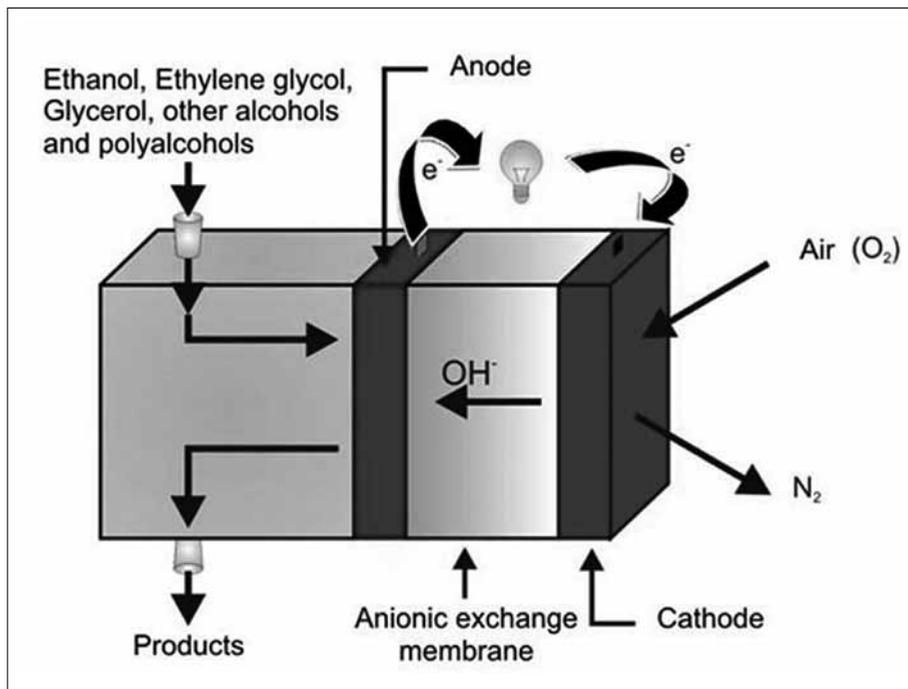
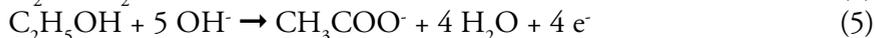
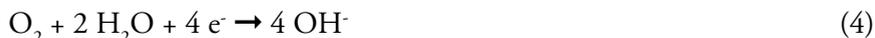


Fig. 8 Schema di una DAFC che opera in ambiente alcalino



In queste condizioni una DEFC (Direct Ethanol Fuel Cell) di tipo passivo rilascia 60 mW cm^{-2} a 22°C (fig. 9) mentre 160 mW cm^{-2} possono essere ottenuti a 80°C (fig. 10)⁶. In entrambi i casi l'etanolo è convertito in acetato.

Misure galvanostatiche condotte in una cella attiva a 60°C , mostrano che la selettività è mantenuta per centinaia di ore con un tollerabile incremento della polarizzazione (meno del 15% in 300 h). È importante sottolineare due aspetti: attualmente l'acido acetico è prodotto mediante due processi industriali detti CATIVA e MONSANTO dove, elettrocatalizzatori costosi base di Rh e Ir, promuovono la carbonilazione del metanolo a opera del CO in presenza di ioduro di metile (reagenti ottenuti da combustibili fossili); le celle DEFCs producono sodio acetato o potassio acetato che hanno un costo superiore all'etanolo e all'acido acetico.

La densità di potenza di uno stack costituito da quattro celle monoplanari air-breathing (5 cm^2) è sufficiente a caricare la batteria di un cellulare o ad

