



**MISSION  
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

**POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA**

**PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per  
l'Energia**

## Sviluppo di catalizzatori e data-set delle caratteristiche chimico-fisiche

S. Siracusano, F. Giacobello, N. Briguglio,  
G. Monforte, M. Bottari, A. Aricò

## SVILUPPO DI CATALIZZATORI E DATA-SET DELLE CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE

S. Siracusano, F. Giacobello, G. Monforte, M. Bottari, A. Aricò (CNR-ITAIE)

Maggio 2022

### Report MISSION INNOVATION

Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Mission Innovation 2021-2024 - I annualità

Progetto: Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per l'Energia (Italian Energy Materials Acceleration Platform - IEMAP)

Work package: WP3: Materiali per elettrolizzatori

Linea di attività: LA3.4: Catalizzatori innovativi a basso contenuto di Critical Raw Materials (CRM) e/o CRM-free per le reazioni di evoluzione di ossigeno e di idrogeno in elettrolizzatori a membrana polimerica (PEM)

Responsabile del Progetto: Massimo Celino (ENEA)

Responsabile della LA: Stefania Siracusano (CNR-ITAIE)

## Indice

SOMMARIO .....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....	6
2.1 REAZIONE DI EVOLUZIONE OSSIGENO (OER) .....	6
2.1.1 CATALIZZATORI CRM .....	6
2.1.2 CATALIZZATORI CRM FREE .....	9
2.2 REAZIONE DI EVOLUZIONE DELL'IDROGENO (HER) .....	14
2.2.1 CATALIZZATORI CRM .....	14
2.2.2 CATALIZZATORI CRM FREE .....	15
3 RISCHI E MISURE DI MITIGAZIONE .....	16
4 CONCLUSIONI .....	17
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	18

## Sommario

Le attività descritte in questo report riguardano lo sviluppo di elettrocatalizzatori avanzati per elettrolizzatori di tipo PEM. Lo scopo è quello di migliorare la stabilità, ridurre il costo e aumentare le prestazioni dell'elettrolizzatore PEM.

Per la **reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER)** sono stati sviluppati catalizzatori a base di IrRuO<sub>x</sub>. Gli elettrocatalizzatori sono stati preparati attraverso una sintesi di complessazione con solfito. Questa procedura di sintesi ha permesso di raggiungere una dimensione dei cristalliti al di sotto dei 10 nm con un grado ridotto di sinterizzazione e con elevata area superficiale (165 m<sup>2</sup>/g). Sono stati sviluppati supporti a base di subossidi di titanio con una adeguata capacità di favorire la dispersione della fase attiva del metallo nobile e che possono essere utilizzati per ridurre il carico di metallo ed aumentare la sua attività catalitica. Parallelamente ai catalizzatori con ridotto carico di CRM, catalizzatori metallici a base di AgO<sub>x</sub> e Ag disperso su subossidi di Ti sono stati preparati come catalizzatori privi di CRM per OER. Sono state riportate differenti procedure di sintesi per lo sviluppo di tali catalizzatori CRM free e la loro caratterizzazione chimico-fisica mediante XRD e EDX.

Per la **reazione di evoluzione di idrogeno (HER)** sono stati sviluppati catalizzatori a base di Pt/C mediante reazione carbotermica con l'utilizzo di un carbone ad elevata area superficiale (850 m<sup>2</sup>/g). Anche in questo caso sono state fatte le caratterizzazioni chimico-fisiche e si è osservata una dimensione dei cristalli di Pt di circa 3 nm ed una buona dispersione di platino nel KB mediante immagine TEM. L'utilizzo di un supporto a base di carbone con una così elevata area superficiale consentirà di ridurre il carico di metallo nobile senza troppo interferire sulle prestazioni in cella. Lo studio di catodi privi di metalli nobili prevedeva lo sviluppo di catalizzatori a base di solfuri di Ferro. L'attività è stata svolta con una sintesi a stato solido tra FeS e un carbone ad alta area superficiale (KB).

## 1 Introduzione

Lo svantaggio principale dell'elettrolisi PEM è l'alto costo di capitale dovuto, gli elevati carichi di elettrocatalizzatori di metalli nobili, la membrana PFSA, i piatti bipolari in titanio ed i loro coating.

Un altro svantaggio che provoca un aumento della tensione (perdita di efficienza) è la lenta reazione di evoluzione dell'ossigeno. I catalizzatori più attivi e stabili per la reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER) negli elettrolizzatori PEM sono a base di ossidi di metalli nobili.  $\text{RuO}_2$  è l'elettrocatalizzatore più intrinsecamente attivo ma è soggetto a dissoluzione se non legato all'interno di una soluzione solida con ossidi stabili. L' $\text{IrO}_2$  è il catalizzatore più comunemente utilizzato per l'OER grazie alla sua stabilità a lungo termine rispetto al  $\text{RuO}_2$  puro. La stabilità di  $\text{RuO}_2$  può essere notevolmente migliorata legandola con  $\text{IrO}_2$  e la segregazione dell'iridio sulla superficie che è promossa da specifiche procedure di trattamenti termici del catalizzatore.

Per garantire un'ampia diffusione commerciale della tecnologia, i costi devono diminuire senza influire sulle prestazioni o sulla durata. Un ostacolo importante è la necessità di utilizzare i catalizzatori a base di metalli nobili sopra menzionati, quali Ir e Ru, ma anche il Pt che viene specificatamente utilizzato per la reazione di evoluzione di idrogeno (HER). All'interno di questa attività sono state previste due alternative pratiche: sostituire questi materiali con catalizzatori di metalli non nobili (CRM free) o ridurre il carico di metalli nobili a livelli sostenibili.

Lo scopo di questo primo anno è stato quello di sviluppare componenti di elettrolisi PEM caratterizzati da una significativa diminuzione del contenuto di metallo nobile e catalizzatori privi di metalli nobili. L'attività proseguirà con i test elettrochimici in cella singola per determinare l'attività catalitica dei differenti catalizzatori sviluppati e determinare la velocità del processo complessivo.