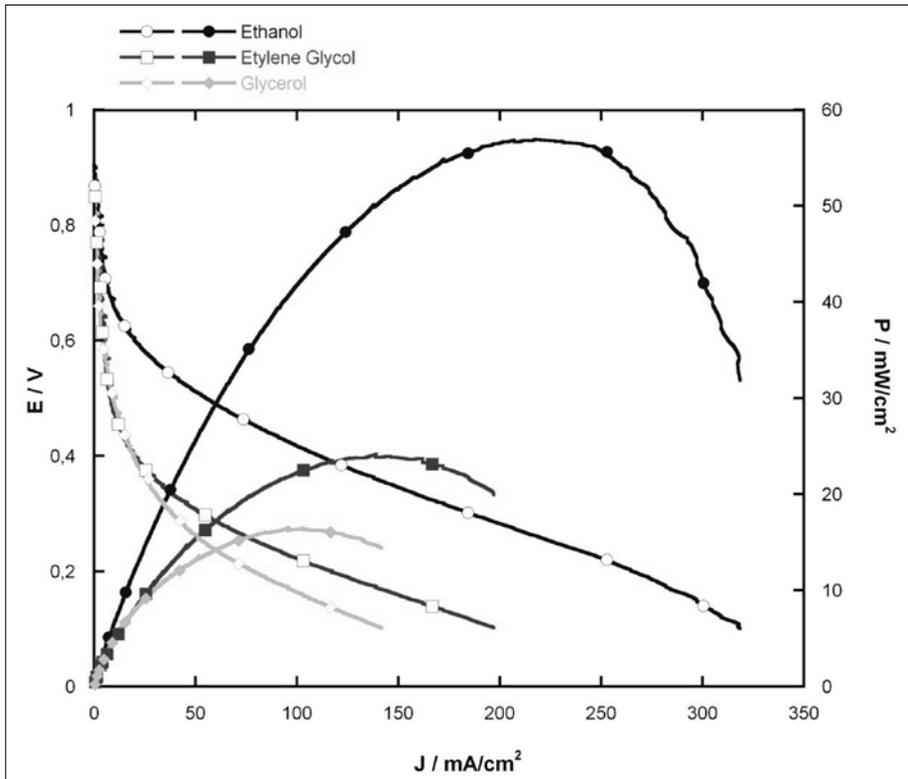


Fig. 9 Curve di polarizzazione e di potenza di una DAFC air breathing alimentata con etanolo (10 wt%), glicole etilenico (5 wt%) o glicerolo (5 wt%) in 2M KOH a 22 °C

alimentare una torcia elettrica (fig. 11). Dai valori riportati nella figura 10, si evince che densità di potenze di 100-200 W posso essere ottenute con un relativamente basso numero di unità monoplanari.

Studi sperimentali e teorici hanno permesso di ipotizzare il meccanismo di chemo-selettività dell'ossidazione dell'etanolo a opera di elettocatalizzatori di Pd su leghe Ni-Zn (Wang et al., 2011; Bambagioni et al., 2009). In particolare è stato stabilito che i due metalli, palladio e nichel, favoriscono la reazione del gruppo acetile con l'idrossile sulla superficie del catalizzatore per dar luogo alla formazione dell'acetato (fig. 12).

La sostituzione dell'etanolo con glicole etilenico porta a una diminuzione delle performance delle celle, come mostrato nelle figure 9 e 10, ma significative densità di potenze sono comunque ottenute, insieme alla formazione di glicolato e ossalato come prodotti di ossidazione (Bambagioni et al., 2010b). Col tempo il glicolato è convertito in formiato, che si forma per rottura del

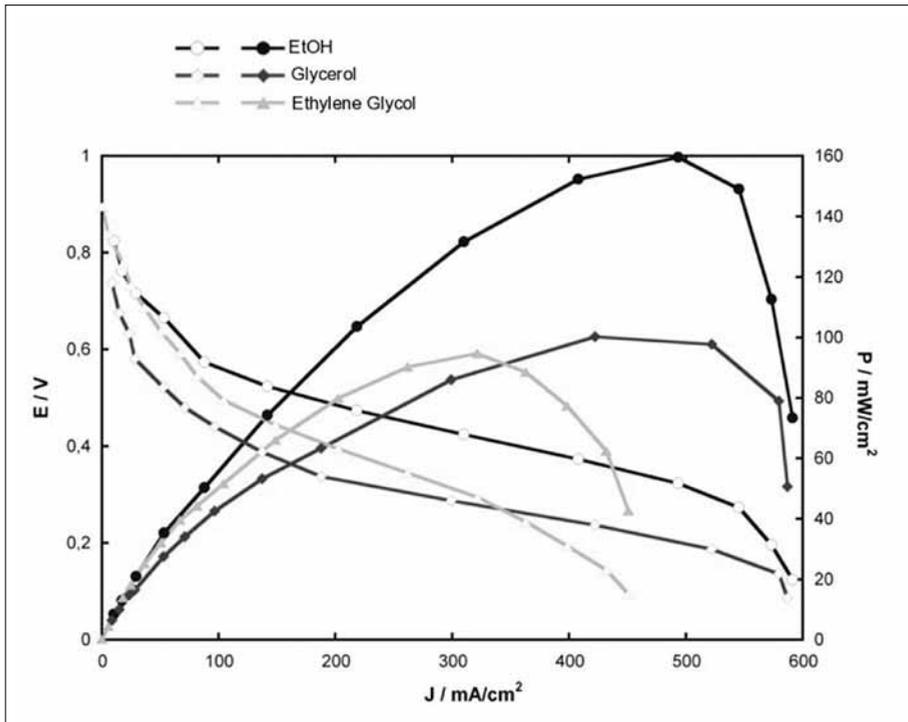


Fig. 10 Curve di polarizzazione e di potenza di una DAFC air breathing alimentata con etanolo (10 wt%), glicole etilenico (5 wt%) or glicerolo (5 wt%) in 2M KOH a 22 °C. a 80 °C. flusso di O₂ 200 mL min⁻¹; flusso di combustibile 4 mL min⁻¹

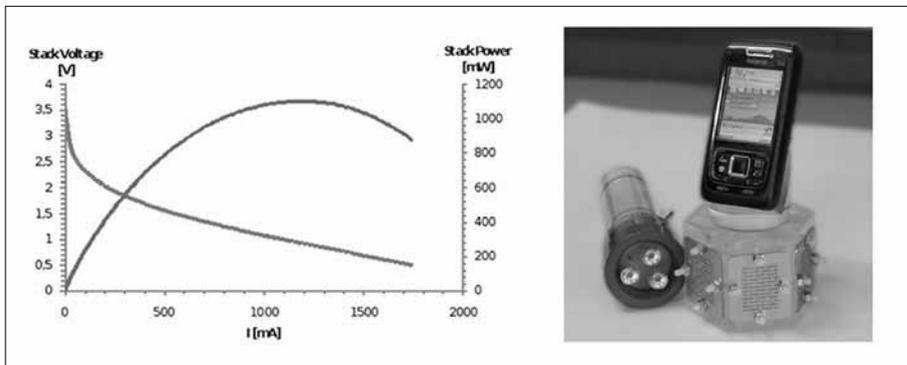


Fig. 11 Curve di polarizzazione e di potenza di quattro DEFC air-breathing e il loro impiego per caricare la batteria di un cellulare o una cella monoplanare per alimentare torcia elettrica

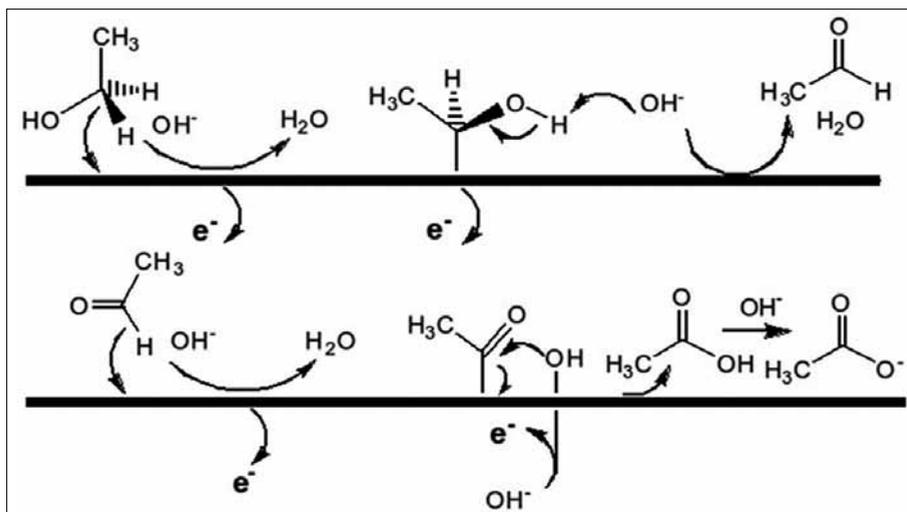


Fig. 12 *Meccanismo proposto per la conversione selettiva dell'etanolo in acetato su elettrocatalizzatori a base di Pd in ambiente alcalino*

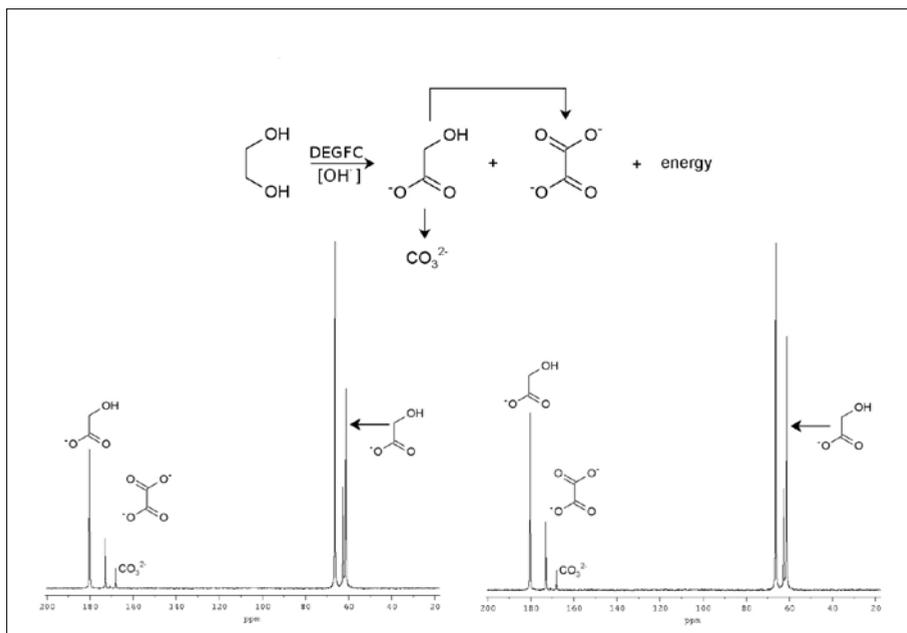


Fig. 13 *Conversione di glicole etilenico. Spettri ^{13}C NMR dell'esausto di cella dopo 12 and 24 ore (destra) a 250 mA*

legame C-C, e formazione di CO_3^{2-} . Successivi esperimenti hanno mostrato che l'ossalato non è ossidato dai catalizzatori Pd-(Ni-Zn)/C, mentre l'acido glicolico è trasformato a ossalato e carbonato.