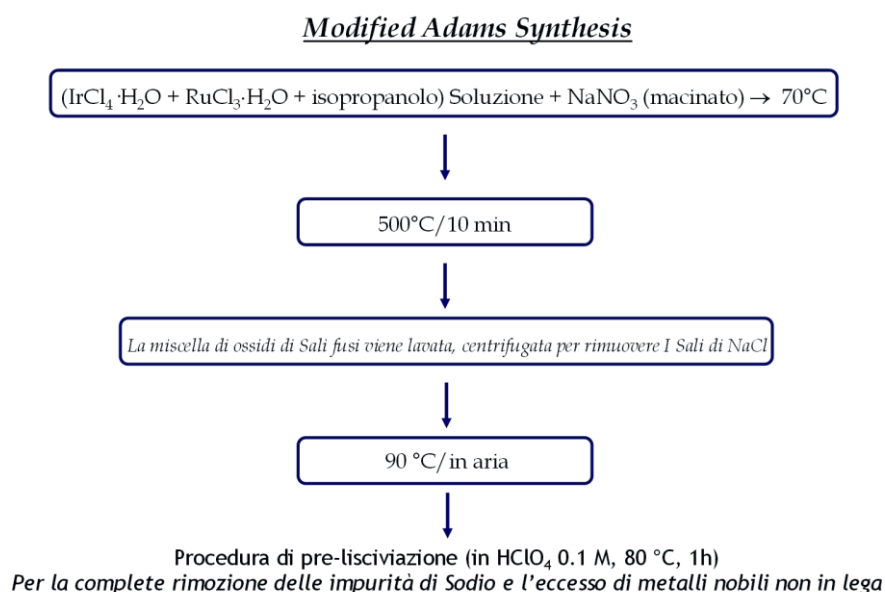
## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Reazione di evoluzione ossigeno (OER)

#### 2.1.1 Catalizzatori CRM

##### Sintesi

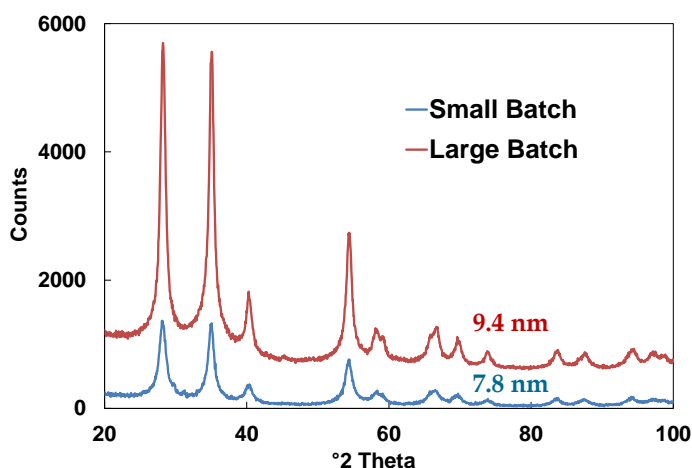
L' elettrocatalizzatore a base di IrRuO<sub>x</sub> è stato sintetizzato con il metodo sviluppato da Adams [1] utilizzando la procedura modificata da Marshall [2] illustrata in Figura 1. Il metodo Adams è stato ampiamente utilizzato per produrre polveri fini di ossidi di metalli nobili [3-5]; il processo si basa sull'ossidazione di precursori metallici in presenza di nitrato di sodio. Uno svantaggio associato a questa procedura è spesso il verificarsi di impurità di sodio che possono influenzare il comportamento elettrocatalitico. Per ovviare a queste problematiche, l'iridio-rutenio ossido preparato è stato sottoposto ad una procedura di pre-lisciviazione del catalizzatore. I precursori metallici (IrCl<sub>4</sub> · xH<sub>2</sub>O o RuCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O, StremChemicals) sono stati aggiunti all'isopropanolo per ottenere una concentrazione totale di metallo di 0,08 M. Questa soluzione è stata posta sotto agitazione a temperatura ambiente per 1 ora per garantire la completa dissoluzione dei precursori, seguita dall'aggiunta di NaNO<sub>3</sub>, precedentemente macinato nel mulino planetario. La sospensione è stata riscaldata a 90°C in aria fino a completa essiccazione. Il sale recuperato è stato quindi posto in muffola a 500°C per 10 min. L'ossido di sale fuso ottenuto è stato lavato con acqua distillata per eliminare l'eccesso di NaCl rimanente a 80 °C per 3 ore, posto in centrifuga per separare il soluto dalla soluzione. Recuperato, il precipitato è stato essiccato in stufa a 80°C per tutta la notte. Per rimuovere completamente le impurità di sodio, è stata adottata una procedura di pre-lisciviazione in soluzione di HClO<sub>4</sub> (0,1 M) a 80°C per 1 h, quindi lavato con acqua a 50°C, centrifugato ed essiccato nuovamente. Le polveri risultanti sono state caratterizzate mediante XRD, TEM, SEM-EDX e XPS. Queste analisi hanno permesso di ottenere informazioni sulla struttura cristallografica, la morfologia, la composizione sia di bulk che degli strati superficiali più esterni per le polveri sintetizzate in "small batch" (3 g) e "Large batch" (18 g). La procedura di sintesi è stata infatti riprodotta prima in piccole quantità e poi verificata e caratterizzata anche su produzioni più elevate. In Figura 1 è riportata la schematizzazione della sintesi dell'IrRuO<sub>x</sub>.



**Figura 1. Procedura sintesi elettrocatalizzatore per l'evoluzione di ossigeno a base di IrRuO<sub>x</sub>**

*Caratterizzazione chimico-fisica*

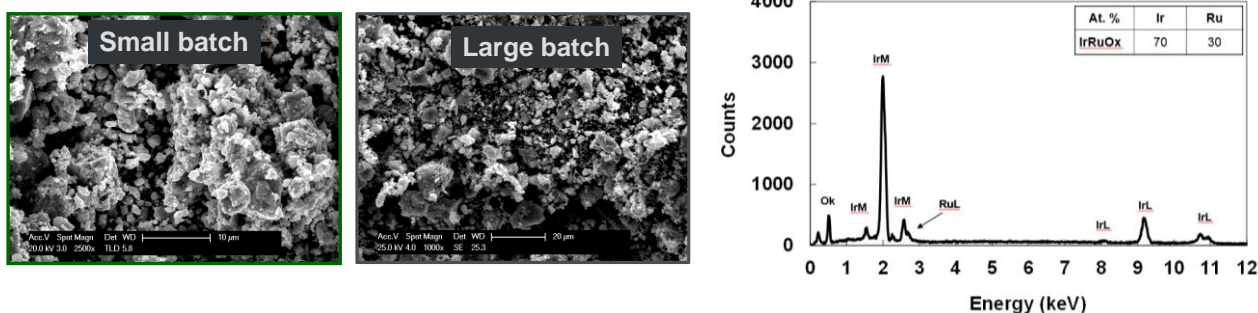
L'analisi XRD è stata eseguita sulle polveri di catalizzatore ottenute mediante un diffrattometro Philips X-Pert dotato di un CuK come sorgente di radiazione. Questo diffrattometro lavora a 40 kV e 20 mA, con una velocità di scansione pari a  $0.5 \text{ } 2\theta \cdot \text{min}^{-1}$  e una risoluzione angolare di  $0,005^\circ \text{ } 2\theta$ . I modelli di diffrazione sono stati adattati al Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). La raffinatezza di Rietveld è stata utilizzata per ridurre l'errore nella valutazione della posizione del picco di riflessione. La Figura 2 mostra il confronto della polvere di IrRuO<sub>x</sub> preparato in "small batch" e "Large batch". I picchi di diffrazione in entrambe le polveri sono stati assegnati a una fase IrO<sub>2</sub> cristallina a struttura tetragonale. La dimensione media dei cristalliti, stimata dall'allargamento dei picchi principali dall'equazione di Debye-Scherrer, risulta rispettivamente di 7.8 e 9.4 nm per lo "small batch" ed il "Large batch".