Il glicerolo è convertito in una miscela di prodotti, alcuni dei quali (glicolato and tartronato) sono utilizzati nell'industria cosmetica e farmaceutica. Il lattato, invece, è il maggior prodotto di ossidazione dell'1,2-propandiole.

PRODUZIONE DI H_2 E CHEMICALS DA RISORSE RINNOVABILI MEDIANTE ELETTROCATALISI

La riduzione elettrochimica dell'acqua rappresenta l'alternativa più significativa alla produzione dell'idrogeno da combustibili fossili ed è l'unico metodo che, tollerando fluttuazioni di elettricità, permette l'utilizzo di fonti energetiche rinnovabili (fotovoltaico, eolico, bio-masse, geotermico, ecc.). Essa permette, inoltre, di ottenere idrogeno puro al 99.999%.

Un elettrolizzatore è un dispositivo essenzialmente costituito da una cella contenente la soluzione da idrolizzare, due elettrodi sulla superficie dei quali, grazie al passaggio di corrente, avvengono le reazioni di ossido/riduzione, e una soluzione concentrata di un elettrolita (es. KOH) (elettrolizzatore alcalino, EA) oppure una membrana a scambio ionico interposta fra i due elettrodi (elettrolizzatore a membrana polimerica, EPM). Gli elettrodi a loro volta sono normalmente costituiti da un materiale altamente conduttore sulla cui superficie è contenuto un catalizzatore anch'esso metallico. La reazione che avviene nel dispositivo è lo splitting dell'acqua in idrogeno e ossigeno (Eq. 6), ed è il processo inverso rispetto a quello che avviene in una cella a combustibile.



L'efficienza di un elettrolizzatore è funzione diretta del materiale con cui sono costruiti gli elettrodi, in particolare dei catalizzatori posti sulla superficie degli elettrodi, il cui ruolo è quello di diminuire l'energia di attivazione sia per la reazione anodica (svolgimento di ossigeno) che per quella catodica (svolgimento di idrogeno). Un ruolo cruciale per migliorare il rendimento energetico effettivo di un elettrolizzatore è pertanto svolto dai materiali elettrodici poiché, essi determinano sia il consumo energetico (per una data velocità di reazione) sia la massima velocità di reazione. I catalizzatori per elettrolisi attualmente uti-

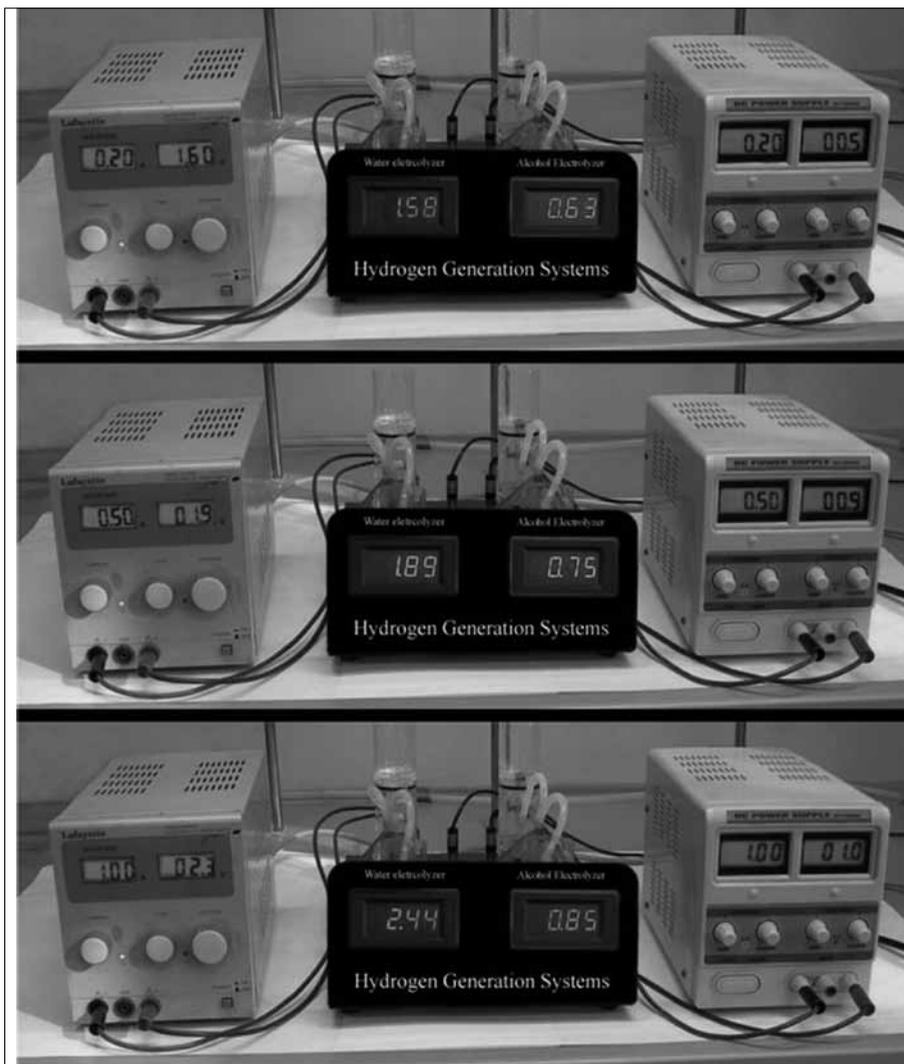


Fig. 14 Elettrolizzatori in parallelo. $\text{KOH} 2\text{M}$ lato sinistro; etano $10\text{ wt}\%$ in $\text{KOH} 2\text{M}$ lato destro; anodi $(\text{Pd}-(\text{Ni}-\text{Zn})/\text{C})$; catodi Pt/C e membrana Tokuyama A006

lizzati contengono elevate percentuali della fase attiva ($>10\text{ mg}/\text{cm}^2$) per poter ottenere prestazioni elevate. Ciò rende un catalizzatore molto costoso, specialmente se costituito da metalli nobili come il platino, rendendo meno conveniente la produzione di idrogeno per via elettrolitica. Quasi tutti i catalizzatori anodici per celle elettrolitiche sia di tipo EA che di tipo EMP sono a base di platino da solo o in lega con altri metalli nobili. Negli ultimi anni uno sforzo

notevole è rivolto dalla comunità scientifica internazionale alla realizzazione di catalizzatori privi o con un basso contenuto di metalli nobili.

Elettrolizzatori realizzati all'ICCOM-CNR

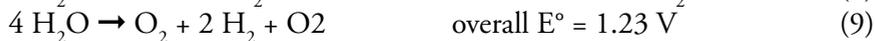
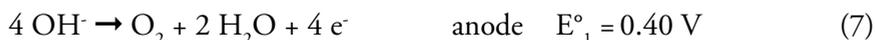
L'aver scoperto che anodi costituiti da Pd-(Ni-Zn)/C sono capaci di promuovere, in ambiente alcalino, l'ossidazione selettiva di alcoli ai corrispondenti carbossilati, ha portato a realizzare un elettrolizzatore PEM costituito da un anodo Pd-(Ni-Zn)/C su Ni mesh, un catodo commerciale di Pt (E-TEK) e una membrana a scambio anionico (Tokuyama A006 membrane).

Come mostrato nella figura 14, una corrente con intensità di 0.2, 0.5 e 1 A è stata applicata a due elettrolizzatori posti in parallelo. Negli elettrolizzatori posti a sinistra, è stata introdotta una soluzione di KOH 2 M sia nel compartimento catodico che anodico. Come risultato è stato ottenuto idrogeno e ossigeno a un effettivo potenziale di 1.58, 1.89 and 2.44 V. Sostituendo la soluzione di KOH 2 M con una soluzione di etanolo (10 wt%) KOH in 2 M negli elettrolizzatori posti a sinistra, l'idrogeno si forma rispettivamente a un potenziale di 0.63, 0.75 and 0.85 V, molto più basso rispetto a prima. Il dato più interessante è l'assenza di evoluzione di ossigeno e la formazione di potassio acetato.

Il non aver osservato evoluzione di ossigeno è un grande vantaggio e conduce a poter progettare un elettrolizzatore in pressione senza membrana che funzioni da separatore di gas.

La minore energia impiegata per produrre idrogeno, comparata ai classici elettrolizzatori alimentati con acqua, si evince da semplici considerazioni termodinamiche.

In un sistema elettrolitico tradizionale operante in ambiente alcalino, una differenza di potenziale tra gli elettrodi scinde l'acqua in idrogeno e ossigeno secondo le semireazioni 7 e 8:



L'elettrolisi della soluzione acquosa su anodi Pd-(Ni-Zn)/C è data dalla semi- reazione 10.



Un sistema alimentato con una soluzione di etanolo è capace di produrre un grammo di idrogeno, al potenziale reversibile, richiedendo 2,58 Wh ($\sim 9,3$ kJ) mentre elettrolizzatori ad acqua richiedono 33 Wh (118,8 kJ). Le reali condizioni operative, mostrate dagli esperimenti condotti, con potenziali di lavoro tra 0,65 e 0,85 V sono in grado di produrre delle correnti da 0,2 a 2 kA m⁻² e un consumo energetico complessivo tra 1,5 e 2,0 kWh Nm⁻³ di H₂ rispetto a 3,54 kWh Nm⁻³ di un normale elettrolizzatore ad acqua.