**Figura 2. XRD per i campioni sintetizzati in "small batch" e "Large batch"**

L'analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) con raggi X a dispersione di energia (EDX) è stata eseguita da un microscopio FEI XL30 SFEG. Lo strumento è stato utilizzato a 25 kV ed è stata utilizzata la sonda EDX per determinare la composizione elementare dei campioni.

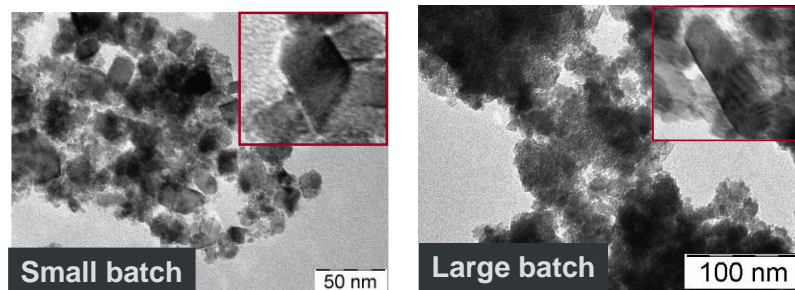
Nella Figura 3 sono riportate le immagini SEM degli elettrocatalizzatori anodici preparati in batch piccoli e grandi. Una morfologia simile è stata osservata per entrambe le polveri. La composizione elementare nel bulk degli elettrocatalizzatori anodici a base di IrRuO<sub>x</sub> è stata determinata mediante l'analisi EDX e risulta essere 70:30. Non si sono osservate impurità in entrambi i campioni.



**Figura 3. SEM per i campioni sintetizzati in "small batch" e "Large batch"**

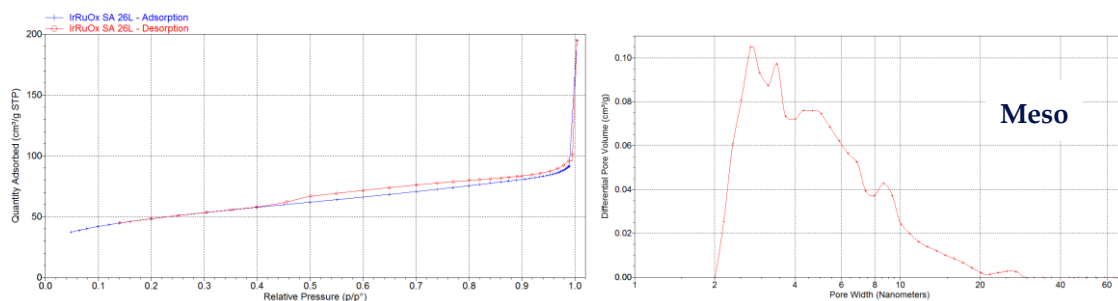
La morfologia dei catalizzatori a base di Ir<sub>0.7</sub>Ru<sub>0.3</sub>O<sub>x</sub> è stata studiata mediante microscopia elettronica a trasmissione (TEM) utilizzando uno strumento Philips CM12. I campioni sono stati preparati mediante

dispersione ultrasonica dell'elettrodo in alcol isopropilico e successivamente depositando una goccia della sospensione su una griglia di rame rivestita di un film in carbone. L'analisi è stata eseguita con un microscopio FEI CM12. La Figura 4 mostra le immagini TEM dell'anodo preparato in batch piccoli e grandi. Diverse particelle mostrano una forma rettangolare e una frazione significativa di queste particelle è sfaccettata rispetto a quella rotonda (sferica). L'ingrandimento mostra il reticolo cristallino delle particelle primarie.



**Figura 4. TEM per i campioni sintetizzati in “small batch” e “Large batch”**

La superficie specifica, il volume dei pori e la distribuzione delle dimensioni dei pori sono stati calcolati utilizzando l'analizzatore BET. L'area superficiale del catalizzatore a base di IrRuO<sub>x</sub> risulta essere di 165 m<sup>2</sup>/g (Figura 5).



**Figura 5. BET per il campione sintetizzato in “Large batch”**

La composizione chimica superficiale dei catalizzatori è stata studiata mediante XPS utilizzando uno spettrometro di elettronica fisica (PHI) 5800-01. È stata utilizzata una sorgente di raggi X Al K $\alpha$  monocromatica con una potenza di 300 W. Sono stati ottenuti spettri con un'energia di passaggio di 58.7 eV per l'analisi elementare (composizione) e 1.75 eV per la determinazione delle specie chimiche. La pressione nella camera di analisi dello spettrometro era  $1 \times 10^{-9}$  Torr durante le misurazioni. Gli spettri sono stati registrati a un angolo di decollo fotoelettronico di 45° rispetto alla superficie del campione. La porzione più rilevante dello spettro del rilievo XP è mostrata in Figura 6 dove sono mostrate le principali linee di fotoelettroni di Ir e Ru. Il rapporto atomico di superficie tra Ir e Ru era di circa 3.9 come determinato dall'analisi di Ir 4f e Ru 3p<sub>3/2</sub>. L'elevato rapporto Ir/Ru indica una certa segregazione di Ir sulla superficie. Dopo una procedura di sputtering, (rimozione di uno strato superficiale con un bombardamento di ioni argon) il rapporto Ir/Ru ottenuto da XPS è sceso a 2.3 che è simile alla composizione nominale (Ir:Ru 70:30). Da questa analisi risulta come la struttura sia in “core shell” con un arricchimento in superficie dell'Ir e all'interno invece il Ru, rendendo questo catalizzatore possibilmente più stabile.



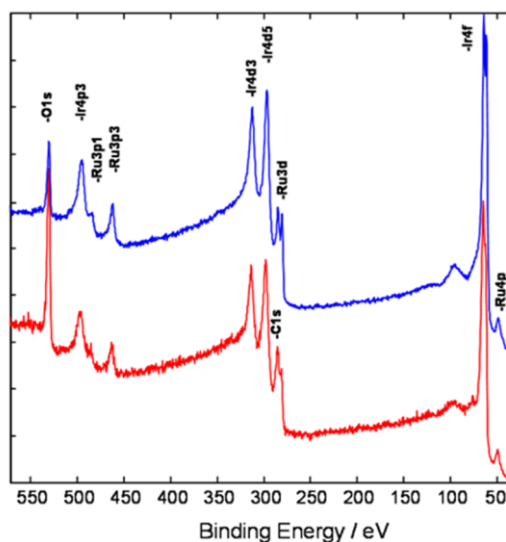


Figura 6. Spettro XPS del catalizzatore IrRuO<sub>x</sub> tal quale (rosso) e dopo sputtering (blu)

Per quanto riguarda la composizione derivata dall'XPS, è importante ricordare che l'analisi in profondità di questa tecnica è di circa 3 nm; quindi, i risultati dell'XPS trattano la composizione media di diversi strati più esterni; tuttavia, i risultati sono in accordo con quelli ottenuti dalla microscopia elettronica.

### 2.1.2 Catalizzatori CRM free

#### Sintesi a stato solido e caratterizzazione

Un catalizzatore a base di argento metallico disperso su subossidi di titanio è stato sintetizzato per mezzo di una sintesi a stato solido, partendo da AgNO<sub>3</sub> (Carlo Erba) e da una polvere di subossidi di titanio (Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>). Quest'ultima è stata preparata partendo da cloruro di titanio (IV) commerciale (TiCl<sub>4</sub>, Aldrich) per complessazione degli ioni di Ti e successiva decomposizione del complesso con formazione di un ossido amorfo. Una riduzione dell'ossido amorfo ad elevata temperatura (T = 1050 °C) è stata effettuata utilizzando idrogeno diluito. In Figura 7 è riportata la schematizzazione della sintesi dei subossidi di titanio.

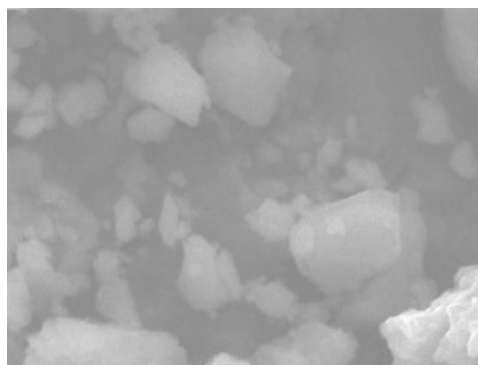
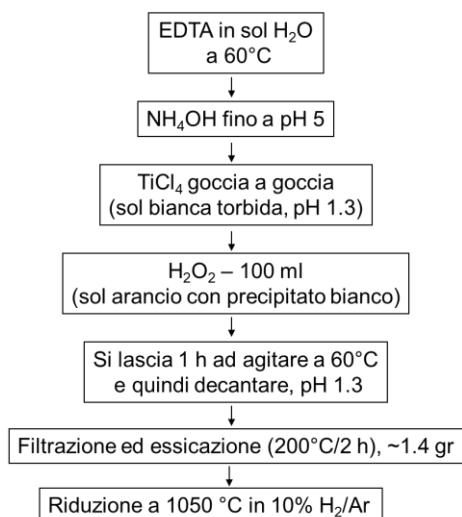
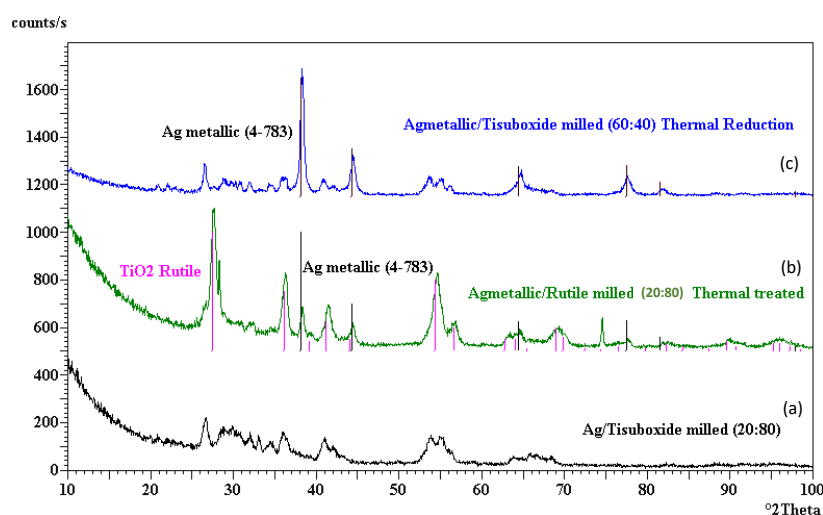


Figura 7. Procedura sintesi subossidi di titanio

Una volta ottenuto il Tisubossido questo è stato miscelato meccanicamente in un mortaio di porcellana in rapporto molare 1:4 con  $\text{AgNO}_3$  e sono stati macinati in un mulino planetario per 12h/300 rpm allo scopo di ottenere  $\text{Ag}/\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  (Figura 8a). Questo catalizzatore è stato sottoposto a trattamento termico ( $500\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$ ) per favorire la formazione di un composto solido e migliorare la stabilità dell'argento legandolo con i subossidi di titanio (Figura 8b). I precursori ( $\text{AgNO}_3$  e  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ), inoltre, sono stati miscelati meccanicamente in rapporto molare 3:2 in un mortaio di porcellana, macinati in un mulino per 12 h/ 300 rpm e ridotti a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  con una miscela di  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (Figura 8c).



**Figure 8. Confronti XRD di Ag/Ti-subossido (a), Ag metallico/Rutile (b), Ag metallico/Ti-subossido dopo riduzione termica (c).**

#### *Sintesi Adams e caratterizzazione – Ag metallico*

L'elettrocatalizzatore a base di argento metallico è stato sintetizzato mediante il metodo di fusione di Adams. Il precursore a base di metallo, acetato di argento ( $\text{AgCH}_3\text{COO}$ ), è stato aggiunto ad una miscela di isopropanolo e acqua fino ad ottenere una soluzione con una concentrazione totale di metallo pari a 0.08M. Questa soluzione è stata agitata magneticamente a temperatura ambiente per 1 h al fine di garantire la completa dissoluzione del precursore, seguita dall'aggiunta di  $\text{NaNO}_3$ , precedentemente macinato. La sospensione è stata riscaldata a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  in aria fino a completa essiccazione. Il composto ottenuto è stato quindi posto in stufa a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  per 30 min. In seguito è stato lavato con acqua distillata per rimuovere i sali di  $\text{NaCl}$  rimanenti, filtrato ed essiccato in muffola a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  per tutta la notte. Nella polvere ottenuta è stato possibile notare la presenza di argento metallico come mostrano le Figure 9a e 10.

I reagenti (Ag metallico e I subossidi di titanio) sono stati miscelati meccanicamente in rapporto molare 3:2 in un mortaio di porcellana, macinati in un mulino per 12 h/ 300 rpm al fine di ottenere Ag metallico /Ti - subossido (Figura 8c).