Un rapido calcolo di tipo economico, confrontando i prezzi di mercato delle materie prime impiegate e dei prodotti ottenuti, può aiutare nella comprensione dell'importanza di questo sistema elettrolitico. Per la produzione di 1 kg di H₂ sono richiesti, infatti, circa 17,2 – 22,6 kWh (0,17 € kWh⁻¹ da fotovoltaico), 11,5 kg di etanolo (400 € t⁻¹ da fonte biologica) e 14 kg di KOH (600 € t⁻¹) e sono prodotti anche circa 24,5 kg di acetato di potassio (1000 € t⁻¹). Considerando eventuali spese di separazione e immagazzinamento è possibile ottenere un costo dell'idrogeno prodotto di circa 3-5 € kg⁻¹, valore prossimo a 2-3 € kg⁻¹ indicato dal DOE (*US Department Of Energy*) e da altri istituti europei come prezzo competitivo per produrre idrogeno rispetto al costo dei combustibili tradizionali.

Gli elettrolizzatori PME alimentati da soluzioni alcoliche, inoltre, offrono una serie di vantaggi non trascurabili, oltre alla minore richiesta energetica:

a) l'impiego di alcoli rinnovabili, come etanolo o glicerolo, possono produrre idrogeno ed essere convertiti nei corrispondenti acidi carbossilici senza la necessità di altri reagenti; b) nessuna emissione di CO₂ o altri gas serra in alcuno stadio del sistema; c) la selettività della reazione di ossidazione dell'alcol può esser variata utilizzando opportuni catalizzatori e scegliendo in modo opportuno il potenziale di lavoro; d) è prodotto idrogeno puro, senza la contaminazione di altri gas; e) l'assenza di O₂ permette di produrre idrogeno ad alte pressioni senza particolari rischi; f) possono esser progettati dei sistemi auto sostenibili di celle a combustibile.

Realizzazione di un sistema self-sustainable

Un sistema auto-sostenibile (*self-sustainable*), può esser immaginato come un elettrolizzatore PME che funzioni utilizzando una parte dell'energia prodotta da una cella a combustibile di tipo PEMFC, alimentata a sua volta con l'idrogeno prodotto dall'elettrolizzatore.

Un apparato del genere non è realmente realizzabile poiché il processo elettrolitico dell'acqua richiede almeno 1,23 V, ma l'idrogeno, in una PEMFC, ne può produrre un massimo teorico di 1,23 V.