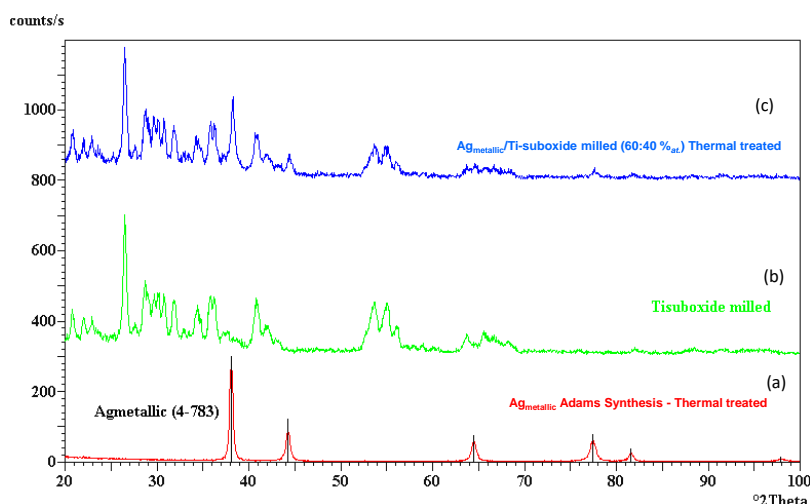


Figure 9. Confronti XRD di Ag metallico ottenuto mediante la sintesi di Adams – trattato termicamente(a), subossidi di titanio macinati (b), Ag metallico/Ti-subossido macinati (60:40 %at.) dopo riduzione termica (c).

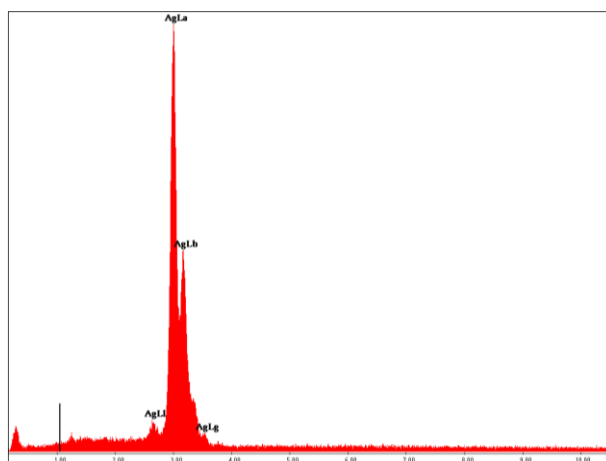


Figura 10. Analisi EDX dell'Ag metallico sintetizzato con il metodo di Adams

### Sintesi Adams e caratterizzazione – Ag ossido

L'ossido di Argento è stato anch' esso sintetizzato mediante il metodo di fusione di Adams modificato da Marshall, variando il pH di lavoro. Il metallo precursore ( $\text{AgCH}_3\text{COO}$ ) è stato aggiunto a isopropanolo e acqua per ottenere una soluzione con una concentrazione totale di metallo uguale a 0.08 M. Questa soluzione è stata agitata magneticamente a temperatura ambiente per 1h al fine di garantirne la completa dissoluzione. In seguito è stato aggiunto NaOH fino a  $\text{pH} = 8$ . A questo valore di pH è stato ottenuto ossido d'argento come precipitato, il quale è stato centrifugato e lavato con acqua distillata per rimuovere i rimanenti sali. Il solido è stato essiccato in stufa a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  per tutta la notte. In Figura 11a è riportato il diffrattogramma. Successivamente, i reagenti (ossido di argento e subossidi di titanio) sono stati miscelati meccanicamente in rapporto molare 3:2 in un mortaio di porcellana, macinati in un mulino per 12 h/ 300 rpm al fine di ottenere  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ti}$  – subossido (Figura 11c). Lo spettro EDX, riportato in Figura 12, indica chiaramente la presenza di un ossido di argento.

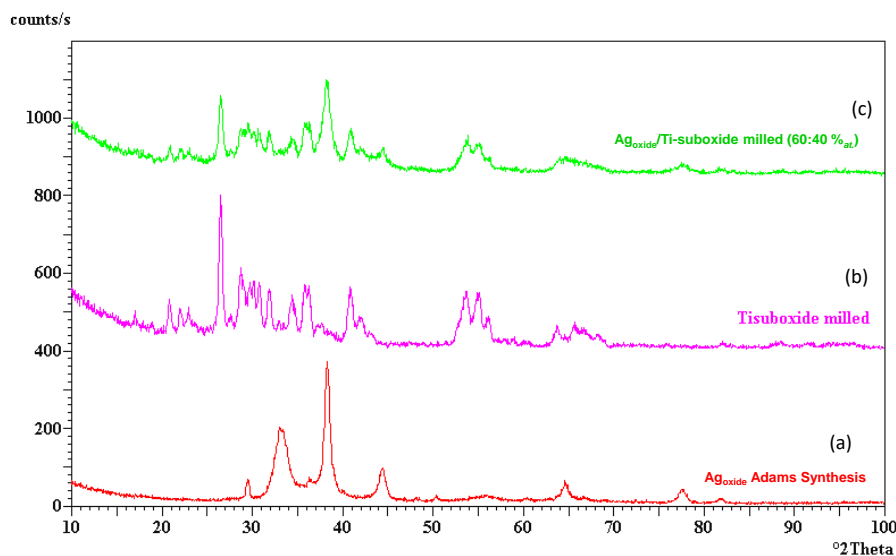


Figure 11. Confronti XRD di Ag<sub>2</sub>O ottenuto mediante sintesi di Adams (a), subossidi di titanio macinati (b), Ag<sub>2</sub>O/Ti-subossido macinati (60:40 %at.) (c)

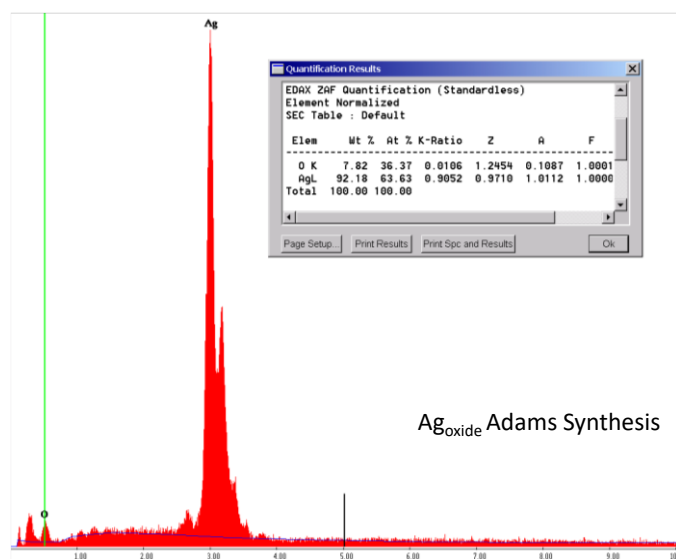


Figure 12. Analisi EDX di Ag<sub>2</sub>O ottenuto mediante sintesi di Adams

Dopo aver valutato le caratteristiche degli elettrocatalizzatori a base di Ag/Ti subossido in rapporto molare 60:40, ne sono state studiate anche le proprietà in rapporto molare 20:80 e 30 :70 a differenti condizioni di trattamento termico. I precursori (AgNO<sub>3</sub> e Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>) sono stati miscelati meccanicamente in rapporto molare 20:80 in un mortaio di porcellana, macinati in un mulino per 12 h/ 300 rpm e trattati termicamente a 300 °C in He per 90 minuti (Figura 13b).

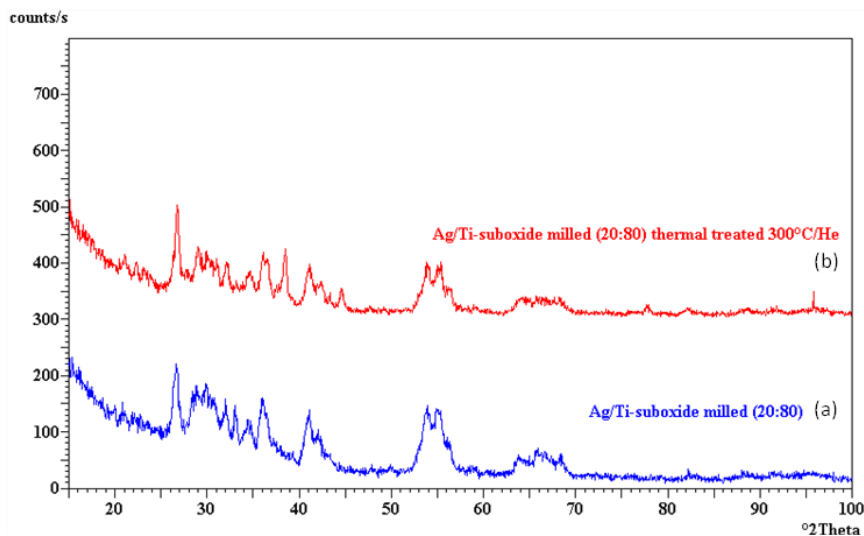


Figure 13. Confronti XRD di Ag/Ti-subossido macinato (a), Ag/Ti-subossido dopo trattamento termico miscelato in rapporto molare 20:80 (b)

I precursori (argento nitrato e subossidi di titanio) sono stati miscelati meccanicamente in rapporto molare 30:70 in un mortaio di porcellana e macinati in un mulino per 12 h/ 300 rpm (Figura 14a). Successivamente, sono stati trattati termicamente a 300 °C in He per 90 min (Figura 14b), in aria per 90 min (Figura 14c) e ridotti a 300 °C in H<sub>2</sub> 50% /He 50% per 90 min (Figura 14d). Un altro approccio è stato quello di utilizzare un flusso di gas di ammoniaca sui subossidi di titanio a 650°C per 60 min (velocità di rampa 5 °C/min un He). Il prodotto ottenuto, Ti-subossido-N è stato miscelato meccanicamente con AgNO<sub>3</sub> nel rapporto molare 30:70 in un mortaio di porcellana e macinato in un mulino planetario per 12h/300 rpm e trattato termicamente a 300 °C in He per 90 min (Figura 14e).

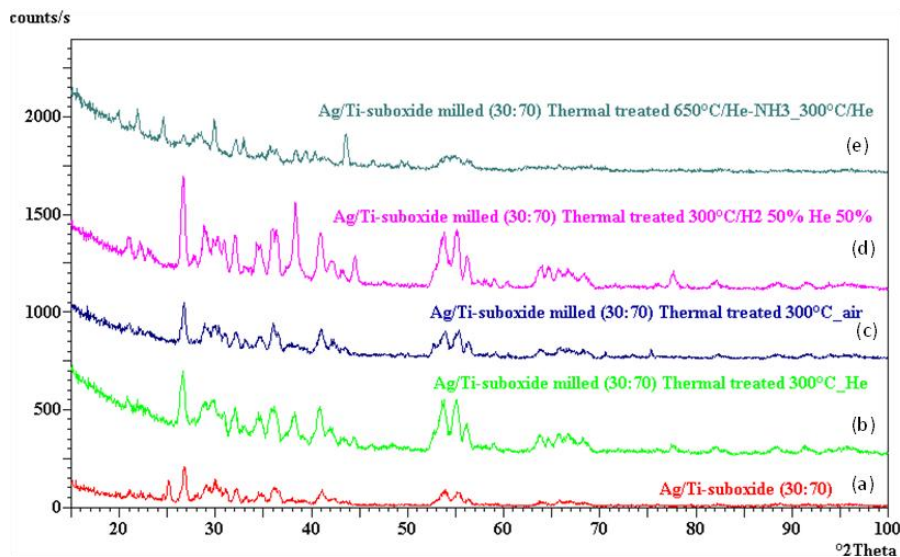


Figure 14. Confronti XRD di Ag/Ti-subossido (30:70) (a), Ag/Ti-subossido dopo trattamento termico in He (b), Ag/Ti-subossido dopo trattamento termico in aria (c), Ag/Ti-subossido dopo trattamento termico in H<sub>2</sub>/He (d), Ag/Ti-subossido-N dopo trattamento termico in He e NH<sub>3</sub> prima.

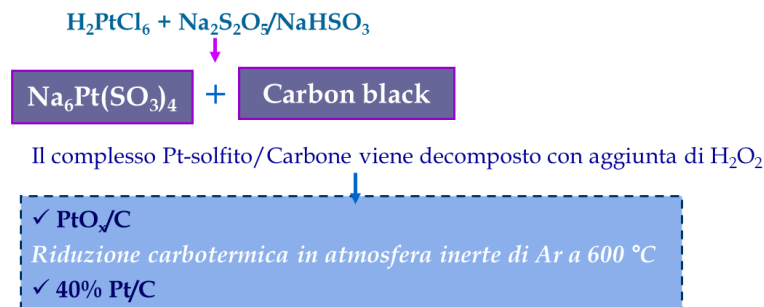
L'introduzione di azoto nello strato superficiale del titanio è utile per aumentare la durata e accelerare il trasferimento di carica in seguito a una reazione elettrochimica. La formazione di ossinitruro di titanio (TiON) può contribuire alla formazione di siti attivi più accessibili per la reazione di evoluzione dell'ossigeno.