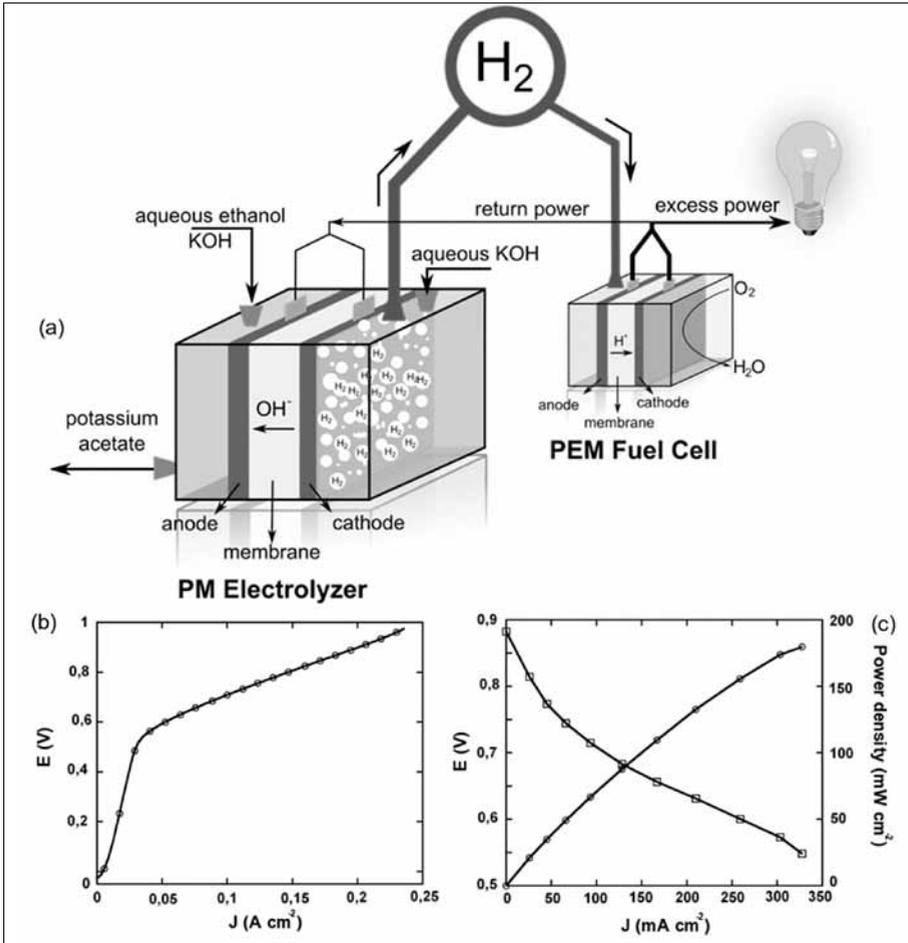


Fig. 15 a) Schema di un apparato «self-sustainable» realizzato utilizzando una PEMFC commerciale per convertire in energia elettrica l'idrogeno prodotto da un elettrolizzatore a membrana alimentato con soluzioni acquose di etanolo. b) Curva di polarizzazione di un elettrolizzatore PME alimentato con una soluzione di etanolo 10 % w:w in KOH 2M e realizzato con una membrana a scambio anionico Tokuyama A006, un catodo composto da Pt/C su nichel foam e un anodo realizzato con Pd-(Ni-Zn)/C su nichel foam. c) Curva di polarizzazione e di potenza di una PEMFC, realizzata con elettrodi contenenti di Pt/C e una membrana Nafion®117, alimentata con l'idrogeno prodotto dall'elettrolizzatore

Un sistema *self-sustainable*, può essere realizzato utilizzando un elettrolizzatore PME alimentato con una soluzione di etanolo 10 % w:w in KOH 2M. Il sistema, progettato sulla base degli esperimenti di polarizzazione condotti sull'elettrolizzatore di tipo PME prima descritto e su una PEMFC assemblata

con una membrana Nafion® 117 e contenente catalizzatori anodici e catodici a base di Pt/C, è illustrato nella figura 15. L'elettrolizzatore consente, con un potenziale di 0,4 V, la produzione di 1,4 mL min⁻¹ di H₂ (per 10 cm² di MEA) richiedendo un consumo di 80 mW; l'idrogeno prodotto può essere utilizzato per alimentare una PEMFC capace di produrre circa 150 mW a 0,85 V. L'energia prodotta può essere riutilizzata in parte per alimentare l'elettrolizzatore, rendendo disponibile una potenza di 70 mW in uscita dalla PEMFC (Bambagioni et al., 2010a).

RINGRAZIAMENTI

Le ricerche condotte presso l'Istituto di Chimica dei Composti Organometallici (ICCOM) del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) sono state oggetto di finanziamento da parte dell'Ente Cassa di Risparmio di Firenze nell'ambito del Progetto "Firenze Hydrolab" (progetto *motu proprio*).

RIASSUNTO

È stato dimostrato che PEMFCs alimentate con idrogeno, possono essere realizzate con una nuova classe di elettrocatalizzatori anodici contenenti piccole quantità di metalli nobili, come Pt o Pd, unitamente a metalli della prima serie di transizione. Le prestazioni delle celle realizzate sono inferiori alle celle PEMFC note nello stato dell'arte ma sono molto interessanti se si considera il basso carico di metallo nobile impiegato. Inoltre, è stato dimostrato che la produzione di chemicals e energia o chemicals e idrogeno può essere ottenuta mediante particolari elettrocatalizzatori che promuovono l'ossidazione parziale di risorse rinnovabili come etanolo, glicerolo o glicole etilenico, mediante due dispositivi elettrochimici: celle a combustibile ad alcol diretto (DAFC) e elettrolizzatori, entrambi operanti in ambiente basico. In questi dispositivi gli alcoli rinnovabili non sono degradati a CO₂ ma a prodotti di notevole interesse industriale, rendendo possibile la contemporanea produzione di energia e *chemicals* mediante celle a combustibile ad alcol diretto. Idrogeno e *chemicals* sono prodotti per elettrolisi di soluzioni acquose di alcoli rinnovabili.

ABSTRACT

We have found that PEMFCs fed with hydrogen, can be realized with a new class of anode electrocatalysts containing small amounts of noble metals such as Pt or Pd.

Moreover, we have shown that the production of chemicals and energy or chemicals and hydrogen can be obtained by partial oxidation of renewable resources such as ethanol, glycerol or ethylene glycol, by means of two electrochemical devices: direct alcohol fuel