## 2.2 Reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER)

### 2.2.1 Catalizzatori CRM

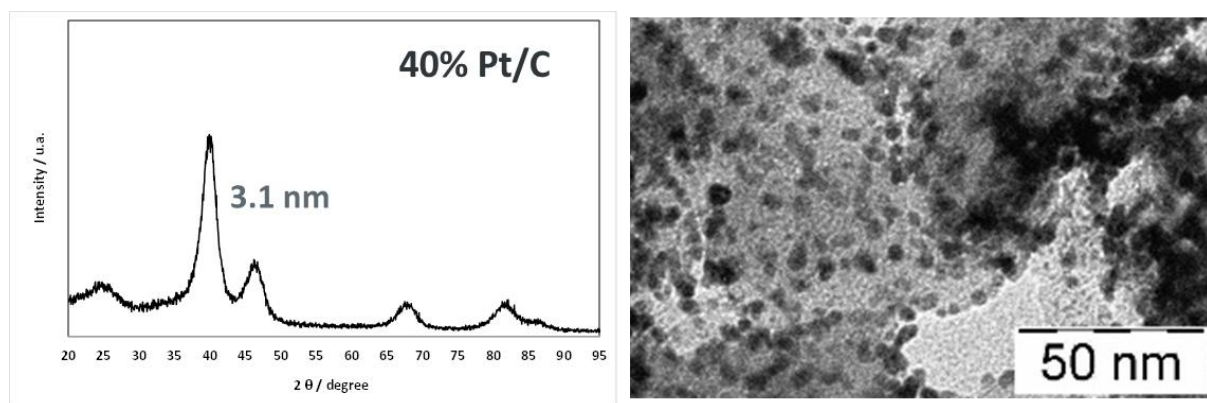
#### Sintesi e caratterizzazione

Pt/Ketjenblack (Pt/KB) al 40 %wt è stato sintetizzato attraverso la procedura di complessazione col solfito [6, 7]. A questo scopo, l'acido esacloroplatinico è stato utilizzato per preparare il precursore  $\text{Na}_6\text{Pt}(\text{SO}_3)_4$ . L'acido è stato sciolto in acqua distillata e il pH della soluzione è stato regolato a 7 aggiungendo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Sigma Aldrich). Successivamente,  $\text{NaHSO}_3$  (Sigma Aldrich) è stato aggiunto alla soluzione per ottenere un precipitato bianco di  $\text{Na}_6\text{Pt}(\text{SO}_3)_4$ , che è stato filtrato, lavato abbondantemente con acqua distillata calda (50 °C) ed essiccato in stufa a 80 °C. Ketjenblack EC carbon black (area BET 850  $\text{m}^2/\text{g}$ ) è stato versato in acqua distillata e agitato in un bagno d'acqua ad ultrasuoni a circa 80 °C per formare una sospensione. Successivamente è stata aggiunta una quantità appropriata di  $\text{Na}_6\text{Pt}(\text{SO}_3)_4$  al carbone. Il complesso di solfito di Pt è stato decomposto aggiungendo goccia a goccia una soluzione di  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 40% (Carlo Erba) a una temperatura di 80 °C, che ha provocato una vigorosa evoluzione del gas. In questo modo è stato ottenuto un  $\text{PtOx}/\text{KB}$  colloidale. Il platino metallico è stato infine ottenuto supportato su carbonio (40% in peso Pt/KB) mediante riduzione carbotermica in atmosfera inerte (Ar) a 600 °C (Figura 15).



**Figura 15. Procedura di sintesi dell'elettrocatalizzatore per l'evoluzione di idrogeno a base di Pt/C**

La Figura 16 mostra le immagini XRD e TEM dell'elettrocatalizzatore catodico al 40% Pt/C. I picchi di diffrazione per la polvere sono stati assegnati a una fase cristallina di Pt avente una struttura cubica e a una struttura cristallografica esagonale dovuta al supporto di carbonio.



**Figura 16. Immagini XRD (JCPDS n. 40802) e TEM dell'elettrocatalizzatore catodico preparato al 40% Pt/C**

La dimensione media dei cristalliti, stimata dall'allargamento dei picchi principali dall'equazione di Debye-Scherrer, risulta essere 3.1 nm per il 40% di Pt/C. Una buona dispersione di platino è stata osservata in KB mediante immagine TEM, come riportato in Figura 16.

### 2.2.2 Catalizzatori CRM free

#### Sintesi e caratterizzazione

Il FeS/KB è stato sintetizzato mediante sintesi a stato solido. il FeS (Alfa Aesar) ed il KB sono stati miscelati meccanicamente in rapporto molare 70:30 in un mortaio di porcellana e macinati in un mulino per 12 h/ 300 rpm (Figura 17).

La dimensione media dei cristalliti, stimata dall'allargamento dei picchi principali dall'equazione di Debye-Scherrer, risulta essere 35 nm per il FeS (JCPDS n. 896928).

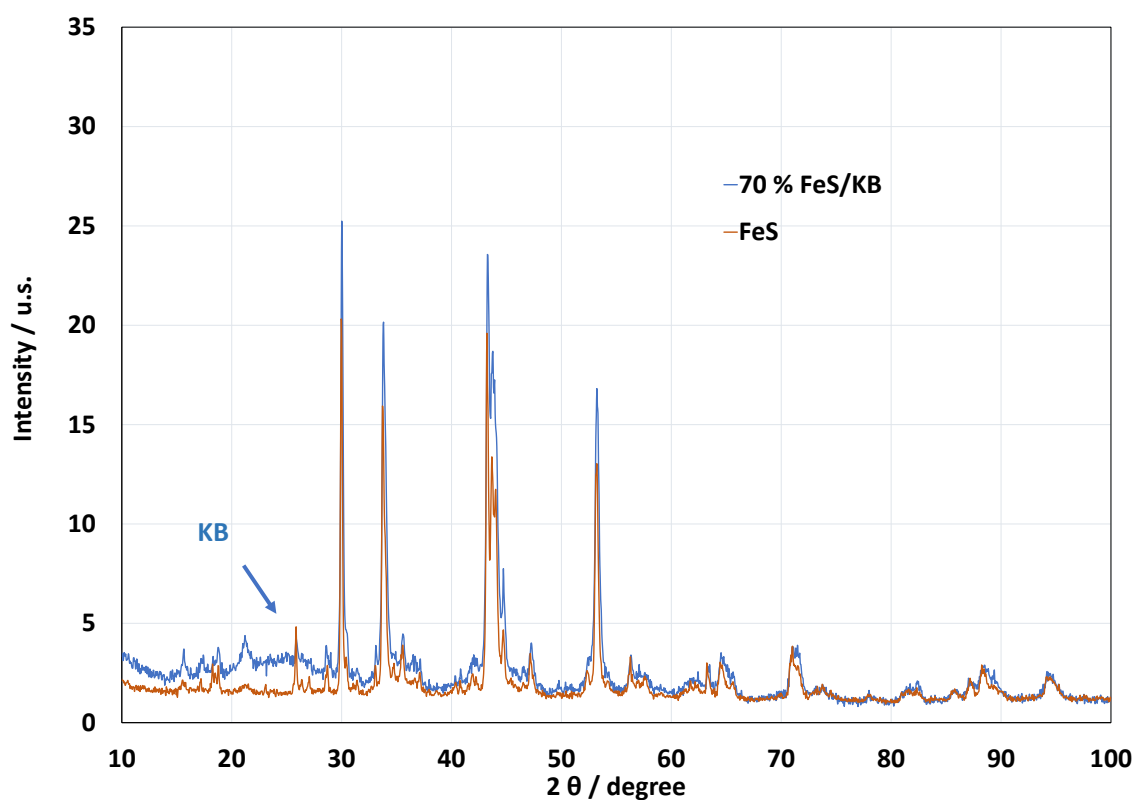


Figure 17. Confronti XRD elettrocatalizzatore catodico a base di metallo non nobile: FeS e FeS/KB (30:70)

### 3 Rischi e misure di mitigazione

La riduzione dei CRM e l'uso di non-CRM presuppongono rischi che possono verificarsi con probabilità e impatti elevati e possono influenzare le prestazioni, la bassa efficienza e la stabilità degli elettrocatalizzatori. Per quanto riguarda il controllo del rischio, si sta lavorando mediante un processo di identificazione e mitigazione del rischio (compresa l'analisi qualitativa e quantitativa). Il processo include un piano di risposte per sviluppare opzioni e azioni, consentendo di ridurre le minacce e aumentare le opportunità. Si lavora sulla gestione del rischio per migliorare l'efficienza dell'approccio al rischio durante tutto l'avanzamento delle attività e per ottimizzare continuamente le risposte ai rischi.

Per lo sviluppo dei catalizzatori, la probabilità di rischio, così come l'impatto risultano alti. I rischi più rilevanti sono: cattive prestazioni, bassa efficienza e stabilità degli elettrocatalizzatori. Per i catalizzatori CRM il rischio maggiore può essere dovuto alle basse prestazioni in durata dovendo ridurre massivamente i carichi, questi potrebbero non essere efficaci nel lungo termine; mentre invece per i catalizzatori non CRM i rischi maggiori sono dovuti alle basse prestazioni non ancora paragonabili a quelle dei metalli nobili. I migliori elettrocatalizzatori saranno selezionati considerando come priorità l'integrazione e i risultati in singole celle. Ciò consentirà di rilevare qualsiasi problema e l'ulteriore miglioramento richiesto.

I catalizzatori sintetizzati in questo primo anno di attività verranno studiati in termini di inchiostri con lo ionomero e quindi in cella singola mediante caratterizzazione elettrochimica.



## 4 Conclusioni

L' elettrolisi dell'acqua con membrana ad elettrolitica polimerico (PEM) è un processo che utilizza tipicamente carichi significativamente elevati di catalizzatori di metalli nobili di iridio e platino per garantire elevati livelli di prestazioni e durata. Tuttavia, è desiderabile ridurre il contenuto di metallo nobile per diminuire i costi di capitale di questi dispositivi. Lo studio di questo primo anno di attività ha riguardato lo sviluppo di materiali sia per la reazione di evoluzione di ossigeno (step determinante per l'intero processo) che per la reazione di evoluzione di idrogeno. Sono stati considerati sia catalizzatori CRM che CRM free. Nello specifico, questa attività ha riguardato lo sviluppo di catalizzatori a base di metalli nobili per la OER a base di IrRuOx. Dopo un'analisi superficiale XPS si è potuto osservare una struttura "core-shell" con l'Ir in superficie ed il Ru all'interno, questa composizione dovrebbe rendere il catalizzatore più stabile nel tempo. Per quanto riguarda invece i catalizzatori a base di metallo nobile per la HER è stato sviluppato un 40% Pt/C, questo è risultato essere ben disperso sul carbone. Questi catalizzatori avanzati verranno studiati in cella singola riducendo drasticamente i carichi, passando da 2-3 mg/cm<sup>2</sup> dello stato dell'arte a 0.6 mg/cm<sup>2</sup> per applicazioni in elettrolisi PEM, mantenendo comunque una buona stabilità.

Questa attività ha riguardato anche lo sviluppo di catalizzatori a base di metalli non nobili per la OER e la HER. Sono state studiate differenti sintesi per l'anodo a base di Ag/Ti subossido con differenti trattamenti termici e composizioni. Anche un 70% FeS/KB è stato prodotto per il catodo. Questi catalizzatori saranno parallelamente testati in cella singola e confrontati i risultati con quelli contenenti metalli nobili e valutati in termini di attività, prestazioni e durate.

## 5 Riferimenti bibliografici

- [1] R. Adams, R.L. Shriner, Platinum oxide as a catalyst in the reduction of organic compounds. III. Preparation and properties of the oxide of platinum obtained by the fusion of chloroplatinic acid with sodium nitrate. *J. Am. Chem. Soc.* 45 (1923) 2171–2179.
- [2] A. Marshall, B. Børresen, G. Hagenm, M. Tsykin, R. Tunold, Preparation and characterisation of nanocrystalline  $\text{Ir}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$  electrocatalytic powders. *Mater. Chem. Phys.* 94 (2005) 226–232.
- [3] E. Rasten, G. Hagen, R. Tunold. Proceedings energy and electrochemical processes for a cleaner environment, Electrochemical Society, Pennington, 1991, p. 151.
- [4] R. Hutchings, K. Muller, S. Stucki, A structural investigation of stabilized oxygen evolution catalysts. *J. Mater. Sci.* 19 (1984) 3987–3994
- [5] S. Song, H. Zhang, X. Ma, Z. Shao, R.T. Baker, B. Yi, Electrochemical investigation of electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in PEM water electrolyzers. *Int. J. Hydrogen Energy* 33(2008) 4955–4961
- [6] N. Giordano, E. Passalacqua, L. Pino, A.S. Aricò, V. Antonucci, M. Vivaldi, K. Kinoshita, Analysis of platinum particle size and oxygen reduction in phosphoric acid. *Electrochim. Acta* 36 (1991) 1979.
- [7] A.S. Aricò, V. Baglio, A. Di Blasi, E. Modica, P.L. Antonucci, V. Antonucci, Analysis of the high-temperature methanol oxidation behaviour at carbon-supported Pt–Ru catalysts. *J. Electroanal. Chem.* 557 (2003) 167.