cells (DAFC), and electrolyzers, both operating in basic environment. In either case, an aqueous solution of the fuel in the anode compartment is oxidized on a nanostructured electrocatalyst that is appropriately designed to promote selectively the partial oxidation of the fuel with high stability and fast kinetics. We have found that anode electrocatalysts based on nanosized Pd particles are able to accomplish this goal in alkaline environment in conjunction with cathode platinum free electrocatalysts. When the oxidation process is carried out in a direct alcohol fuel cell (DAFC), electrical energy is released, while the alcohol is selectively converted to the corresponding alkali metal carboxylate. In an electrolyzer, containing an anode electrocatalyst similar to that employable in a DAFC, the electrolyte may be either an anion exchange-membrane or a solution of an alkali metal hydroxide and the alcohol is converted to the corresponding alkali metal carboxylate, while hydrogen gas is produced at the cathode upon water reduction.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- ANTOLINI E. (2007): *Catalysts for direct ethanol fuel cells*, «Journal of Power Sources», 170, pp. 1-12.
- BAMBAGIONI V., BEVILACQUA M., BIANCHINI C., FILIPPI J., LAVACCHI A., MARCHIONNI A., VIZZA F., SHEN P.K. (2010a): *Self-Sustainable Production of Hydrogen, Chemicals, and Energy from Renewable Alcohols by Electrocatalysis*, «ChemSusChem», 3, pp. 851-855.
- BAMBAGIONI V., BEVILACQUA M., BIANCHINI C., FILIPPI J., MARCHIONNI A., VIZZA F., WANG, L. Q., SHEN, P. K. (2010b): *Ethylene Glycol Electrooxidation on Smooth and Nanostructured Pd Electrodes in Alkaline Media*, «Fuel Cells», 10, pp. 582-590.
- BAMBAGIONI V., BIANCHINI C., FILIPPI J., LAVACCHI A., OBERHAUSER W., MARCHIONNI A., MONETI S., VIZZA F., PSARO R., DAL SANTO V., GALLO A., RECCHIA S., SORDELLI L. (2011): *Single-site and nanosized Fe-Co electrocatalysts for oxygen reduction: Synthesis, characterization and catalytic performance*, «Journal of Power Sources», 196, pp. 2519-2529.
- BAMBAGIONI V., BIANCHINI C., FILIPPI J., OBERHAUSER W., MARCHIONNI A., VIZZA F., PSARO R., SORDELLI L., FORESTI M. L., INNOCENTI M. (2009): *Ethanol Oxidation on Electrocatalysts Obtained by Spontaneous Deposition of Palladium onto Nickel-Zinc Materials*, «ChemSusChem», 2, pp. 99-112.
- BARBARO P., BERT P., BIANCHINI C., GIAMBASTIANI G., TAMPUCCI A., VIZZA F. (2006a): *Catalysts for fuel cells electrodes based on platinum and its alloys, their preparation and use thereof, as well as fuel cells containing them*, Brevetto internazionale n. WO2006/005724 A
- BARBARO P., BERT P., BIANCHINI C., GIAMBASTIANI G., MONETI S., SCAFFIDI A., TAMPUCCI A., VIZZA F. (2006b): *Catalysts based on transition metals, their preparation and use and fuel cells containing them*, Brevetto internazionale n. WO 2006/063992 A2.
- BERT P., BIANCHINI C., CATANORCHI S., GIAMBASTIANI G., TAMPUCCI A., VIZZA F. (2005): *Membrane-Electrode assembly for fuel cell, the fuel cell and their manufacture and use and fuel cells incorporating them*, Brevetto internazionale n. PCT/EP 2005/051423, WO 2006/074829 A1
- BERT P., BIANCHINI C., GIAMBASTIANI G., MARCHIONNI A., TAMPUCCI A., VIZZA, F. (2008): *A process for the partial oxidation of alcohols in water by Direct Alcohol Fuel Cells*, Brevetto internazionale n. PCT/EP2008/055706, WO2008/138865 A1.

- BIANCHINI C., BAMBAGIONI V., FILIPPI J., MARCHIONNI A., VIZZA F., BERT P., TAMPUCCI A. (2009): *Selective oxidation of ethanol to acetic acid in highly efficient polymer electrolyte membrane-direct ethanol fuel cells*, «Electrochemistry Communications», 11, pp. 1077-1080.
- BIANCHINI C., SHEN P. K. (2009): *Palladium-Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation in Half Cells and in Direct Alcohol Fuel Cells*, «Chemical Reviews», 109, pp. 4183-4206.
- BISSOT T. C. (1987): *Process for electrolysis of silica-containing brine*, «US patent», 4,648,949, 1987.
- CUI G., SONG S., SHEN P. K., KOWAL A., BIANCHINI C. (2009): *First-Principles Considerations on Catalytic Activity of Pd toward Ethanol Oxidation*, «Journal of Physical Chemistry C», 113, pp. 15639-15642.
- LAMY C., LIMA A., LE RHUN V., DELIME F., COUTANCEAU C., LÉGER J.-M (2002): *Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC)*, «Journal of Power Sources», 105, pp. 283-296.
- OTSUKA K., INA T., YAMANAKA I. (2003): *The partial oxidation of methanol using a fuel cell reactor*, «Applied Catalysis A: General», 247, pp. 219-229.
- OTSUKA K., YAMANAKA I. (1988): *Partial Oxidation of Methanol Using a Fuel Cell System at Room Temperature*, «Chemistry Letters», 17, pp. 753-756.
- VIGIER F., ROUSSEAU S., COUTANCEAU C., LÉGER J.-M., LAMY C. (2006): *Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell*, «Topics in Catalysis», 40, pp. 111-121.
- WANG L., MENG H., SHEN P. K., BIANCHINI C., VIZZA F., WEI Z. (2011): *In situ FTIR spectroelectrochemical study on the mechanism of ethylene glycol electrocatalytic oxidation at a Pd electrode*, «Physical Chemistry Chemical Physics», 13, pp. 2667-2673.

